

Versuch der Trennung von Calciumisotopen durch radiometrische Adsorptionsanalyse

Von R. Lindner

Abt. Kristallkinetik, Institut für Silikatchemie der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforsch. 9a, 798 [1954]; eingeg. am 15. Juli 1954)

Die vor über 10 Jahren in die kernchemische Praxis eingeführte „radiometrische Adsorptionsanalyse“ (d.h. die Verfolgung der Entmischung an einer Austauschersäule durch Messung der Radioaktivität der entmischten Atomarten) hatte seinerzeit zu Trennungen innerhalb der Gruppen Radium-Barium¹, Ceriterden² und Yttererden³ geführt.

Der Gedanke lag nahe, mit derartigen Methoden eine *einfach zu bestimmende* Isotopentrennung durchzuführen, nachdem die grundsätzliche Eignung von Ionenaustauschern schon 1938 durch Taylor und Urey⁴ nachgewiesen worden war.

Zu diesem Zwecke wurden 1944/45 verschiedene Salze, darunter solche der Elemente Ca und Cr, mit der Hochspannungsanlage in Berlin-Miersdorf bestrahlt. Damals wurden indessen keine ausreichenden spezifischen Aktivitäten erhalten.

Heute jedoch sind stark radioaktive Präparate beliebiger Elemente auf dem Markt, außerdem sind durch die nunmehr gut bekannten Ionenaustauscher auf Kunstharzbasis geeignete Vorbedingungen gegeben, so daß wir die Versuche vor einiger Zeit wieder aufnehmen.

Als erstes Element bot sich Calcium dar, das ein Hauptisotop von der Masse 40 (und daher das chemische Atomgewicht 40,08) hat, während das zu Indikatorzwecken vorwiegend benutzte Isotop von 180 d Halbwertszeit die Masse 45 hat. Hier sollten Verschiebungen im Isotopenmischungsverhältnis sich in Änderungen der spezifischen Aktivität bemerkbar machen.

Von den bisher durchgeführten Versuchen sei folgender als charakteristisch näher beschrieben:

100 mg (im Kjeller-Reaktor bestrahltes) Calciumcarbonat wurden in Salzsäure gelöst und auf eine mit Wasserstoffionen beladene Austauschersäule aus Dowex 50 (250–500 mesh) von 140 cm Länge und 11 mm Durchmesser gebracht. Bei einer Temperatur von 95°C wurde das Calcium mit einer 5-proz. Ammoniumcitratlösung von $p_H = 8$ verdrängt. Beim Druck 0,8 atü betrug die Filtriergeschwindigkeit 1 ml/cm² und min.

Der Durchbruch des Calciums (dessen Bewegung mit einiger Übung an einem Unterschied der Färbung des Austauschers beiderseits der p_H -Grenze, welcher das Calcium folgt, zu erkennen war) erfolgte nach ca. 700 ml Durchlauf, der Retentionsfaktor war ca. 0,06.

Das Calcium des etwa 1–2 cm breiten Bandes wurde in insgesamt ca. 40 ml Filtrat fraktioniert aufgefangen. Aus den einzelnen Fraktionen ließ sich das Calcium nach den bekannten Methoden der Gravimetrie als Oxalat ausfällen, auf Membranfiltern abfiltrieren und messen. Die Gewichte der einzelnen Fraktionen wurden durch Differenzwägungen von Filtern und Wägeschalen mit und ohne Fällung sowie nach Verglühen zu Oxyd im Platintiegelchen festgestellt. Die Messungen der Radioaktivität wurden an gleichen Gewichtsmengen der einzelnen Fraktionen (in gleichmäßiger, sehr dünner Schicht) wiederholt, um den Einfluß der Selbstabsorption in der Oxalatschicht auszuschalten (der bei Schichten < 3 mg/cm² jedoch zu gering war, um die beobachteten Effekte fälschen zu können).

Die Reinheit des radioaktiven Indikators ⁴⁵Ca in den einzelnen Fraktionen wurde durch Aufnahme von Absorptions- und Zerfallskurven kontrolliert. Eine chemische Verunreinigung der Calciumfraktionen war bei derart rigorosen Trennbedingungen weder zu erwarten noch konnte sie nachgewiesen werden.

Es sind folgende Ergebnisse zu nennen (Q -Werte > 1 bedeuten: Anreicherung; $Q < 1$: Abreicherung von ⁴⁵Ca).

Versuch 1 (100 mg CaCO₃ eingesetzt): Fraktion 1 (60% der Gesamtmenge): $Q = 0,88$; Fraktion 5: $Q = 1,51$.

Versuch 2 (gleiche Menge CaCO₃): Fraktion 1 (3% der Gesamtmenge): $Q = 0,54$, Fraktion 10: $Q = 1,63$.

Versuch 3 (10 mg CaCO₃ eingesetzt): Fraktion 1: $Q = 0,57$; Fraktion 8: $Q = 2,5$.

(Der maximale Trennfaktor in Versuch 3 beträgt also 4,38.)

Der Bezugswert für die mittlere Aktivität wurde aus dem Versuch selbst entnommen, er liegt bei Versuch 1 etwa 3%, bei Versuch 2 etwa 33% tiefer als der an der Ausgangslösung bestimmte.

Dies ist durch eine Einmischung inaktiven Calciums, aus der analytisch reinen (etwa 2,5 mg Ca pro Liter enthaltenden) Citratlösung stammend, zu erklären. Dies kann jedoch nicht einen erhöhten maximalen Trennfaktor vortäuschen, da ja das inaktive ⁴⁰Ca in den ersten Fraktionen angereichert ist. Überdies ist die „Verunreinigung“ im ersten Versuch prozentual gering im Verhältnis zum Trenneffekt und schließlich ist in jedem Fall eine erhebliche Anreicherung von ⁴⁵Ca (das stärker adsorbiert wird) über den Ausgangswert hinaus festzustellen.

Die Arbeit wird fortgesetzt (wobei auch versucht werden soll, die Anreicherung von ⁴⁸Ca durch Neutronenaktivierung festzustellen).

Ich danke auch an dieser Stelle dem Schwedischen Atomkomitee für die Unterstützung der Versuche sowie Ing. A. Tisell für seine Mitarbeit.

¹ R. Lindner, Z. phys. Chem. **194**, 51 [1944].

² R. Lindner, Z. Naturforsch. **2a**, 329 [1947].

³ R. Lindner u. O. Peter, Z. Naturforsch. **1**, 67 [1946].

⁴ I. Taylor u. H. C. Urey, J. Chem. Phys. **6**, 429 [1938].

