

Trennung von Tellur und Jod in verschiedenen Oxydationsstufen an Harzredoxiten

VON RUDOLF MÜNZE

Mit 7 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird über eine kontinuierliche Abtrennung von Jod in verschiedenen Oxydationsstufen aus einer Tellur-127-Matrix durch Ionenaustausch berichtet. Tellurit kann an Zinnformen des KPS-200-Harzes fixiert werden, während Jod im Eluat erscheint. Der Vorlauf enthält das kurzlebige Kernisomere des Tellur-127.

Die Trennung des Systems Tellur—Jod in verschiedenen Oxydationsstufen hat praktisches Interesse für die Produktion des kurzlebigen Jodisotops-132 mit 2,4 Stunden Halbwertszeit.

Wir versuchten, Tellur an bestimmten Ionenaustauschern so zu fixieren, daß gleichzeitig vorhandenes Jod im Eluat erscheint. Über das Verhalten von Tellur an Anioniten in verschiedenen p_H -Bereichen bestehen widersprechende Aussagen. Systematische Versuche, Tellur an Kationite zu adsorbieren, wurden noch nicht bekannt.

KRAUSS und NELSON¹⁾ beschreiben die Bindung von Tellur an Anionite in salzsaurer Lösung, während SUSIC²⁾ dieses Verhalten nicht bestätigen konnte. Nach seinen Untersuchungen tritt im Gegenteil starke Adsorption im alkalischen Milieu auf.

Ein Ionenaustausch von Tellur(IV)ionen verschiedenen Hydrationsgrades im sauren Bereich ist denkbar, da das amphotere Tellurdioxyd bei p_H -Werten unter 5,5 zum Teil kationisch in Lösung geht. Es treten mit wachsender Säurestärke Polyoxykationen mit abnehmendem Kondensationsgrad auf, bis schließlich Salze mono- bzw. dimerer Oxykationen ausfallen. Das gebildete Jod tritt entweder elementar oder anionisch als Jodid, Hypojodit, Jodat und evtl. als Perjodat auf, so daß von vornherein Kationenaustauscher mit VAN DER WAALSsche Bindung des Tochterproduktes zu bevorzugen sind.

¹⁾ K. A. KRAUSS u. F. NELSON, Annual Review of Nuclear Science **7**, 31 (1957).

²⁾ BORIS KIDRICH **7**, Nr. 123, S. 39; M. V. SUSIC; Bull. Inst. Nucl. Sciences.

Verhalten saurer Tellur(IV)-Lösungen

Um die Möglichkeit eines direkten Eintausches kationischer Formen des Te(IV) in Ionenaustauscher zu prüfen, wurden einige Filterversuche unternommen. Als Austauscher wurde ein stark vernetztes Harz (KPS-200) des VEB Farbenfabrik Wolfen gewählt, da bei dem beabsichtigten Verwendungszweck von vornherein nur maximal strahlenbeständige Typen in Frage kommen.

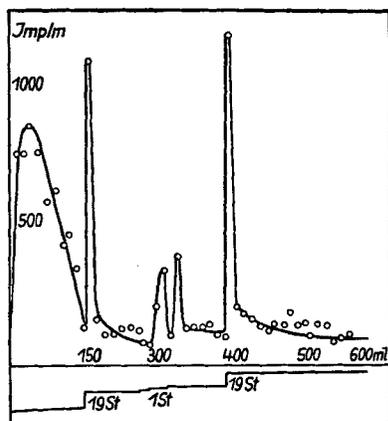
1 g des Austauschers in der Ammoniumform mit Korngrößen zwischen 0,1 und 0,3 mm wurden in 10 ml 0,004 m Ammoniumtelluritlösung verschiedener Acidität gegeben und bestimmte Zeiten verrührt. Zur Bestimmung der eingetauschten Mengen wurde die Telluritlösung vorher mit Tellur 127 indiziert. Durch Entnahme eines Aliquots nach bestimmten Zeiten und Eindampfen der Proben in Glasschälchen konnte durch Aktivitätsmessung die Konzentrationsänderung in der wäßrigen Phase verfolgt werden.

Die nachfolgende Tabelle zeigt einige charakteristische Ergebnisse dieser Versuche:

Tabelle 1

Nr.	p _H	Lösung ohne Harz Imp/m. ml	nach Harz- zugabe Imp/m. ml	nach 30 Min. Imp/m. ml	nach 60 Min. Imp/m. ml	nach 1260 Min. Imp/m. ml
1	0,3	20840	—	17700	20020	—
2	4,0	9520	1370	1260	1200	1350
3	5,0	14960	1740	1990	1650	1210
4	6,0	11430	1120	1130	1060	1220

Die weitere Zugabe von Tellurit zeigte, daß die Austauscher bei dieser Konzentration bereits gesättigt sind, so daß Austauschkapazitäten von etwa 0,07 mg Äquivalent/g Harz auftreten, falls orientierend mit zweiwertigen Kationen gerechnet wird. Der etwa 50fach kleinere Wert gegenüber normalen Kationen an KPS-200, sowie die geringe p_H-Abhängigkeit in der unmittelbaren Umgebung des isoelektrischen Punktes für Tellurdioxyd zeigt, daß kein echter Ionenaustausch, sondern physikalische Adsorption der Polyionen an der Austauscheroberfläche eintritt. Analoge Ergebnisse erhält man mit der Wasserstoffform des Austauschers.

Abb. 1. Elution von Te IV mit H₂O

Die Beladung des Harzes mit einer Telluritlösung (p_H 5,1) in einer Säule und die nachfolgende Elution mit Wasser bestätigte diese Ergebnisse (Abb. 1).

Besonders das Ansteigen der Aktivität im Eluat nach verschiedenen Standzeiten der beladenen Säule zeigt, daß zumindest mit stark vernetzten Austauschertypen, wie KPS-200, kein echter Ionenaustausch aus sauren Tellur(IV)-Lösungen zu erzielen ist.

Adsorption von vierwertigem Tellur an Zinnformen des KPS-200

Die Vorbeladung eines Kationenaustauschers mit Ionen, die in topochemischer Reaktion Lösungionen zu fixieren vermögen, ist seit längerer Zeit bekannt und wird technisch verwendet. Die Fixierung von Telluritionen gelingt durch Umwandlung des Kationits in ein festes Reduktionssystem, das durch Vorbeladung mit geeigneten Kationen zu erzielen ist. Nach einer Reihe von Versuchen erwies sich die Beladung mit Zinn-II-Ionen als sehr günstig, da mit diesem System die Reduktionswirkung weitgehend unabhängig von der Acidität der Lösung wurde.

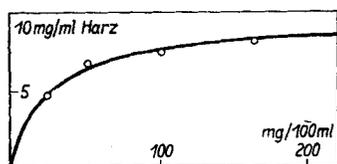


Abb. 2. Austauschisotherme des KPS-200-Harzes für 20° C Sn⁺⁺

Zur Herstellung des Redoxits wurde KPS-200 in der Wasserstoffform mit SnCl₂-Lösung (p_H 1) beladen. Filterversuche zeigten, daß die Austauschkapazität des Harzes für diese Ionen bei 0,35–0,40 mg Äquivalent/g Harz liegt.

Entsprechend erhält man eine Reduktionskapazität von 9 mg Tellur (IV)/g Harz. Der Austauscher wurde mit Telluritlösung beladen und mit destilliertem Wasser eluiert.

Säulen von 150 mm Länge und 3 mm Durchmesser wurden mit der Zinn-II-Form des KPS-200-Harzes gefüllt und mit 1 mg Tellur, indiziert mit Tellur-127, in salpetersaurer Lösung verschiedener Acidität beladen und mit Wasser eluiert. Es wurden jeweils 2–4 ml bei einer Elutionsgeschwindigkeit von 10 ml/min cm² entnommen und nach Eindampfen unter dem Glockenzählrohr gemessen.

Wie aus der Abbildung hervorgeht, sinkt nach einem kurzen Vorlauf die Aktivität rasch auf den Nulleffekt. Es konnten keine charakteristischen Abweichungen der Proben untereinander innerhalb des untersuchten p_H -Bereiches festgestellt werden. Der anfängliche Durchbruch von Aktivität bei allen Proben erwies sich als das Kernisomere des Tellur-127 mit der Halbwertszeit von 9,3 Stunden, wie durch Bestimmung der Betaenergie und Aufnahme der Abklingkurve gezeigt werden konnte. Eine chemisch nachweisbare Menge von Tellur tritt dabei im Eluat nicht auf.

Weiter wurden das Verhalten des gebundenen Tellurs am Austauscher sowie die Regenerationsbedingungen untersucht. Die Elution mit Salzsäure verschiedener Konzentration zeigte, daß im p_H -Bereich von 1,1–6,1 keine Verdrängung des Tellurs durch Wasserstoffionen möglich ist.

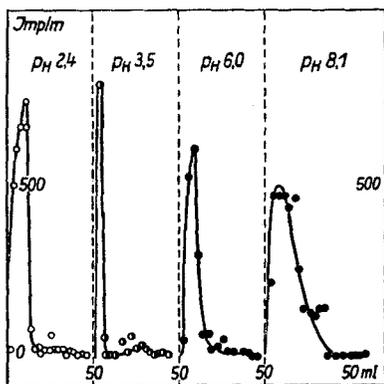


Abb. 3. Te^{127} (9,3 Stunden) Elution von Sn^{++} -Te-Formen bei verschiedenen p_H -Werten

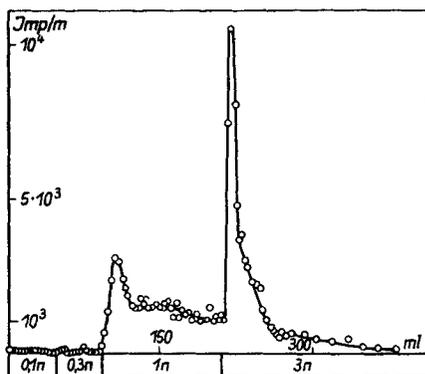


Abb. 4. Elution von Te mit HCl

Verhalten von Jod, Jodid und Jodat an Te-Sn⁺⁺-Formen des Austauschers

Bei der Bildung von Radiojod aus dem Tellur tritt das Tochterprodukt in verschiedenen chemischen Formen auf. BURGUS³⁾ konnte z. B. zeigen, daß bei der Entstehung von Jod-132 aus Tellurit eine reduzierte Fraktion (Jodid-Hypoiodid), elementares Jod und etwas Perjodat gebildet wird. Die den Austauscher enthaltenden Säulen sind nach der Beladung mit Tellur in den meisten Fällen noch nicht ausreichend reduziert, so daß vor allem das Verhalten der hohen Oxydationsstufen des Jods im Kontakt mit dem Reduktionssystem von Interesse ist. Weiterhin ist bei der direkten Bildung des Radiojods mit trägerfreien Aktivitäten zu rechnen, so daß auch die Allgemeinadsorption des leicht polarisierbaren elementaren Jods zu beachten ist.

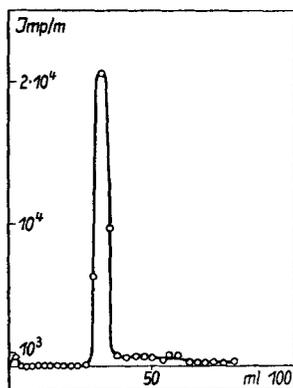


Abb. 5. Elution von trägerfreien Jod^{131} aus Te-Harz

³⁾ W. H. BURGUS, T. H. DAVIES, The Fission Products McGraw Hill N. Y., Paper 19.

Mit 2 g Wasserstoffform beschickte Säulen wurden mit Zinn-II-Ionen beladen und bis zum Verschwinden einer empfindlichen Zinnreaktion im Eluat (Reduktion von Tellurit) gewaschen. 3 μC Tellur-127, 1 mg Träger enthaltend, in 7 ml Lösung wurden aufgegeben und mit destilliertem Wasser eluiert. Je 2–4 ml wurden eingedampft und die Aktivität bestimmt. Nach Verschwinden der Telluraktivität wurden

a) elementares trägerfreies Jod-131 in 5 ml wäßriger Lösung aufgegeben.

Nach etwa 20 ml Eluat sinkt die Aktivität nur noch langsam. Diese Proben wurden untersucht, um einen evtl. Durchbruch des Tellurs nachzuweisen. Die Absorptionskurve einer Probe nach insgesamt 80 ml Eluat erwies sich als kongruent mit der des eingesetzten reinen Jod-131, so daß der merkliche Nachlauf auf Allgemeinadsorption des Jods zurückzuführen ist.

b) In einem weiteren Versuch wurde trägerfreies Jodid in 5 ml Lösung aufgegeben.

c) Jodat-131 mit etwa 5 mg inaktivem Kaliumjodat in 5 ml wurden aufgegeben und eluiert.

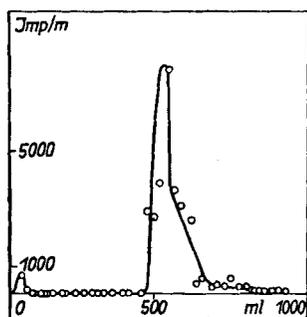


Abb. 6. Elution von trägerfreiem Jodid¹³¹ aus Te-Harz

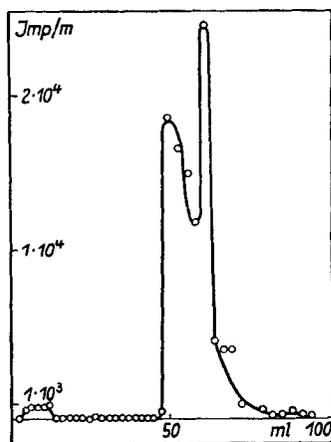


Abb. 7. Elution von Jodat¹³¹ aus Te-Harz

Alle Diagramme zeigen, daß die Jodfraktion sehr scharf durchbricht, so daß nur geringe Allgemeinadsorption vorliegt. Prüfungen des Eluats der Probe c) auf elementares Jod fielen negativ aus, so daß keine Reduktion des Jodats in der Säule erfolgt.

Im Gegensatz zum Verhalten an einfachen Kationiten gelingt es, Tellurit an mit Zinn-II-Ionen vorbeladenen Kationenaustauschern zu fixieren. Des Reduktionsprodukt bildet sich in einem weiten p_{H} -Bereich (2–8) quantitativ und läßt sich erst mit 1 n HCl eluieren. Kleine Mengen des kurzlebigen Isotops 127 erscheinen in der ersten Fraktion des Eluats. Die entstehenden Tellurbedeckungen sind sehr weiträumig, da weniger

als jede zehnte Ankergruppe in Anspruch genommen wird. Es ist daher eine hohe Ausbeute der Folgekerne im Eluat zu erwarten. Bei Elutionsversuchen mit Jod in verschiedenen Oxydationsstufen treten bei einer Tropfgeschwindigkeit von 10 ml/min cm² scharfe Maxima auf. Auch bei höheren Oxydationsstufen des Jods tritt kein Durchbruch des Tellurs auf, so daß diese Methode zur kontinuierlichen Trennung des Paares Tellur-132—Jod-132 geeignet erscheint.

Dresden, Zentralinstitut für Kernphysik, Bereich Radiochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Mai 1958.