kontrastmittels, das 0,25 g Thoroxyd in kolloidaler Form pro cm^3 enthält) hat uns veranlaßt, einige physikalische Messungen über die Strahlungen anzustellen, die von Thorotrastdepots im Gewebe ausgehen. Solche Thorotrastdepots entstehen bei Injektion von Thorotrast einerseits an der Injektionsstelle im Gewebe, andererseits durch Transport in der Blutbahn, vor allem in Leber und Milz. Ein einmal gebildetes Thorotrastdepot bleibt unbegrenzt bestehen; von einer Wiederausscheidung aus dem Körper ist nichts bekannt.

Als Grundlage für eine einwandfreie Dosismessung wurde zunächst der Thoriumgehalt von Gewebsstücken (zumeist von Ratten) bestimmt. Das kann natürlich auf chemischem Wege geschehen. Wir haben statt dessen die Absorption weicher γ -Strahlen in den Gewebsstücken gemessen; bei einigermaßen kleiner γ -Energie (unter 100 keV) rührt diese Absorption praktisch allein vom Thoriumgehalt her. Wenn eine durch Bleibenden begrenzte Fläche (bei uns 2,5 cm $\varnothing$) von einem gleichmäßigen γ -Strahlfluß zwischen γ -Quelle und Nachweisinstrument durchsetzt wird, so ist die Schwächung dieses Flusses durch ein auf die Fläche gebrachtes Gewebstück angenähert dem gesamten Thoriumgehalt proportional, solange an keiner Stelle die Absorption ein gewisses Maß überschreitet. Als γ -Quelle erwies sich durch einige mm Aluminium gefilterte RaD-Strahlung (im wesentlichen 47 keV) als sehr günstig. Das Präparat wurde mit Zelluloid bedeckt, um die Bremsstrahlung des RaE klein zu halten. Zum Nachweis diente ein innen mit einer Zinnfolie ausgekleidetes Zählrohr, das im Gebiet um 50 keV besonders empfindlich ist. Diese Anordnung ist geeignet zur Messung von Thoriumgehalten von etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{2}$ g an Gewebsstücken von einigen mm Dicke.

Ganz ähnlich kann man natürlich in vivo Thoriumgehalte durch Röntgenaufnahmen messen, indem man zum Vergleich bekannte Thorium- oder Bleiabsorber mitphotographiert. Solche Messungen sind nicht allzu genau wegen der Störung durch Streustrahlung (Bucky-Blende verwenden!), infolge ungleichmäßiger Absorption im Knochen usw., sie genügen aber für praktische Zwecke vollkommen. Bei einem Patienten mit einer Thorotrastablagerung in der Leistenbeuge wurde mit dieser Methode eine maximale Thoriumkonzentration von etwa 0,3 g Thorium pro Gramm Gewebe gemessen.

Die Strahlendosis eines Thoriumdepots im Gewebe läßt sich mit Hilfe des Thoriumgehalts allein nicht berechnen. Zu den α -Strahlen des Thoriums kommen die seines Isotops, des Radiothors, sowie des Radiumisotops ThX und der weiteren Folgeprodukte. Der Radiothorgehalt von Thorotrast hängt vom Alter des Präparates ab und liegt zwischen 50 und 100% des Sättigungswertes. Die Folgeprodukte setzen sich damit im wesentlichen mit der Halbwertszeit des ThX (3,64 Tage) ins Gleichgewicht.

Für das Verhalten im Körper ist nun die Frage entscheidend, was mit den Folgeprodukten, also im wesentlichen mit ThX, geschieht. Wir haben diese Frage geprüft, indem wir bei Gewebsstücken frischgetöteter Tiere nach Strahlungen suchten, die nicht

vom Th oder RdTh herrühren können, also nach γ -Strahlen, α -Strahlen von mehr als 4 cm Reichweite und β -Strahlen. Es zeigte sich in allen Fällen, daß diese Strahlungen von einem niederen Anfangswert aus mit der Halbwertszeit des ThX einem Sättigungswert zustreben. Der Anfangswert betrug zwischen 14 und 39% der Sättigung. Das zeigt, daß das ThX und damit die Folgeprodukte laufend aus den Thorotrastdepots ausgeschieden werden mit einer Geschwindigkeit, die wohl von der Teilnahme des Gewebstücks am Kreislauf und von der Art der Ablagerung abhängt, und die größer ist als die Geschwindigkeit der Nachbildung des ThX aus RdTh.

Dieses Verhalten entspricht dem des Radiums, das im Körper bekanntlich im Knochensystem gespeichert wird. Das Radiumisotop MsTh I muß sich natürlich genau so verhalten wie ThX. Wegen seiner großen Halbwertszeit ist die Geschwindigkeit der Nachbildung viel kleiner als die der Ausscheidung. Man erwartet dementsprechend, daß im lebenden Gewebe in einem Thorotrastdepot kein RdTh mehr nachgebildet wird, so daß auch das RdTh mit der Zeit abfällt und schließlich nach Jahren nur reine Thoriumstrahlung übrig bleibt. Man könnte daran denken, diese Erscheinung direkt zur Reinigung des Thoriums zu RdTh zu verwenden.

Mit Hilfe dieser Erkenntnisse ist eine bessere Absetzung der Strahlendosis in thoriumhaltigen Geweben möglich als früher. Diese Frage wird an anderer Stelle diskutiert werden.

Verfolgung von Reduktions- und Oxydationsvorgängen mit der Emaniermethode von Otto Hahn

Von Robert Fricke und J. Kubach¹

Laboratorium für anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforsch. 4a, 154—155 [1949]; eingeg. am 13. Januar 1949)

Es wurden erstmalig Reduktions- und anschließende Oxydationsvorgänge mit der Emaniermethode von Otto Hahn verfolgt, und zwar an reinem Kupfer-II-Oxyd (sowie -Hydroxyd) und an Kupferoxyd auf Kieselgur als Trägersubstanz. Es wurde sowohl bei der Reaktionstemperatur selbst (LT-Kurve), als auch nach jedesmaligem Abschrecken auf Zimmertemperatur (RT-Kurve) gemessen. Parallel dazu wurden die Gewichtsverluste bzw. Gewichtszunahmen bestimmt und Röntgenaufnahmen gemacht.

Als besonderes Charakteristikum des Emaniervermögens bei der Reduktion ergab sich ein vorübergehendes Zunehmen des Emaniervermögens auf der RT-Kurve und parallel dazu auf der LT-Kurve ein sehr starkes Maximum (Ausspüleffekt, bzw. Zimenscher Spitzeneffekt).

Besonders charakteristisch für die Reoxydationen war ein vorübergehendes kräftiges Minimum des Emaniervermögens, welches verursacht ist durch eine Behinderung der Emanationsabgabe aus dem Metall

¹ Otto Hahn zum 70. Geburtstage. 97. Mitt. von R. Fricke u. Mitarbb. über aktive feste Stoffe.

durch Verstopfung der Poren und Zwischenräume bzw. durch eine Verbackung. Bei Kupfer ohne Trägersubstanz kündigt sich außerdem das Verglimmen als schnell einsetzende, besonders schnelle Oxydation auf der LT-Kurve durch einen ausgesprochenen Spitzeneffekt und auf der RT-Kurve durch ein kleines Maximum an.

Abgesehen von diesen neuen Effekten ergab sich bei der Entwässerung des kristallinen $\text{Cu}(\text{OH})_2$ mit Hilfe der Emaniermethode eine erste Stufe der Wasserabgabe, welche in Übereinstimmung mit früheren Befunden deutlich darauf hinweist, daß von Kupferoxyd auch niedrigere Hydratstufen existieren^{2,3}.

Die Versuche beweisen erneut die außerordentliche Fruchtbarkeit der Hahnschen Emaniermethode.*

² L. Losana, Gazz. chim. ital. **53**, 75 [1923].

³ Fricke-Hüttig, Hydroxyde und Oxydhydrate, Leipzig 1937, S. 390.

* Die ausführliche Arbeit erscheint in der Z. Elektrochemie.

Versuch der Trennung radioaktiver Ceriterden durch Ionenwanderung*

Von Roland Lindner

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforsch. **4a**, 155 [1949]; eingeg. am 10. Februar 1949)

Im Zusammenhang mit der Trennung radioaktiver Seltener Erden¹ wurde auch die Methode der Ionenwanderung in wäßriger Lösung auf ihre Anwendbarkeit untersucht.

Damals lagen Untersuchungen von Kendall und Clarke² sowie von Selwood und Hopkins³ vor. Kendall und Clarke haben nach der genannten Methode Yttrium gegenüber Erbium und Gadolinium gegenüber Samarium durch schnellere Wanderung angereichert, wie durch Atomgewichtsbestimmung festgestellt wurde. Außerdem ergab der Augenschein eine deutliche Trennung von Praseodym (vorn) gegenüber Neodym (hinten). Im gleichen System fanden Selwood und Hopkins keine Verschiebung im Mischungsverhältnis.

Wir untersuchten nun die Trennungen Lanthan/Cer und Lanthan/Praseodym, wobei die radioaktiven Atomarten sämtlich aus bestrahltem Uran isoliert worden waren.

Versuchsanordnung

Als Träger wurden je 10–20 mg der Chloride verwendet, die in etwa 1 cm³ 3-proz. Agar-Gel, zur Verhinderung der Konvektion, zur Ionenwanderung gelangten. Wie bei den Versuchen von Kendall wurde zwischen Kathode und das Erdengemisch Kaliumchlorid-Agar-Gel (0,7-n. an KCl), zwischen die Erden und die Anode Chromisulfat-Agar-Gel [0,3-n. an $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$] geschaltet. Als Elektroden wurden Platindrähte verwendet; als Elektrodenflüssigkeit diente an der Kathode Salzsäure, an der Anode wurde der Elektrolyt durch mit Chromisulfat vermischtes Chromhydroxyd ergänzt.

Die Wanderung geschah in Glasröhren von 6,5 mm Durchmesser, die in einem Blechtrög mit fließendem

Wasser gekühlt wurden. Feldstärken von 2,5–4 V/cm erzeugten Wanderungsgeschwindigkeiten von 1,9 bis 3,0 cm/h. Die gesamte Wanderungsstrecke betrug 76 cm (in 25 bzw. 40 Stdn.). Da nur eine 110-Volt-Gleichstromquelle zur Verfügung stand, mußte mehrmals neues Kaliumchlorid-Gel vorgelegt werden, um einerseits eine genügend hohe Feldstärke und damit Wanderungsgeschwindigkeit (nötig zum Nachweis unserer Aktivitäten des 40-h-Lanthans), andererseits aber auch eine einigermaßen lange Wanderungsstrecke zu erreichen.

Die dadurch entstehenden Unterbrechungen waren nur kurz, und die Stromstärke stieg stets bald auf den alten Wert.

Nach der Ionenwanderung wurde die Agarsäule aus dem Glasrohr gestoßen und der die Erden enthaltende Teil in Scheiben geschnitten, die einzeln in heißem Wasser gelöst wurden. Die Erden wurden mit Oxalsäure ausgefällt und die Fraktionen am Zählrohr gemessen.

Das Mischungsverhältnis in den einzelnen Fraktionen wurde wie üblich durch graphische Analyse der log Aktivität/Zeit-Kurven ermittelt.

Als Indikatoren dienten:

La 140 (40 h); Ce 144 (285 d) und
Pr 143 (12,8 d).

Ergebnisse

Lanthan/Cer: Trotz erheblichen Streuungen ist eine schwache Anreicherung von Cer in den vorderen Fraktionen unverkennbar. Nimmt man ein Ausgangsverhältnis 50 : 50 an, so liegt es hier bei 53% Cer zu 47% La, während in den letzten Fraktionen das Verhältnis umgekehrt ist.

(Die Literatur gibt für 25° eine 5% größere Beweglichkeit von Lanthanionen in wäßriger Lösung an; die vorliegenden Versuche wurden bei 14° — im Kühlwasser gemessen — durchgeführt.)

Lanthan/Praseodym: Hier reicht sich das Praseodym in den vorderen Fraktionen an, Verhältnis 54 : 46 gegen 45 : 55 in den letzten Fraktionen. Auch hier also wandert das höhere Element schneller.

Die hier gefundenen Trenneffekte sind jedenfalls klein; daher wurde die Methode nicht weiter verfolgt, sondern zugunsten der Adsorptionsanalyse aufgegeben, die ja gerade bei den Seltenen Erden nach den neuesten amerikanischen Ergebnissen⁴ außerordentlich erfolgreich ist.

Aber auch die Ionenwanderung dürfte mit verbesserter Methodik, wie etwa der von Keith und Brewer⁵, bei den Seltenen Erden erfolgreich sein.

* Diese Versuche wurden im Herbst 1943 ausgeführt. Vgl. R. Lindner, Diss. Berlin 1944.

¹ R. Lindner, Z. Naturforsch. **2a**, 333 [1947].

² J. Kendall u. B. L. Clarke, Proc. nat. Acad. Sci. USA **11**, 393 [1925].

³ P. W. Selwood u. B. S. Hopkins, Chem. Zbl. **1923** II, 1436.

⁴ Vgl. z. B. den Bericht von R. Lindner in Z. Naturforsch. **3b**, 219 [1948].

⁵ Keith u. Brewer, Res. nat. Bur. Standards, Februar 1947.