

Adsorptionstrennung der Ceriterden¹, im besonderen ihrer bei der Uranspaltung entstehenden Isotope

Von ROLAND LINDNER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen
(Z. Naturforschg. 2a, 329–332 [1947]; eingegangen am 31. August 1945)

Die „radiometrische Adsorptionsanalyse“ wird auf Vorschlag von Hrn. Prof. O. Hahn zur Bestimmung von Uranspaltprodukten im Gebiet der Seltenen Erden angewendet. Eine als erste untersuchte Atomart von 13 Tagen Halbwertszeit läßt sich einwandfrei vom Lanthan trennen und ihre chemische Zuordnung zum Element Praseodym wahrscheinlich machen. — Zu Vergleichszwecken wird eine aus Neodym entstehende Atomart von 2 Std. Halbwertszeit untersucht, was wahrscheinlich eine erste Bestimmung der chemischen Eigenschaften des Elementes 61 bedeutet. Allgemein sind die Trenneffekte größer als bei den bisher hier üblichen analytischen und präparativen Verfahren.

Die von Hahn und Straßmann² bzw. Götte³ bei der Uranspaltung aufgefundenen Seltenen Erden werden als Lanthan und Praseodym auf Grund ihrer Nachbildung aus Barium bzw. Cer bestimmt. Eine derartige indirekte Bestimmung wurde nicht durchgeführt bei einer ebenfalls aus Uran entstehenden Seltenen Erde von 13 Tagen Halbwertszeit, die zwar vom (4-wertigen) Cer leicht zu unterscheiden war, sonst aber zu Lanthan oder Praseodym oder einem höheren Element gehören konnte. Zur Entscheidung durch ein chemisches Trennverfahren wird hier die radiometrische Adsorptionsanalyse⁴ angewendet.

Sie erfüllt besser als die sonst üblichen Verfahren der fraktionierten Fällung bzw. Kristallisation im Fall der Seltenen Erden die Forderungen der analytischen Kernchemie: nämlich kleine Mengen mitunter recht ähnlicher Stoffe rasch zu trennen. (Außerdem wird so mittels Indikatoren-methode eine mögliche Verbesserung der präparativen Verfahren zur Trennung und Reindarstellung der Seltenen Erden vorbereitet.)

Zu erwarten war bei wäßrigen Lösungen eine Zunahme der Adsorption der Seltenen Erden mit der Ordnungszahl, gleichgültig, ob man elektrostatische Adsorptionsverhältnisse oder die Ausfällung von Hydroxyden oder basischen Salzen an der alkalisch reagierenden Al_2O_3 -Adsorptions-säule in den Vordergrund der Betrachtung stellt. Dies hatte schon Erämettä⁵ gefunden, der sich

bisher noch nicht mit der eingehenden Untersuchung einzelner Trenneffekte befaßt hat. Leichter läßt sich das mit der radioaktiven Indikatoren-methode durchführen, die bei beliebig kleinen Substanzmengen in der quantitativen Auswertung nicht durch inaktive Verunreinigungen behindert ist.

1. Experimentelles

Die Isolierung der radioaktiven Seltenen Erden aus bestrahltem Uransalz geschah nach dem Trennungsgang von Hahn und Straßmann⁶. Die für den Adsorptionsvergleich nicht aus Uran zu gewinnenden Seltenen Erden wurden hauptsächlich mit der Hochspannungsanlage der Reichspost in Miersdorf aktiviert. Das betreffende Erdgemisch (zwischen 4 und 20 mg Substanz) wurde in neutraler wäßriger Lösung an Aluminiumoxydsäulen (Al_2O_3 nach Brockmann) von 20 bis 100 mm Länge in Glasröhren von 5,7 mm Durchmesser chromatographiert und die Säule mit Wasser gewaschen (durchschnittlich etwa 5 cm^3), bis keine Analysesubstanz mehr ins Filtrat gelangte. Die im Filtrat und durch Säure-elution der zerteilten Säule erhaltenen Fraktionen wurden als Oxalatfällungen am Zähler gemessen. Die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen ergab sich durch graphische Analyse der logarithmisch aufgetragenen Abfallskurven. Die Ausgangsmengen der zu trennenden Kom-

¹ Später durchgeführte Versuche über Trennung von Yttererden: Z. Naturforschg. 1, 67 [1946].

² O. Hahn u. F. Straßmann, Naturwiss. 31, 500 [1943].

³ H. Götte, Z. Naturforschg. 1, 377 [1946].

⁴ R. Lindner, Z. physik. Chem. 194, 51 [1944].

⁵ O. Erämettä u. a., Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] 57, 3 [1940].

⁶ O. Hahn u. F. Straßmann Z. Physik 121, 729 [1943].



ponenten waren gewichtsmäßig etwa gleich, daher sind die Aktivitäten in den Prozentangaben auf ein Ausgangsverhältnis von 50 zu 50 umgerechnet.

2. Ergebnisse

Lanthan gegen Cer (Indikatoren: 40-h-La bzw. 300-d-Ce, beide aus Uran). 3-wertiges Cer wird stärker adsorbiert; das Adsorpt bestand zu 56% aus Cer, die erste Hälfte des Filtrates nur zu 34%. Größer ist erwartungsgemäß der Unterschied, wenn das Cer 4-wertig vorliegt (Oxydation mit Ammonpersulfat in schwefelsaurer Lösung). Hier war das Cer in der Säule mit 68%, im Filtrat nur mit 29% vertreten. (Diese Trennversuche haben natürlich keine praktische Bedeutung, da ja das 4-wertige Cer durch Fällung leicht abzutrennen ist.)

Lanthan gegen die oben erwähnte 13-d-Erde. Aus Ionenwanderungsversuchen (die nicht näher beschrieben werden sollen) hatte sich schon die Andeutung ergeben, daß es sich bei der 13-d-Erde nicht um Lanthan handelt, daher wurde Praseodym als Träger zugesetzt. Bei der Chromatographie ergaben sich überraschend große Trenneffekte, die zu praktisch 100-proz. reinem Lanthan im Filtrat und bis zu 82-proz. reiner 13-d-Aktivität im oberen Teil der Säule führten. Lanthan wird also erheblich schwächer adsorbiert.

Der Versuch wurde auch wegen seiner etwaigen präparativen Bedeutung mehrfach reproduziert, wobei jetzt nicht mehr durch Untersuchung zahlreicher Fraktionen der Verschiebung im Gemisch nachgegangen zu werden brauchte, sondern — wie bei einer normalen chemischen Trennung — nur das gesamte Filtrat und die gesamte Säule gemessen wurde. Hier ein typisches Beispiel:

0,7 cm³ Lösung, enthaltend 5 mg Erden, durch 40 mm Al₂O₃ gewaschen.

Filtrat: Anfangsaktivität des 40-h-La: 250 Teilchen/min, die des 13-d-Körpers innerhalb der Fehlergrenze gleich Null.

Säule: Anfangsaktivität des 40-h-La: 350 Teilchen/min, die des 13-d-Körpers 360 Teilchen/min.

Allerdings kann sich im allerersten Teil des Filtrats etwas Praseodym finden. (Umstellung der Adsorptionsreihenfolge durch Komplexbildung mit Na₂CO₃ im Adsorptionsmittel? Eine solche Erscheinung könnte auch den Befund Erämetsäs einer allzu schwachen Yttriumadsorption — schwächer als La — erklären.)

Damit ist bewiesen, daß die bei der Uranspaltung entstehende Seltene Erde von 13 Tagen Halbwertszeit auf keinen Fall Lanthan ist.

Die Zuordnung der 13-d-Erde zum Praseodym erscheint hiernach wahrscheinlich, da ja auch Cer ausgeschlossen werden kann; es mußte aber versucht werden, sie durch Vergleiche mit einwandfrei als solchen bekannten Praseodym-Isotopen zu bestätigen.

Adsorptionsvergleich der 13-d-Erde gegen Praseodym

Zunächst fand das 17-min-Pr Verwendung, das aus dem oben erwähnten 300-d-Cer jederzeit abgetrennt werden kann. Leider standen zur Zeit dieser Versuche noch keine sehr starken Cerpräparate zur Verfügung, so daß wegen zu geringer Intensität des rasch zerfallenden Praseodyms die erzielbare Genauigkeit zu klein war.

Besser geeignet ist das 19-h-Isotop, durch Neutronenbestrahlung des Elements gewonnen. Vor der Besprechung der Versuche sind noch einige charakteristische Punkte zu diskutieren, die allgemein bei der radiometrischen Adsorptionsanalyse von Wichtigkeit sind.

Trennergebnisse können nämlich durch geringste radioaktive Verunreinigungen gefälscht bzw. vorgetäuscht werden. Es ist leicht zu überlegen, daß dies um so eher der Fall ist, je ähnlicher etwaige Verunreinigungen den zu untersuchenden Stoffen in den physikalischen Eigenschaften (Halbwertszeit, Strahlenhärte) und je unähnlicher sie ihnen im Adsorptionsverhalten sind.

Bei den in Frage stehenden Versuchen mußte mit zwei etwaigen Verunreinigungen gerechnet werden.

1. Das aus dem zu bestrahlenden Uran entstehende Uran X geht als Thoriumisotop beim Trennungsgang zunächst mit in die Gruppe der Seltenen Erden, von denen es dann durch Thiosulfat oder Subphosphat abgetrennt wird. Bei den in Deutschland seinerzeit erhältlichen Bestrahlungen kann dieses natürlich-radioaktive Uran X in tausendfacher Intensität der bei der Spaltung entstehenden Erden vorhanden sein. In dem Fall bedeutet bei der Trennung gewichtsmäßig gleicher Ausgangsmengen Thorium und Praseodym eine gewichtsmäßig 99-proz. Reinheit des Praseodyms aktivitätsmäßig nur eine 50-proz. Reinheit. Eine nochmalige Reinigung um den Faktor 100 ist für die Aufnahme von Abfallskurven ausreichend, nicht aber für einen empfindlichen Adsorptionsversuch. Denn Uran X ist als 4-wertiges Ion dem 13-d-Körper im Adsorptionsverhalten unähnlich, in der Halbwertszeit (24,6 d) aber viel ähnlicher als dem 19-h-Praseodym. Es könnte also bei seiner starken Adsorption einen zu hohen Gehalt des obersten Teiles der Säule an der langen Erde vortäuschen, was wohl nur durch eine — bei den geringen

Aktivitäten recht heikle — Strahlenabsorptionsmessung zu erkennen wäre.

2. In die gleiche Richtung wirkt ein zweiter möglicher Effekt. Das zur Gewinnung des 19-h-Isotops bestrahlte Praseodymsalz enthält meist Spuren von Lanthan, das ebenfalls mit 40 h Halbwertszeit aktiv wird. Hier ist die Adsorption schwächer als beim Praseodym, die Halbwertszeit aber dem 19-h-Isotop viel ähnlicher als dem 13-d-Körper. So könnte eine schwächere Adsorption des 19-h-Isotops vorgetäuscht werden. (Diese Fehlermöglichkeit könnte man wohl vorher durch chromatographische Reinigung ausschalten. Allerdings ist oben gezeigt, daß das Lanthan zunächst einfacher völlig rein zu erhalten ist als das Praseodym. So wurden auch einmal 5 Teilchen La-Verunreinigung mittels einer ersten Fraktion herauspräpariert).

Beide möglichen Verunreinigungen, also das langlebige und stark adsorbierbare Uran X wie das kurzlebige und schwach adsorbierbare Lanthan, sind geeignet, einen Trenneffekt zwischen dem 19-h-Praseodym und der 13-d-Erde vorzutäuschen.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände und aller Vorsichtsmaßnahmen (wie hochgereinigte Uranspalterde, laufende Zählerkontrolle während der Meßtage, Vermeidung von Zählerpräparat-Bleichfischen wegen leicht verschiedener Null-effekte usw.) war — im Gegensatz zu vorläufigen Versuchen — *kein klarer Trenneffekt festzustellen*. Dies Ergebnis befriedigt aber noch nicht, da — wie weiter unten gezeigt wird — die Trenneffekte bei der Adsorption aus wäßriger Lösung im Gebiet Praseodym—Element 61 recht klein sind. Versuche mit diesen Elementen unter anderen Adsorptionsbedingungen gediehen aber aus äußeren Gründen nicht über das Anfangsstadium.

Adsorptionsvergleich der 13-d-Erde gegen höhere Elemente als Praseodym

Außer dem obigen negativen Beweis wurde auch der positive der Abtrennbarkeit der 13-d-Erde von den höheren Nachbarn des Praseodyms angestrebt. Von den folgenden Elementen Neodym, Element 61 und Samarium steht beim Samarium der einwandfreieste Indikator in einer Atomart von 47 h Halbwertszeit zur Verfügung.

Der Vergleich ergab für *Samarium* eine erheblich stärkere Adsorption als für den 13-d-Körper, der im ersten Filtrat 87-prozentig rein auftritt.

Für Neodym war bei der äußerst verwickelten Radiochemie dieses Elementes kein geeigneter Indikator zu erhalten. Eine bei der Bestrahlung des

7 H. B. Law, M. L. Pool, J. D. Kurbatow u. L. L. Quill, *Physic. Rev.* **59**, 936 [1941].

Neodyms entstehende Atomart von 2 Stdn. Halbwertszeit wird meistens als *Element 61* angesprochen. Und zwar kann man den Beweis auf den Umstand gründen, daß diese Atomart bei der Bestrahlung von Neodym mit Neutronen, Protonen, Deuteronen, α -Teilchen und γ -Strahlen⁷ entsteht. Dies kann nur der Fall sein, wenn es sich um ein Element 61⁸ handelt, das sowohl über ein aktives Neodym als auch direkt entsteht. (Denn Neodym kann mit α und p nicht entstehen, Element 61 nicht mit n und γ .)

Zunächst wurde dieses „Element 61“ mit dem 19-h-Praseodym verglichen. Es ergab sich ein kleiner, aber deutlicher Trenneffekt, wobei das Ele-

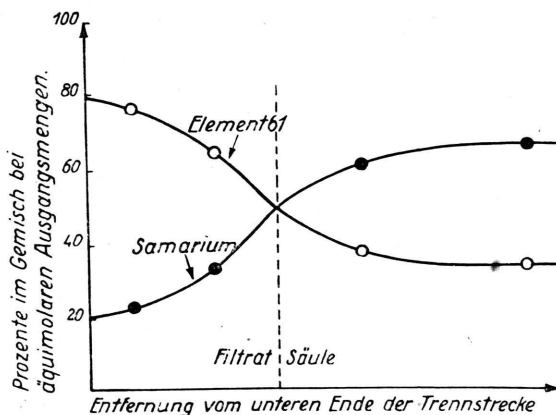


Abb. 1. Trennung von „Element 61“ und Samarium an der Aluminiumoxydsäule.

ment 61 stärker adsorbiert wird und im oberen Teil der Säule 53,5% ausmacht gegen 44% im ersten Filtrat.

Da eine weitere Erforschung des m. E. chemisch bisher noch nicht untersuchten Elements 61 wünschenswert erschien, wurde es auch mit seinem höheren Nachbarn Samarium adsorptionsanalytisch verglichen. Hier wird es aber erheblich schwächer adsorbiert und macht 76,5% des ersten Filtrates aus (s. Abb. 1).

Das derart geprüfte Element 61 wurde nun mit der 13-d-Erde verglichen. Die radioaktiven Abfallskurven zeigt Abb. 2.

Eine kleine, aber eindeutige Anreicherung der langen Halbwertszeit im Filtrat ist festzustellen. Der Effekt ist von der gleichen Größe wie beim Versuch „Element 61“–19-h-Praseodym, und es ist

⁸ Neueste amerikanische Ergebnisse führen nur noch eine 1,7-h-HZ unter Neodym (als Spaltprodukt) an. Dies hat aber auf das hier über die Identifizierung der 13-d-Erde Gesagte keinen Einfluß.

sehr unwahrscheinlich, daß er durch eine geringe Praseodymverunreinigung des bestrahlten Neodyms (0,3% gewichtsmäßig, etwa 10% aktivitätsmäßig, da größere Aktivierbarkeit) hervorgerufen sein sollte.

Hiernach ist die Zuordnung der bei der Uranspaltung entstehenden *Seltenen Erde von 13 Tagen Halbwertszeit zum Element Praseodym* mit chemischen Mitteln sehr wahrscheinlich gemacht⁹.

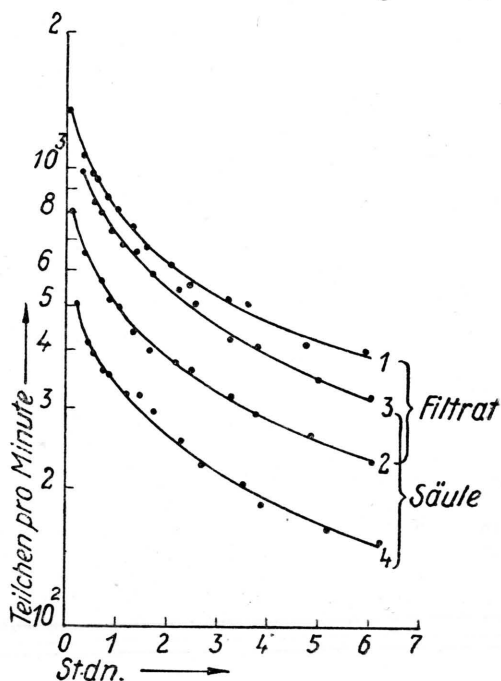


Abb. 2. Radioaktive Abfallskurven der Fraktionen eines Adsorptionsversuches Praseodym (13-Tage-HZ)/„Element 61“ (2 h HZ).

Nach Abschluß der vorliegenden Versuche wurde eine amerikanische Arbeit zugänglich, die auf anderem Wege zu dem gleichen Ergebnis kommt. Kurbatow und Pool¹⁰ finden nämlich bei der Bestrahlung von Cer mit Deuteronen ein Praseodym von 13,5 Tagen Halbwertszeit, das aus einem 36-h-Cer entsteht. Die angegebene β -Energie stimmt mit der weichen Strahlung des Körpers aus Uran hinlänglich überein. Die gleiche Atomart fand auch Bothe¹¹ bei der Bestrahlung des Cers mit Neutronen.

⁹ Zu dem gleichen Ergebnis gelangte nach einer freundlichen Privatmitteilung Herr Prof. F. Joliot.

¹⁰ J. D. Kurbatow u. M. L. Pool, *Physic. Rev.* **63**, 463 [1943].

¹¹ W. Bothe, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl.* Okt. 1944 und *Z. Naturforschg.* **1**, 179 [1946].

¹² G. Endres, *Z. anorg. allg. Chem.* **205**, 332 [1932].

3. Diskussion der Ergebnisse

Die chromatographische Adsorption, hier mit radioaktiven Atomarten als „radiometrische Adsorptionsanalyse“ durchgeführt, ergibt im Fall der Seltenen Erden bei den hier angewendeten Dimensionen bessere Trennergebnisse als jede andere bisher bekannte Methode. Namentlich die Trennung Lanthan-Praseodym ist so mit einer einzigen Operation einfach durchzuführen und liefert etwa gleich gute Ergebnisse wie die beispielsweise Trennung: Radium-Barium¹ ($Q \sim 1000$ gegen bisher $Q \sim 3$).

Die hier zu identifizierende, bei der Uranspaltung auftretende Seltene Erde von 13 Tagen Halbwertszeit wird dem Praseodym zugeordnet; die Trenneffekte an Aluminiumoxyd aus wässriger Lösung sind im Gebiet Praseodym—Element 61 nur klein, das Auffinden größerer Trenneffekte in diesem Gebiet sollte aber bei anderen Adsorptionsbedingungen möglich sein.

Das Adsorptionsverhalten der Ceriterden im vorliegenden Fall läßt sich allgemein so beschreiben, daß die Trenneffekte von $_{57}\text{La}$ bis $_{59}\text{Pr}$ klar, von $_{59}\text{Pr}$ bis $_{61}\text{El}$ nur sehr wenig ($Q \sim 1,4$), beim $_{62}\text{Sm}$ aber erheblich ($Q \sim 6$) ansteigen. Der Sprung in den chemischen Eigenschaften zwischen Neodym-Element 61 und Samarium, bei Systematiken der Seltenen Erden vorhergesagt¹², konnte hier so erstmals experimentell gefaßt werden. (Das $_{63}\text{Europium}$ scheint dem Samarium im Adsorptionsverhalten recht ähnlich zu sein.)

Für die Erforschung des Mechanismus der chromatographischen Adsorption scheint die radiometrische Analyse auf Grund ihrer Besonderheiten geeignet (s. den „Spitzeneffekt“ der Adsorptionsumstellung bei Lanthan-Praseodym).

Es ist zu hoffen, daß die hier verwendete Methode, evtl. nach entsprechender Vervollkommnung, zu einer Unterstützung der gerade im Gebiet der Seltenen Erden noch unsicheren kernphysikalischen Zuordnungen beitragen kann.

Hrn. Prof. O. Hahn danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an dieser von ihm angeregten Arbeit. Ebenso bin ich dankbar für zahlreiche fördernde Diskussionen Hrns. Prof. F. Straßmann und Hrns. Dr. A. Klemm, für verständnisvolles Entgegenkommen bei den Bestrahlungen Hrns. Dr. O. Peter (Reichspost-Forschungsanstalt Berlin-Miersdorf), für die freundliche Überlassung der Erdsalze Hrns. Dr. Ph. Hoernes. Der letzte Teil der Versuche wurde mit Unterstützung (durch ein Stipendium) der Deutschen Forschungsgemeinschaft ausgeführt.