

Die Isolierung von Promethium aus Makromengen Samarium

VON DIETER NAUMANN UND WERNER HEYNE

Mit 4 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Durch vorherige Abscheidung der Hauptmenge des Samariums an einer Quecksilberkathode wird die nachfolgende Ionenaustauschtrennung des Promethiums vom Samarium in kürzerer Zeit mit kleinen Säulen ermöglicht. Die Bedingungen der elektrolytischen Abscheidung des Samariums sowie der chromatographischen Trennung werden gegeben.

Beim Beschuß von Samarium mit 650 MeV-Protonen im Synchrozyklotron entstehen unter anderem Kernreaktionsprodukte, die nach ihrer Stellung im Periodensystem dem Samarium unmittelbar benachbart sind. Die Isolierung der vermutlich gebildeten trägerfreien Promethiumisotope aus einer Menge von 100–150 mg Samariumoxyd stellt dabei ein besonderes Trennproblem dar. Auf Anregung von Frau Dr. A. K. LAVRUCHINA (Moskau, Institut für Geochemie und analyt. Chemie) beschäftigten wir uns deshalb mit Modellversuchen zur Isolierung des trägerfreien Promethiums aus Makromengen Samarium.

MARTIN und PARKER¹⁾ wendeten für eine ähnliche Aufgabe chromatographische Methoden an. Sie hatten Promethium aus reaktorbestrahltem Samarium abzutrennen und benutzten Kationenaustauschersäulen von 10 × 150 mm Ausmaß, gefüllt mit Dowex 50 (150–200 mesh) in saurer Form. Bei p_H 3,2 und 90° C wurde mit 5proz. Zitronensäure eluiert. Einen bedeutenden Nachteil dieser Methode bildet das erforderliche große Elutionsvolumen (2200 ml) sowie die lange Dauer der Trennung. Erst nach mehr als 70 Stunden ist die Trennung Samarium–Promethium beendet. Deshalb sollte Samariumoxyd (etwa 100 mg), dem trägerfreies Promethium-147 zugesetzt war, in unserem Versuch zunächst durch Abscheiden der Hauptmenge des Samariums an einer Quecksilberkathode verringert werden, um eine nachfolgende chromato-

¹⁾ MARTIN u. PARKER, J. Tenn. Acad. Sci. **29**, (2) 132 (1954).

graphische Abtrennung des Pm-147 mit kleineren Säulen in kürzerer Zeit zu ermöglichen.

A. Die elektrolytische Abtrennung des Samariums vom Promethium an der Hg-Kathode

Das Normalpotential der beiden Komponenten liegt sehr nahe beieinander,

$$e_{\text{Sm}}^0 = -2,41 \text{ V}$$

$$e_{\text{Pm}}^0 = -2,44 \text{ V},$$

so daß eigentlich eine gemeinsame Abscheidung zu erwarten wäre. Auch wenn man in Rechnung setzt, daß an der Quecksilberkathode die freie Energie der Amalgambildung bzw. die entsprechenden Halbstufenpotentiale in Zitratlösung zu berücksichtigen sind, läßt die Ähnlichkeit der beiden benachbarten Seltenen Erden kaum ein wesentlich günstigeres Bild vermuten. Lediglich der große Konzentrationsunterschied (etwa 10^6 bis 10^7) ruft unter den gewählten Versuchsbedingungen eine merkliche Potentialdifferenz hervor, so daß eine elektrolytische Abtrennung des Samariumüberschusses vom trägerfreien Promethium möglich wird.

Experimentelle Durchführung

Als Elektrolysezelle diente ein zylindrisches Glasgefäß von 32 mm Durchmesser und etwa 60 ml Inhalt, das mit einem Abblahn und angeschmolzenem Kühlmantel versehen war.

Die Gleichspannung eines Trockengleichrichters wurde über einen Schiebewiderstand und ein Meßinstrument den beiden Platinelektroden zugeführt. 9 ml Quecksilber bildeten die Kathode. Der Anodendraht war zu einer flachen Platinspirale aufgerollt. Mit Hilfe eines Thermostaten wurde in der Badflüssigkeit eine Temperatur zwischen 0 und 5° C aufrechterhalten.

100 mg Sm_2O_3 wurden in 10 ml 35proz. Essigsäure gelöst und unter ständigem Rühren eingedampft, bis das Azetat auskristallisierte. Nach Zugabe von 380 mg Kaliumzitrat ließ sich der Rückstand in 12 ml Wasser klar lösen. Die Lösung wurde in das Elektrolysegefäß überführt, in dem das Quecksilber schon vorgelegt war. Der pH -Wert des Elektrolyten lag zwischen 5 und 6.

Von einer Lösung, die etwa $7 \cdot 10^6$ Imp./min pro ml Pm-147 enthielt, wurden 0,03 ml in die Elektrolytlösung einpipettiert. Die Messung der Aktivität des Pm-147 (0,22 MeV β -Energie) erfolgte mit einem dünnfenstrigen Glockenzählrohr (1,5 mg/cm² Glimmerfolie). Zählrohr und Geometrie der Meßanordnung wurden während des Versuchs nicht gewechselt.

Das Quecksilber wurde stündlich (bei den ersten Versuchen nach je 2 Stunden) unter Strom möglichst rasch abgelassen und erneuert. Nach jedem Quecksilberwechsel er-

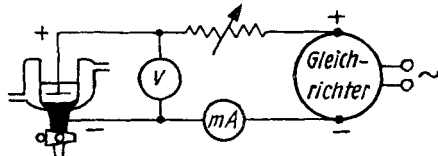


Abb. 1. Schema der Elektrolyseanordnung

folgte Zugabe von weiteren 75 mg Kaliumzitat zur Lösung. Das abgelassene Amalgam wurde mit 1:1 verdünnter Salzsäure zersetzt, aus der abgetrennten, mit Ammoniak neutralisierten, schwach essigsauer gehaltenen Lösung das Samarium als Oxalat gefällt und nach dem Glühen bei 900° als Oxyd ausgewogen. Vorher entnahm man einen aliquoten Teil der Lösung zur Bestimmung der Promethium-Aktivität (Aufnahme von Selbstabsorptionskurven nach der Methode konstanter spezifischer Aktivität).

Diskussion der Ergebnisse

Wie Tab. 1 zeigt, beeinflußt die Stromdichte innerhalb der angegebenen Grenzen nur unwesentlich den Trenneffekt. Erst bei einer Stromdichte von 100 mA/cm² wird die Trennung wesentlich verschlechtert und etwa 10% des Pm-147 mit dem Samarium abgeschieden.

Tabelle 1

Versuch Nr.	Klemmenspannung V	Stromstärke mA	Stromdichte mA/cm ²	abgesch. Sm in %	abgesch. Pm in %	Zeit h
1	6	130	16	73,2	< 1	6
2	7,5	200	25	63	etwa 1	3,5
3	8,5	150	30	86	etwa 1,3	4
4	10,5	320	40	36,4	etwa 2	4
5	12,5	400	50	76	etwa 1,4	4
6	22,5	800	100	95	10	4

Aus Tab. 1 sowie Abb. 2 und 3 ist zu ersehen, daß die Konzentration des Samariums in der Elektrolytlösung bestimmend für den Grad der Abscheidung des Samariums ist.

Tabelle 2

Versuch Nr.	Einwaage mg Sm ₂ O ₃	Konzentrat. mg Sm ₂ O ₃ /ml	abgesch. Sm in % nach				abgesch. Pm in %
			1 St.	2 St.	3 St.	4 St.	
7	100	2	n. best.	43,7	61,0	61,0	1
8	100	8	48,4	62,1	76,0	76,0	etwa 1,4
9	200	33	58,8	77,6	91,2	91,2	etwa 0,5
10	200	50	58,0	85,9	91,9	n. best.	0,5

Der Trenneffekt läßt sich durch Erhöhung der Konzentration der Elektrolytlösung verbessern. Entsprechend der NERNSTschen Gleichung ist das Gleichgewichtspotential der Sm(Hg)/Sm⁺⁺⁺-Elektrode abhängig vom Verhältnis der Konzentration (bzw. Aktivität) des Samariums in der Quecksilber- zu der in der Wasserphase. Deshalb ist eine bessere

Abtrennung zu erwarten, wenn man die Konzentration des Samariums in der wäßrigen Phase erhöht und im Quecksilber niedrig hält (häufiger Quecksilberwechsel). Für den obengenannten Zweck ist ein Verbleiben von etwa 99,5% der Promethiumaktivität in der Elektrolytlösung nach Abscheiden von 92% des Samariums durchaus ausreichend.

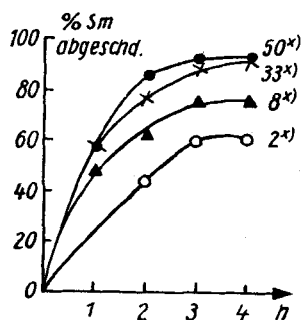


Abb. 2. Abgeschiedene Samariummenge in Abhängigkeit von der Elektrolysedauer für verschiedene \times) Konzentrationen Sm_2O_3 (mg/ml)

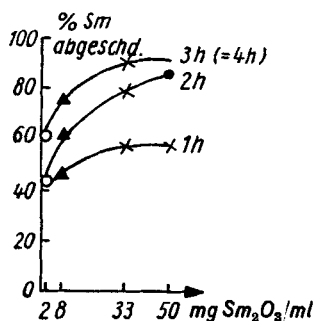


Abb. 3. Samariumabscheidung in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration

Als günstigste Arbeitsbedingungen erwiesen sich eine Konzentration von 50 mg Sm_2O_3 /ml in einer Elektrolytlösung, die 190 mg Kaliumzitat/ml enthielt (p_H 5–6) sowie eine kathodische Stromdichte von 50 mA/cm² bei einer Arbeitstemperatur von 0–5° C. Die Abscheidung erreicht nach 4 Stunden das Maximum, nach jeweils 1 Stunde wechselt man das Quecksilber.

B. Die chromatographische Trennung des Samariums von trägerfreiem Promethium

Nach der Elektrolyse verblieb eine Lösung, die neben mehr als 99% der ursprünglichen Promethiumaktivität noch etwa 8 mg Sm_2O_3 enthielt. Das Samarium wurde mit Sm-153 (Halbwertszeit 47 Stunden) indiziert und danach die Ionenaustauschtrennung vorgenommen.

Experimentelle Durchführung

Als Kationite fanden Dowex 50 und KPS 200 (Korngröße 0,06–0,08 mm) in Ammoniumform Verwendung. Eluiert wurde mit Trioxylglutarsäure bzw. Milchsäure. Die Einstellung der p_H -Werte erfolgte mit einem p_H -Meßverstärker vom Typ MV 11 (Küstner, Dresden) unter Verwendung einer Jenaer Glaselektrodenkette. Das Sm/Pm-Gemisch wurde aus 4–5 ml 0,3 n salzsaure Lösung an etwa 150 mg Kationit in NH_4^+ -Form adsorbiert. Nach Filtern und Auswaschen bringt man den Austauscher oben auf die bereits gefüllte und mit dem Eluenten ins Gleichgewicht gebrachte Säule.

Es ist zu beachten, daß sowohl der Austauscher als auch die nachfolgend angewandten Lösungen vorher durch Auskochen entgast werden und die Beschickung im heißen Zustand erfolgt. Einbringen von etwas Glaswolle in den Einlauf der Säule verhindert das Eindringen von Gasblasen in den Austauscher während des Betriebes.

Die Kolonne (Länge 350 mm, Durchmesser 1,7 mm) war mit einem Heizmantel umgeben und wurde mit siedendem Trichloräthylen auf 87° C gehalten. Das Eluat tropfte auf ein Papierband, welches mit einer konstanten Geschwindigkeit von 3 cm/min vorbeibewegt wurde. 2 Infrarotlampen trockneten die Tropfen auf den Papierstreifen ein. Die Tropfgeschwindigkeit ließ sich mit einem Niveaugefäß regulieren. Das Ausmessen der Tropfenaktivität geschah durch ein Glockenzählrohr mit einem Glimmerfenster von 1,5 mg/cm².

Diskussion der Ergebnisse

In Abb. 4 ist das Ergebnis einer Trennung mit Milchsäure an Dowex 50 (p_H 3,47; 3,56 und 3,8) aufgetragen. Die mit Trioxyglutarsäure erzielte Trennung war der Milchsäuretrennung nur wenig unterlegen.

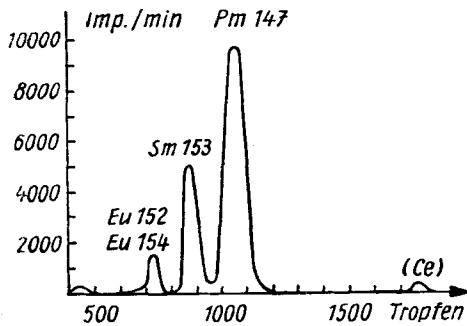


Abb. 4. Chromatographische Trennung. Elution mit 3,6proz. Milchsäure. Fluß 2 ml/h, Tropfenvolumen 0,033 ml, bis Tropfen 400 mit p_H 3,47 eluiert, bis Tropfen 1200 mit p_H 3,56, weiter mit p_H 3,8 eluiert

Durch Messung der β -Absorption und des zeitlichen Abfalls der Aktivität wurden die einzelnen Fraktionen charakterisiert. Die langlebigen Europium- und Ceraktivitäten stammen aus Verunreinigungen, die dem Sm-153 beige-mischt waren. Da das Sm-153 im obigen Versuch schon mehrere Halbwertszeiten abgeklungen war, treten sie besonders hervor.

Die Untersuchungen zeigen, daß es auf dem angegebenen Wege gelingt, trägerfreies Promethium aus Makromengen Samarium zu isolieren.

Frau Dr. A. K. LAVRUCHINA (Moskau) danken wir für wertvolle Anregungen und die freundliche Unterstützung der Arbeit.

Dresden, Zentralinstitut für Kernphysik – Bereich Radiochemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1958.