

stets ein mehr oder minder großer Überschuß von Wasserstoffionen vor. Da letztere die am stärksten adsorbierbaren einwertigen Ionen sind, das Wasser andererseits infolge seiner großen Grenzflächenspannung nur schwach adsorbierbar ist, werden die nicht von den Bleiionen besetzten Metallstellen durch die Wasserstoffionen belegt werden. In Methanol dagegen liegen neben den Bleiionen keine weiteren Kationen vor, und an den nicht von den Bleiionen besetzten Metallstellen werden Molekeln des Methanols adsorbiert, das eine kleine Grenz-

flächenspannung besitzt. Diese an der Metalloberfläche zwischen den Bleiionen adsorbierten Methanalmolekeln (Dielektrizitätskonstante  $E = 31,2$ ) schirmen nun die elektrostatische Abstoßung durch die bereits adsorbierten Bleiionen ab, wodurch bis zu einer Bedeckung von etwa 10 % keine Adsorptionsbehinderung eintritt.

Wir wollen auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Philipp, Haigerloch, für das an der Arbeit gezeigte Interesse sowie Hrn. Dr. A. Klemm, Tailfingen, für wertvolle Diskussionen und Ratschläge unseren Dank aussprechen.

## Über die Abtrennung des künstlich radioaktiven Goldes $\text{Au}^{198}_{79}$ in unwägbarer Menge aus dem stabilen Isotop

Von WILFRID HERR

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen  
(Z. Naturforsch. **3 a**, 645—647 [1949]; eingegangen am 18. Oktober 1948)

Die Isolierung des radioaktiven  $\text{Au}^{198}_{79}$  in unwägbarer Menge gelingt durch Abtrennung aus einer organischen Innerkomplexverbindung des Goldes gut nach dem Verfahren von Szilard-Chalmers und anschließende kathodische Abscheidung durch Elektrolyse (95% Ausbeute der abtrennbaren Au-Aktivität). Die Verwendung eines Platinbleches als Träger erlaubt u. a. einwandfreie physikalische Untersuchungen seiner Strahlung.

Verschiedene Oberflächenuntersuchungen machten es wünschenswert, als Indikator auch das radioaktive Goldisotop  $\text{Au}^{198}_{79}$  in unwägbarer Menge, also frei von inaktivem Gold, zugänglich zu machen, zumal die außergewöhnlich starke Aktivität<sup>1</sup> und die vorteilhafte Halbwertszeit von 2,7 Tagen eine ausgezeichnete Verwendungsmöglichkeit versprachen. Arbeitsverfahren zur Gewinnung künstlich aktiver Atomarten in unwägbarer Menge wurden für eine Reihe von Elementen bereits beschrieben, vor allem von O. Erbacher, der auf die Notwendigkeit der Ausarbeitung solcher Verfahren für verschiedene chemische und physikalische Untersuchungen wiederholt hingewiesen hat.

Die Abtrennung des durch  $(n, \gamma)$ -Prozeß entstandenen Au-Isotops gelingt durch eine Szilard-Chalmers-Trennung, wenn bei der Bestrahlung einer organischen Goldverbindung mit langsamen Neutronen der Rückstoß der auftretenden  $\gamma$ -Strahlung das getroffene, umgewandelte Goldatom aus

seiner Bindung herausreißt, und dieses sodann mit geeigneten chemischen Methoden von der Masse der unzersetzten Goldverbindung isoliert werden kann. Dabei läßt sich vorerst nicht entscheiden, ob das aus der Verbindung geschlagene Goldatom in Form eines Ions oder ungeladenen Atoms vorliegt.

Leider erwiesen sich die organischen Goldverbindungen, wie die meisten metallorganischen Verbindungen der ersten Gruppe des periodischen Systems, als leicht zersetzlich und äußerst empfindlich gegenüber Feuchtigkeit. Wir fanden schließlich die Verbindung  $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C} : \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Si}] \text{AuCl}_4$  vom Typ eines organischen Innerkomplexsalzes<sup>2</sup> als stabil, ausgezeichnet kristallisierbar und in passenden Lösungsmitteln löslich, zur Abtrennung einzig geeignet.

Bei unserem Verfahren wurde das gebildete radioaktive Gold durch Schütteln mit einer gut

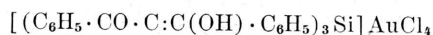
<sup>1</sup> Wirkungsquerschnitt für langsame Neutronen  $96,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ .

<sup>2</sup> Organische Komplexverbindungen mit Diketonen wurden für das Uranylion bereits von K. Starke, Naturwiss. **30**, 107, 578 [1942], und von H. Götze, Angew. Chem. **60**, 19 [1948], mit Erfolg verwendet.



adsorbierenden Substanz, wie z. B. Adsorptionskohle, oder noch besser mit einer wäßrigen KCN-Lösung, ausgezogen. Zu bedenken ist, daß zwar mit der Menge der organischen Substanz und mit der Schütteldauer die Ausbeute an radioaktivem Gold steigt, andererseits aber an der dann notwendigen größeren Kohlemenge auch mehr von der organischen Verbindung als Ballaststoff haften bleibt und evtl. deren Zersetzung begünstigt wird. Die Arbeitsbedingungen konnten so gewählt werden, daß die Abreicherung des inaktiven Goldes immer bis zur absoluten Unsichtbarkeit gelang. Die einfachste Prüfung geschah durch Einleiten von  $H_2S$  in die etwas angesäuerte wäßrige Lösung des abgetrennten radioaktiven Goldes; sie ergab in keinem Fall eine sichtbare Trübung oder gar Färbung der Lösung durch entstandenes Goldsulfid.

#### Herstellung der Goldverbindung



Gold bildet als  $AuCl_3$  mit  $SiCl_4$  und Diketonen, wie Acetylaceton, recht beständige innere Komplexe. Da mit der Vergrößerung des organischen Teiles die Stabilität der Verbindung im allgemeinen steigt, wurde das Diketon Dibenzoylmethan- $AuSiCl_4$  hergestellt. Nach einer Angabe von Diltthey<sup>3</sup> entsteht der oben genannte Verbindungstyp, wenn man die stöchiometrisch berechneten Mengen Keton,  $AuCl_3$  und  $SiCl_4$  in Chloroformlösung reagieren läßt.

$SiCl_4$  wurde durch Überleiten von Chlor über erhitztes Si-Pulver gewonnen<sup>4</sup> und dieses durch Destillation gereinigt.

$AuCl_3$ . Die Herstellung des wasserfreien  $AuCl_3$  verlangte eine besondere Sorgfalt. Wir kamen zu einwandfreien Präparaten, indem wir Goldchlorwasserstoffsäure (durch Abdampfen von salzsaurer Goldlösung erhalten) im  $Cl_2$ -Strom bei etwa 200–220°C im elektrischen Röhrenofen während 20 Min. trockneten. Die dunkelroten Kristalle wurden sodann noch in heißem Zustand (Sprödigkeit) zerdrückt und in den Exsiccator gebracht.

Dibenzoylmethan wurde nach Claisen<sup>5</sup> aus Benzoessäureäthylester und Acetophenon durch Kondensation mit Na-Metall hergestellt und aus Methanol umkristallisiert.

$[(C_6H_5 \cdot CO \cdot C : C(OH) \cdot C_6H_5)_3 Si] AuCl_4$ . 7,5 g Dibenzoylmethan wurden in 20 cm<sup>3</sup> über KOH getrocknetem  $CHCl_3$  gelöst. Außerdem wurden 3,7 g  $AuCl_3$  in Chloroform suspendiert und, da  $CHCl_3$  und  $AuCl_3$  sich nach wenigen Minuten bereits unter Bildung eines schmutzig-gelbbraunen unlöslichen Niederschlages umsetzen, möglichst sofort langsam zu der Diketonlösung zugegeben. Unter ständigem Rüh-

ren wurden sodann 1,95 g  $SiCl_4$  in 5 cm<sup>3</sup>  $CHCl_3$  zugefügt. Das Gemisch erwärmte sich etwas und zeigte durch leichtes Schäumen und HCl-Entwicklung den Beginn der Reaktion an. Nach 5 Min. wurde über Na getrockneter Äther langsam zugesetzt. In der schmutzig-braunen Lösung entstand ein Niederschlag von gelbweißen feinen Nadeln und Goldschlamm. Nach etwa 1½-stdg. Stehenlassen in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung wurde abgesaugt und mit Äther nachgewaschen. Der Kristallniederschlag ist die  $CHCl_3$ -Additionsverbindung des Komplexsalzes; sie ist in fast allen Lösungsmitteln, auch in  $CHCl_3$ , unlöslich. Acetonitril, Benzonitril und Nitrobenzol dagegen lösen, wohl zufolge neuer Komplexbildung, spielend. Bei Zimmertemperatur erweist sich die Verbindung gegen verd. Säuren und Alkalien beständig. Durch Umkristallisieren mit Acetonitril wurden glänzend gelbe Kristalle erhalten. Der in der Acetonitril-Mutterlauge gebliebene Anteil der Verbindung ließ sich durch Ausfällen mit Äther oder Wasser wiedergewinnen.

#### Abtrennung

Die zwei einfachsten und besten Abtrennungsmethoden seien im folgenden kurz angegeben.

##### 1. Abtrennung mit Kohlepulver

200 mg Substanz wurden mit langsamen Neutronen bestrahlt, sodann in 20 cm<sup>3</sup> Acetonitril gelöst (Erwärmen auf etwa 45°C). Darauf wurden 20 mg gereinigte Blutkohle zugegeben und etwa 1 Min. tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Absitzen wurde auf einer Porzellannutsche (hartes Filter) abgesaugt und mit Acetonitril gut gewaschen. Das Filter wurde unter dem 100- $\mu$ -Al-Zähler gemessen. Die Ausbeute betrug etwa 80% des abtrennbaren Radiogoldes. Die Aktivität ließ sich durch Waschen (heiß) mit KCN-Lösung + wenig  $H_2O_2$  oder auch durch vorsichtiges Veraschen der Kohle und Aufnehmen in Königswasser leicht in Lösung bringen.

##### 2. Abtrennung auf nassem Wege

250 mg bestrahlte Au-Verbindung wurden in einen Schütteltrichter von 25 cm<sup>3</sup> gebracht und in 2 cm<sup>3</sup> Benzonitril gelöst. Danach wurden 2 cm<sup>3</sup>  $CHCl_3$  zugegeben, um eine Herabsetzung der Viskosität und ein schnelles Entmischen der beiden Phasen zu bewirken. Mit 10 cm<sup>3</sup> 0,5-proz. KCN-Lösung wurde gut durchgeschüttelt, 3 Min. absitzen gelassen und die (untere) organische Schicht abgelassen. Die verbliebene wäßrige Lösung wurde noch 3-mal hintereinander mit dem Lösungsgemisch Benzonitril und  $CHCl_3$  gewaschen. Die wäßrige Lösung war daraufhin ganz klar und enthielt alles abtrennbare Radiogold. Die Lösung wurde mit 12 Tropfen 20-proz. HCl angesäuert, mit  $H_2O$  auf 100 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, dann wurde heiß  $H_2S$  eingeleitet. Es zeigte sich keine Veränderung. Mit

<sup>3</sup> W. Diltthey, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1599 [1903].

<sup>4</sup> L. Vanino, Handb. d. präparativen Chemie, 2. Aufl., I. Bd., S. 284, Ferdinand Enke Verlag, 1921.

<sup>5</sup> L. Claisen, Liebigs Ann. Chem. **291**, 52 [1896].

wenig Träger (z. B. Bi) ließ sich die Aktivität leicht als Sulfid ausfällen oder auch elektrochemisch an Zn-Pulver abscheiden<sup>6</sup>. Es empfiehlt sich, die organische Au-Verbindung mit Petroläther — es genügen 30 bis 50 cm<sup>3</sup> — wieder auszufällen und vor dem erneuten Bestrahlen aus Acetonitril umzukristallisieren. Die Ausbeute an Aktivität beträgt nach diesem Verfahren über 95% des durch  $\gamma$ -Rückstoß aus dem Molekülverband losgelösten Radiogoldes.

#### Abscheidung durch Elektrolyse

Die kathodische Abscheidung des Radiogoldes führte auf zwei Wegen zum Erfolg. Die auf 1,5 cm<sup>3</sup> eingeeengte KCN-Radiogoldlösung wurde bei 60°C unter

<sup>6</sup> O. Erbacher, W. Herr u. U. Egidi, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 41 [1948].

Drehen des Gläschens mit 4 Volt und 0,01 Ampère auf 8×8 mm Pt-Elektroden 120 Min. elektrolysiert. In dieser Zeit wurden kathodisch etwa 90% des Radiogoldes abgeschieden. Die herausgenommene und noch unter Strom mit H<sub>2</sub>O abgespülte Kathode war absolut blank. Auch die Elektrolyse der schwefelsauren Lösung bei 25°C mit Zusatz von Ammonacetat, welche nach Treadwell<sup>7</sup> bessere Spurenabscheidung gewährleistet, brachte unter gleichen elektrischen Bedingungen ein gutes Ergebnis.

Das auf Pt niedergeschlagene Gold wurde in einer Cyankali-Lösung unter Zusatz eines Oxydationsmittels gelöst. Auch die anodische Polarisation in konz. HCl ist möglich. Das Radiogold bleibt dann z. Tl. in der Lösung, z. Tl. scheidet es sich an der Kathode ab.

<sup>7</sup> W. D. Treadwell, Helv. chim. Acta **4**, 364 [1921].

## Versuche mit Uran- und Thorzählrohren

Von WERNER WIEBE

Aus dem Röntgen-Forschungs-Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **3a**, 647—648 [1948]; eingegangen am 14. Oktober 1948) \*

Ein Messingzählrohr wird mit Uranoxyd bzw. mit Thoriumblech ausgekleidet und im Proportionalbereich betrieben. Bei Bestrahlung mit einer Neutronenquelle können die Bruchstücke der Kernspaltung von den  $\alpha$ -Teilchen unterschieden werden. Das Thorzählrohr kann zur Zählung von schnellen Neutronen benutzt werden.

Haxel<sup>1</sup> hat ein mit Uranoxyd ausgekleidetes Zählrohr mit verhältnismäßig hohem Druck zur Messung der Energie der Kerntrümmer beschrieben. Von uns wird ein Messingzählrohr niedrigen Druckes von 2,8 cm Innendurchmesser und 11 cm wirksamer Länge benutzt. Als Zählendraht dient ein Stahldraht von 0,2 mm Durchmesser; die Füllung ist ein Gemisch aus Alkoholdampf und Argon, mit einem Gesamtdruck von etwa 50 mm Hg. Die Innenwand des Rohres ist mit einer Schicht Uranoxyd überzogen, die mit wenig Zaponlack befestigt ist.

Die notwendige Zählspannung beträgt etwa 1000 Volt; sie wird einem stabilisierten Hochspannungsleichrichter entnommen.

Der Innendurchmesser des Zählrohrs entspricht einem Weg von rd. 3 mm in Normalluft, seine Achse einem Luftweg von etwa 11 mm. Ein Kernbruchstück von 60 MeV. Energie und 2 cm Reichweite verliert im Zählrohr also, wenn es mitten durch das Zählrohr senkrecht zu seiner Achse fliegt, etwa 9 MeV, d. h. es erzeugt  $3 \cdot 10^5$  Ionen-

paare. Sollen sich die Kernbruchstücke deutlich von  $\alpha$ -Teilchen unterscheiden lassen, so muß die durch sie erzeugte Ionenmenge größer sein als die größte, die ein  $\alpha$ -Teilchen hervorrufen kann. Ein  $\alpha$ -Teilchen, das (im ungünstigsten Falle) das Zählrohr parallel zu seiner Achse durchfliegt, erzeugt auf diesem Wege höchstens  $7 \cdot 10^4$  Ionenpaare. Es ist also zu erwarten, daß beide Teilchenarten sich gut unterscheiden lassen, wenn das Zählrohr im Proportionalbereich arbeitet.

Die Uranoxyd-Schicht entsendet so zahlreiche  $\alpha$ -Teilchen, daß sie durch das mechanische Zählwerk nicht mehr registriert werden können, wenn das Zählrohr im Auslösebereich arbeitet. Bei niedriger eingestellter Zählspannung kann man erreichen, daß nur noch wenige  $\alpha$ -Teilchen gezählt werden, die zufällig eine besonders große Ionenmenge erzeugen. Durch Nähern eines Radiumpräparates läßt sich beweisen, daß jetzt schon der Proportionalbereich eingestellt ist, denn die Gammastrahlung verursacht keine Vergrößerung der Stoßzahl.

Nun wird die Spannung weiter um etwa 20 Volt erniedrigt, so daß keine spontanen Zählungen mehr eintreten. Jetzt können nur noch solche

\* Die nachstehende Arbeit wurde Ende 1944 bei der Physik. Z. eingereicht, konnte dort aber aus zeitbedingten Gründen nicht mehr erscheinen.

<sup>1</sup> Haxel, Z. Physik **112**, 681 [1939].