

KFK-358

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

August 1965

KFK 358

Institut für Radiochemie

Zwei neue Isotope des Technetiums, Tc-106 und Tc-107

Horst Feuerstein



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Kernforschungszentrum Karlsruhe

August 1965

KFK 358

Institut für Radiochemie

Zwei neue Isotope des Technetiums,
Tc-106 und Tc-107

von

Horst Feuerstein

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Herrn Prof.Dr.W.Seelmann-Eggebert danke ich für die Stellung des Themas und für die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Herrn Dr. A.von Baeckmann danke ich für Beratung und wertvolle Diskussionen.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. Einleitung	1
2. Indirekte Bestimmung der Halbwertszeiten von Tc-Isotopen	5
2.1 Halbwertszeiten von Tc-103 und Tc-106	8
2.2 Halbwertszeiten von Tc-105 und Tc-107	11
2.3 Halbwertszeiten von Tc-108 und Tc-109	13
3. Indirekte Bestimmung der Halbwertszeiten von Mo-Isotopen	15
4. Die γ -Spektren von Tc-103, Tc-104 und Tc-105	18
4.1 Diskussion	23
5. Weitere Untersuchungen an Tc-106 und Tc-107	24
5.1 β^- -Abfallkurven	24
5.2 γ -Spektren	25
6. Kumulative Ausbeute	28
6.1 Berechnung der y_k -Werte von Tc-105, Tc-106 und Tc-107	30
6.2 Durchführung der Bestimmungen	34
6.3 Ergebnisse	35
7. Die wahrscheinlichste Ladung Z_P bei der Kernspaltung	37
7.1 Ergebnisse	41
8. Suche nach Tc-108	45

	<u>Seite</u>
Anhang 1 Gewinnung der Ausgangsprobe	48
Anhang 2 Chemische Trennverfahren	
2.1 Schnelle und quantitative Abtrennung des Tc von Mo, Ru, Rh und Pd	50
2.2 Abtrennung der Tochternuklide aus der Tc-Probe	53
2.3 Schnelle Abtrennung reiner Tc-Präparate aus der Spaltproduktmischung	54
2.4 Herstellung der Ru-Präparate	57
2.5 Herstellung der Rh-Präparate	58
2.6 Herstellung der Pd-Präparate	60
Anhang 3 Näherungsverfahren zur Bestimmung von t_x	61
Zusammenfassung	63
Literatur	65

1. Einleitung

Technetium, das Element 43 des Periodischen Systems der Elemente, besitzt in Übereinstimmung mit den Mattauch'schen Isobarenregeln kein stabiles Isotop. Bisher wurde auch noch kein natürliches Vorkommen von Technetium auf der Erde nachgewiesen, jedoch wurden Technetiumlinien in den Spektren von Sternenlicht aufgefunden (1).

Im Jahre 1937 erhielten Perrier und Segrè erstmals Technetium beim Beschuß von Molybdän mit Deuteronen. Durch die Entwicklung der Kernreaktoren sind nun auch größere Mengen Technetium (Tc-99) zugänglich geworden, so daß seine Chemie inzwischen weitestgehend bekannt ist (2).

8 Isotope des Technetiums wurden bisher unter den Spaltprodukten aufgefunden und untersucht. Es handelt sich um die Isotope 98 bis 105. Abb. 1 ist ein Auszug aus der Nuklidkarte im hier interessierenden Massengebiet, in dem auch die Isobarenausbeuten für die Spaltung von U-235 und Pu-239 mit thermischen Neutronen eingetragen sind. Man sieht, daß mit zunehmender Massenzahl die Ausbeuten bei der Plutonium-Spaltung günstiger sind als bei der Spaltung von Uran. Aus diesem Grunde wurde bei den meisten Experimenten Plutonium-239 bestrahlt.

Ziel dieser Arbeit war es, Untersuchungen an Tc-Isotopen der Massenzahlen größer als 102 durchzuführen, welche durch Kernspaltung gewonnen wurden. Dieses hatte allerdings den Nachteil, daß Technetium immer erst aus dem Gemisch der Spaltprodukte abgetrennt werden mußte.

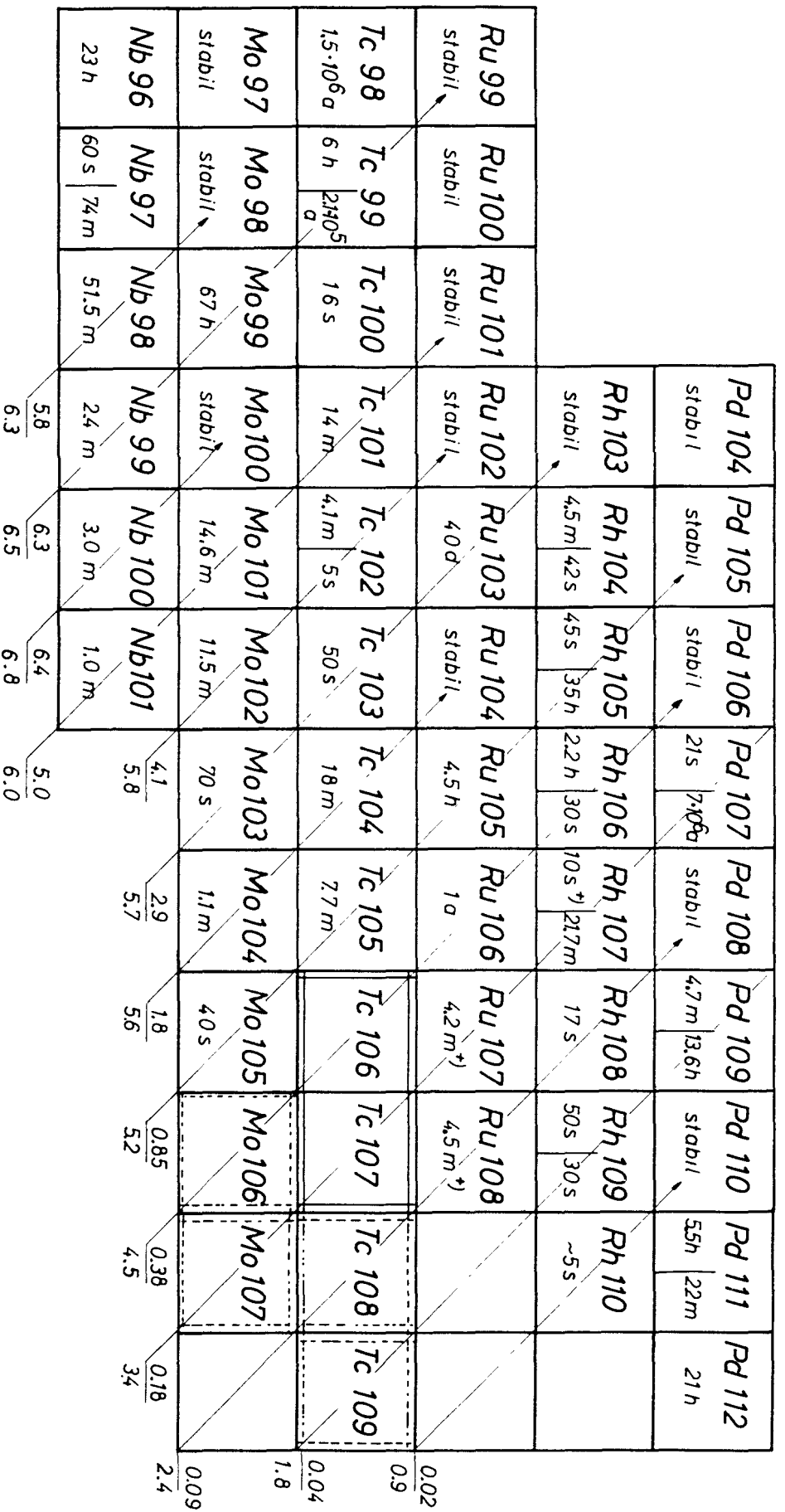


Abb.1: Ausschnitt aus der Nuklidkarte (3) mit Angabe der Isobarenabschnitte für die Spaltung von u-235 (über dem Strich) und Pu-239 (unter dem Strich) mit thermischen Neutronen.

[†]) Nach Pierson und Griffin (30).

Die Untersuchung der kurzlebigen Spalt-Technetium-Isotope setzt ein schnelles Abtrennverfahren für Tc aus den Spaltprodukten voraus. Kienle et.al. (4) erhielten das Tc durch zweimalige Sublimation von Molybdäncarbonyl, das sie aus der Spaltproduktmischung abtrennten. Die Bedingung dabei ist naturgemäß die, daß die Halbwertszeit der Mo-Isotope, bei deren Zerfall das Technetium gebildet wird, groß genug für eine Sublimation ist. Dies ist in den Isobarenreihen 99, 101, 102, 103, 104 und 105 der Fall. Kienle et.al. (5 bis 7) bestimmten auch die Halbwertszeiten der Molybdänisotope 103, 104 und 105. Hinweise auf Tc-Isotope mit Massenzahlen größer als 105 erhielten sie nicht.

Zur indirekten Bestimmung der Halbwertszeiten von Technetium- und Molybdän-Isotopen war es notwendig, ein sehr schnelles Verfahren zur sauberen Abtrennung des Tc von Mo, Ru, Rh und Pd zu entwickeln. Dieses Verfahren ist im Anhang 2, Seite 50 beschrieben.

Die Bestimmung der Halbwertszeiten der Tc-Isotope erfolgte so, daß nach der Technetiumabtrennung aus der Spaltproduktprobe in definierten Zeitabständen die Folgeprodukte des Tc, das Ru, Rh und Pd aus der Tc-Fraktion abgetrennt wurden. Man erhielt dann eine Reihe von Proben der Tc-Folgeprodukte mit unterschiedlichen Aktivitäten an Ru bzw. Rh oder Pd, aus denen sich die Halbwertszeiten der Tc-Mütter bestimmen ließen (s. Seite 5).

Bei der Bestimmung der Halbwertszeiten der Mo-Isotope wurde in definierten Zeitabständen Technetium aus der Spaltproduktlösung abgetrennt und aus den Tc-Aktivitäten dieser Fraktionen die Mo-Halbwertszeit ermittelt (s.S.15). Zweckmäßigerweise wurde dabei nicht das kurzlebige Technetium, sondern nach dessen Zerfall ein längerlebiger Tochternuklid präpariert und gemessen.

Sowohl bei der Bestimmung der Halbwertszeiten der Mo-Isotope als auch bei der von Tc-Isotopen muß die Trennung des Tc von Mo, Ru, Rh und Pd quantitativ sein, dagegen ist es nicht wesentlich, andere Spaltprodukte, wie z.B. Jod, abzutrennen, wenn anschließend radiochemisch reine Ru bzw. Rh oder Pd- Präparate hergestellt werden.

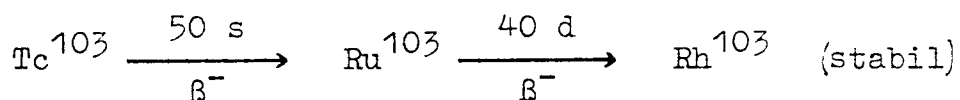
Für direkte Untersuchungen an den kurzlebigen Tc-Isotopen muß die Abtrennung des Tc aus den Spaltprodukten schnell sein und radiochemisch saubere Präparate liefern, dagegen ist es unerheblich, ob eine gute chemische Ausbeute an Tc erzielt wird oder nicht.

2. Indirekte Bestimmung der Halbwertszeiten von Tc-Isotopen

Die indirekte Bestimmung der Technetium-Halbwertszeiten wurde wie folgt durchgeführt: ⁺)

Aus einer alkalischen Amin enthaltenden Spaltprodukt-Lösung wurde das Tc, 20 bis 30 s nach Bestrahlungsende, mit Bromoform zum Zeitpunkt $t_0 = 0$ heraustrahiert. Aus dieser Lösung von Tc in Bromoform wurden zu den Zeitpunkten $t_1, t_2 \dots$ die aus dem Tc gebildeten Tochternuklide herausgewaschen. Auf diese Weise bekam man eine Reihe von Proben, deren Aktivitäten an Ru bzw. Rh und Pd in Beziehung standen zu den Ausgangsmengen der Tc-Isotope und deren Halbwertszeiten. Die Halbwertszeiten können rechnerisch und graphisch ermittelt werden.

Als Beispiel soll die Bestimmung der Halbwertszeit von Tc-103 dienen. Gemessen wurde in diesem Falle die Aktivität des Ru-103, das nach



aus dem Tc-¹⁰³ gebildet wird und das zum Rh-103 zerfällt. Wenn man den Zerfall des Ru-103 während seiner Bildung wegen seiner langen Halbwertszeit vernachlässigt, so hat man mit den in den einzelnen Proben enthaltenen Mengen an Ru-103 die Anzahl der Tc-103-Atome, die in der Zeit $(t_1 - t_0)$ bzw. $(t_2 - t_1) \dots$

⁺) Einzelheiten über die verwendeten chemischen Trennverfahren s. Anhang 2, Seite 50

zerfallen sind. Waren zur Zeit $t_0 = 0$ N_0 Atome Tc-103 vorhanden und ist λ die Zerfallskonstante von Tc-103, so sind an Tc-103 vorhanden:

zur Zeit t_0 N_0^{Tc}

$$t_1 \quad N_1^{\text{Tc}} = N_0^{\text{Tc}} \cdot e^{-\lambda t_1}$$

$$t_2 \quad N_2^{\text{Tc}} = N_0^{\text{Tc}} \cdot e^{-\lambda t_2} = N_1^{\text{Tc}} e^{-\lambda (t_2 - t_1)}$$

$$t_3 \quad N_3^{\text{Tc}} = N_0^{\text{Tc}} \cdot e^{-\lambda t_3} = N_2^{\text{Tc}} e^{-\lambda (t_3 - t_2)}$$

usw.

In der Ruthenium-Probe I befinden sich somit

$$N_I^{\text{Ru}} = N_0^{\text{Tc}} - N_1^{\text{Tc}} = N_0^{\text{Tc}} (1 - e^{-\lambda t_1})$$

in der Probe II

$$N_{II}^{\text{Ru}} = N_1^{\text{Tc}} - N_2^{\text{Tc}} = N_0^{\text{Tc}} (e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2})$$

usw.

Atome Ruthenium-103. Die Mengen an Ru-103 in den einzelnen Proben, N_I^{Ru} , N_{II}^{Ru} usw. wurden bestimmt. N_0^{Tc} ergibt sich als Summe aller N^{Ru} -Mengen. Somit bleibt in den Gleichungen für N_I^{Ru} usw. als einzige Unbekannte λ stehen.

Auch könnte man N_0^{Tc} eliminieren, indem man bildet:

$$\frac{N_I^{\text{Ru}}}{N_{II}^{\text{Ru}}} = \frac{1 - e^{-\lambda t_1}}{e^{-\lambda t_1} - e^{-\lambda t_2}}$$

usw.

In jedem Falle erhält man eine Anzahl von λ -Werten, aus denen sich ein Mittelwert als Zerfallskonstante des Tc-103 ergibt.

Die graphische Bestimmung der Halbwertszeit von Tc-103 aus den Werten N_I^{Ru} , N_{II}^{Ru} usw. wurde folgendermaßen durchgeführt:

Trägt man die mittleren Bildungsrate

$$BR_I^{\text{Ru}} = \frac{N_I^{\text{Ru}}}{(t_1 - t_0)}$$

$$BR_{II}^{\text{Ru}} = \frac{N_{II}^{\text{Ru}}}{(t_2 - t_1)} \quad \text{usw.}$$

gegen den jeweiligen Zeitpunkt t_x auf, an dem die über ein Zeitintervall gemittelte Bildungsrate gleich der tatsächlichen Bildungsrate zur Zeit t_x ist, so erhält man eine Kurve, die mit der Halbwertszeit von Tc-103 abfällt.

Wenn die Bildungsdauer $(t_1 - t_0)$ bzw. $(t_2 - t_1)$ usw. kleiner ist als die Tc-103-Halbwertszeit, so kann man sie durch die mittlere Bildungszeit

$$\left(t_0 + \frac{t_1 - t_0}{2} \right) \text{ bzw. } \left(t_1 + \frac{t_2 - t_1}{2} \right) \text{ usw.}$$

ersetzen. Wird die Bildungsdauer ähnlich oder größer als die Halbwertszeit, so kann man t_x über ein Näherungsverfahren errechnen (s. Anhang 3, Seite **61**).

Bei Tc-105 und Tc-107 wurden Rh-105 bzw. Rh-107, bei Tc-109 das Pd-109 gemessen. Auch bei diesen Nukliden sind die Halbwertszeiten der gemessenen Nuklide groß genug, um die Halbwertszeiten der Tc-Isotope in analoger Weise berechnen zu können.

2.1 Halbwertszeiten von Tc-103 und Tc-106

In den aus den Tc-Fractionen abgetrennten Ru-Proben wurde stets Ru-103 und Ru-106 gefunden, was darauf hinwies, daß auch Tc-106 eine hinreichend lange Halbwertszeit haben muß. Über eine β^- -Absorptionsanalyse konnten die Einzelaktivitäten von Ru-103 und Ru-106 bestimmt werden. Ru-106 ist im Gleichgewicht mit Rh-106 ($30 \text{ s } T_{1/2}$), welches mit β -Maximalenergien bis über 3,5 MeV zerfällt, dagegen liegt die β -Maximalenergie für Ru-103 bei 0,2 MeV, wenn man von einem prozentual sehr geringen Anteil mit 0,97 MeV absieht. Bei der β^- -Messung mit dem Methandurchflußzähler unter der verwendeten Geometrie werden, wenn das Präparat mit einer 1 mm dicken Plexiglasscheibe abgedeckt ist, nur noch 4 % der Ru-103, jedoch noch 96 % der Ru-106-Aktivität gemessen, die ohne Absorber registriert wird. Bedeutet A

den Meßwert ohne Plexiglasabdeckung und B den Meßwert, der mit einer 1 mm Plexiglasabdeckung erhalten wird, so bekommt man:

$$(\text{Ru-106}) = 1.087 (B - 0,04 A)$$

$$(\text{Ru-103}) = A - (\text{Ru-106})$$

Eine Korrektur für die relative chemische Ausbeute des ganzen Trennungsganges einschließlich der Extraktion für die einzelnen Ru-Trennungen kann hier leicht so durchgeführt werden, daß man die Halbwertszeit des Tc-103 in der Abfallkurve als bekannt annimmt (50 s, eigener Wert und nach Kienle (4,5)). Trägt man diese Abfallgerade in die Meßpunkte für Tc-103 ein, so erhält man mit der Abweichung der einzelnen Punkte von dieser Geraden die Ru-Ausbeute der einzelnen Proben. Korrigiert man die Ru-106-Werte mit diesen Ausbeuten, so bekommt man für Tc-106 jeweils nur geringe Abweichungen der Meßpunkte von einer Geraden. Abb. 2 zeigt eine solche Abfallkurve, in der neben den Meßpunkten für Ru-106 auch die über Tc-103/Ru-103 korrigierten Meßpunkte eingezeichnet sind.

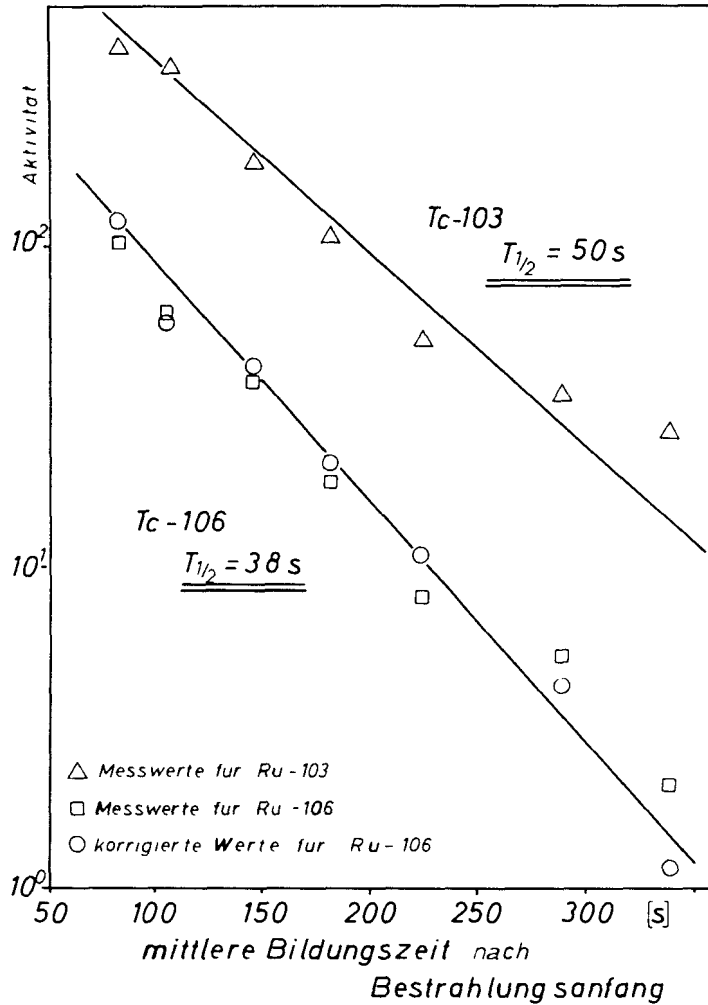


Abb. 2: Abfallkurven zur indirekten Bestimmung der Halbwertszeiten von Tc-103 und Tc-106.

Folgende Halbwertszeiten wurden ermittelt:

$$\text{Tc-103} : T_{1/2} = 50 \pm 4 \text{ s}$$

$$\text{Tc-106} : T_{1/2} = 38 \pm 3 \text{ s}$$

2.2 Halbwertszeiten von Tc-105 und Tc-107

Wie aus Abb.1 zu ersehen ist, haben Tc-105 und Tc-107 Rhodium-Enkel, die sich leicht messen lassen, und deren Halbwertszeiten lang genug sind, um ihre Abtrennung durchzuführen zu können. Aus diesem Grunde wurden die Halbwertszeiten beider Nuklide über ihre Enkel bestimmt.

Ziel der Untersuchungen bei Tc-105 war die Suche nach einem kurzlebigen, β^- -aktiven isomeren Zustand. Ein solcher sollte auf Grund einer Systematik der ug-Kerne im untersuchten Massenbereich existieren.

Rh ¹⁰⁵ 35h	Rh ¹⁰⁷ 22m	Rh ¹⁰⁹ 30s
Tc ¹⁰³ 50s	Tc ¹⁰⁵ 7,7m	Tc ¹⁰⁷ 29s
Nb ⁹⁷ 74m	Nb ⁹⁹ 2,4m	Nb ¹⁰¹ 1,0m

Während bei Rh und bei Nb die Halbwertszeiten mit steigender Massenzahl eindeutig abfallen, liegt der Wert für Tc-105 zu hoch, was darauf hinweisen könnte, daß das Tc-105 nicht der Grundzustand ist.

Abb.3 zeigt die für Tc-105 nach dem beschriebenen Verfahren erhaltene Abfallkurve. Die Halbwertszeit wurde zu

$$\text{Tc-105} : T_{1/2} = 8,0 \pm 0,2 \text{ Minuten}$$

gefunden, ein Wert, der mit dem von Kienle et.al. (4,6) angegebenen übereinstimmt. Es konnte nachgewiesen werden, daß ein β^- -aktiver isomerer Zustand mit einer längeren Halbwertszeit als 2 Minuten nicht vorhanden ist.

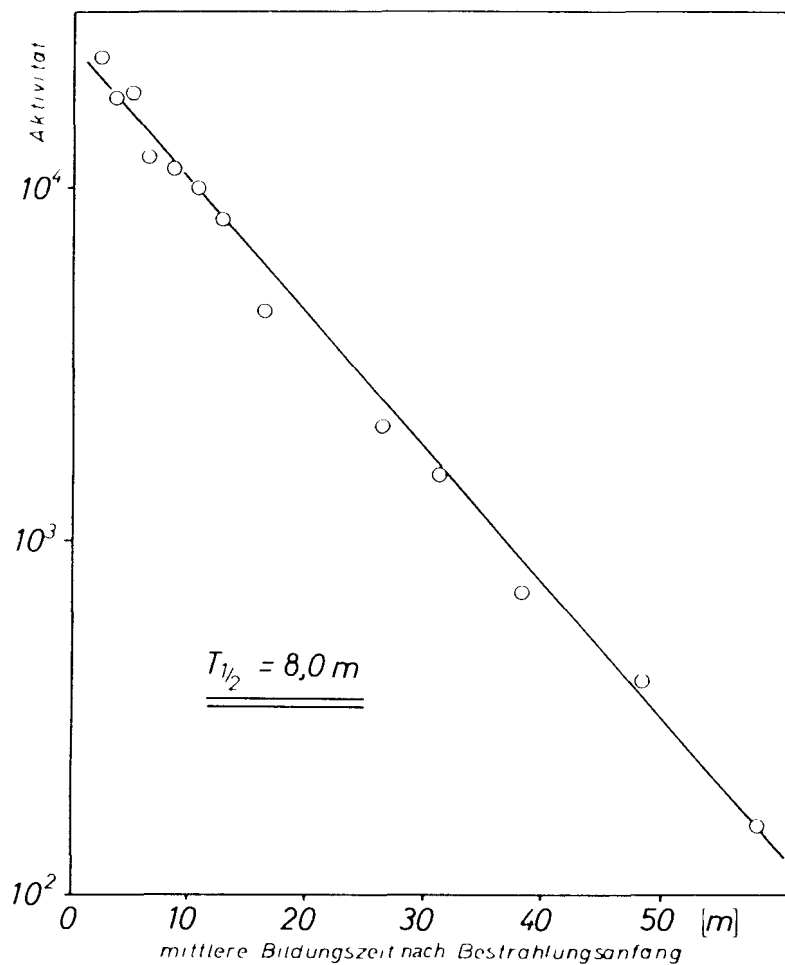


Abb. 3: Abfallkurve zur indirekten Bestimmung der Halbwertszeit von Tc-105

Das besagt jedoch nicht, daß nicht doch ein kurzlebiger Isomer des Tc-105 existiert, z.B. ein kurzlebiger Grundzustand, in den das 8 m Tc-105 übergeht. Auch in diesem Fall würde Tc-105 mit einer Halbwertszeit von 8 m abfallen. Für eine solche Deutung kann auch sprechen, daß Kienle et.al. (4) keine Koinzidenz zwischen der von ihnen gefundenen 0,11 MeV- γ -Linie und den von ihnen angegebenen β -Gruppen fanden.

Tc-107 wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Es wurde lediglich 1943 erwähnt (8), daß seine Halbwertszeit kürzer als 1,5 m sein muß. Mit dem zuvor beschriebenen Verfahren wurde gefunden:

$$\text{Tc-107 : } T_{1/2} = 29 \pm 3 \text{ s}$$

Abb. 4 zeigt eine typische der erhaltenen Abfallkurven.

2.3 Halbwertszeiten von Tc-108 und Tc-109

Ein Versuch zur Bestimmung der Halbwertszeit von Tc-108 ist auf Seite 45 beschrieben.

Bei der Suche nach Tc-109 wurde nach gleicher Methode verfahren wie bei Tc-103 bis Tc-107 und das Pd-109 präpariert. Es wurde jedoch kein eindeutiges Ergebnis mehr erhalten. Dies kann zum Teil auch damit zusammenhängen, daß auch bei der Plutoniumbestrahlung die Spaltausbeute der Reihe 109

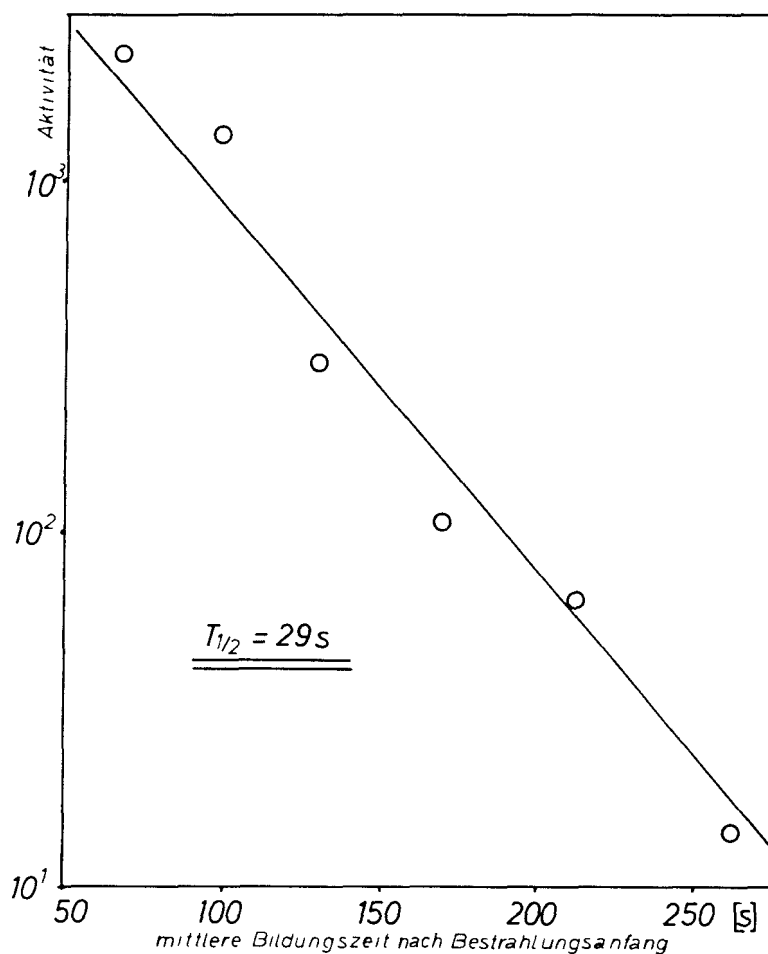


Abb. 4: Abfallkurve zur indirekten Bestimmung
der Halbwertszeit von Tc-107

gering ist, so daß die Meßrate sehr klein wird und sich auch schwache Verunreinigungen an anderen Spaltprodukten im Präparat sehr stark bemerkbar machen. Dadurch konnten in allen Versuchen nur 1 bis 2 Meßwerte je Abfallkurve erhalten werden. Auf Grund der Ergebnisse kann lediglich ausgesagt werden, daß die Halbwertszeit von Tc-109 kürzer als 8 s ist.

3. Indirekte Bestimmung der Halbwertszeiten von Mo-Isotopen

Nachdem in den letzten Jahren Kienle et.al. (4 bis 7) die Halbwertszeiten von Mo-103, Mo-104 und Mo-105 bestimmten, wurde hier versucht, die Halbwertszeiten von Mo-106 und Mo-107 zu ermitteln. Die Halbwertszeiten müßten wesentlich kürzer sein als die für Mo-103 bis Mo-105, da andernfalls Kienle et.al. (5 - 7) Hinweise auf Tc-106 und Tc-107 erhalten haben müßten. In ihren Spektren für Tc-103 ist jedoch die 0,28 MeV γ -Linie des Tc-106 (s. Seite 25) nicht vorhanden.

Das Verfahren für die indirekte Bestimmung der Mo-Halbwertszeiten ist auf Seite 4 angedeutet worden. In bestimmten Zeitabständen wird aus der alkalischen, Amin enthaltenden Spaltproduktlösung Technetium mit Bromoform extrahiert. Aus den Tc-Fractionen werden nach dem Zerfall des Tc die daraus gebildeten Ru- bzw. Rh-Atome ausgewaschen und präpariert. Die Berechnung erfolgte analog zu der Berechnung der Tc-Halbwertszeiten. Untersucht wurden Mo-103, Mo-105, Mo-106 und Mo-107. Für Mo-103 und Mo-105 konnten die von Kienle angegebenen Werte bestätigt werden.

$$\text{Mo}^{103} : T_{1/2} = 64 \pm 5 \text{ s}$$

$$\text{Mo}^{105} : T_{1/2} = 42 \pm 3 \text{ s}$$

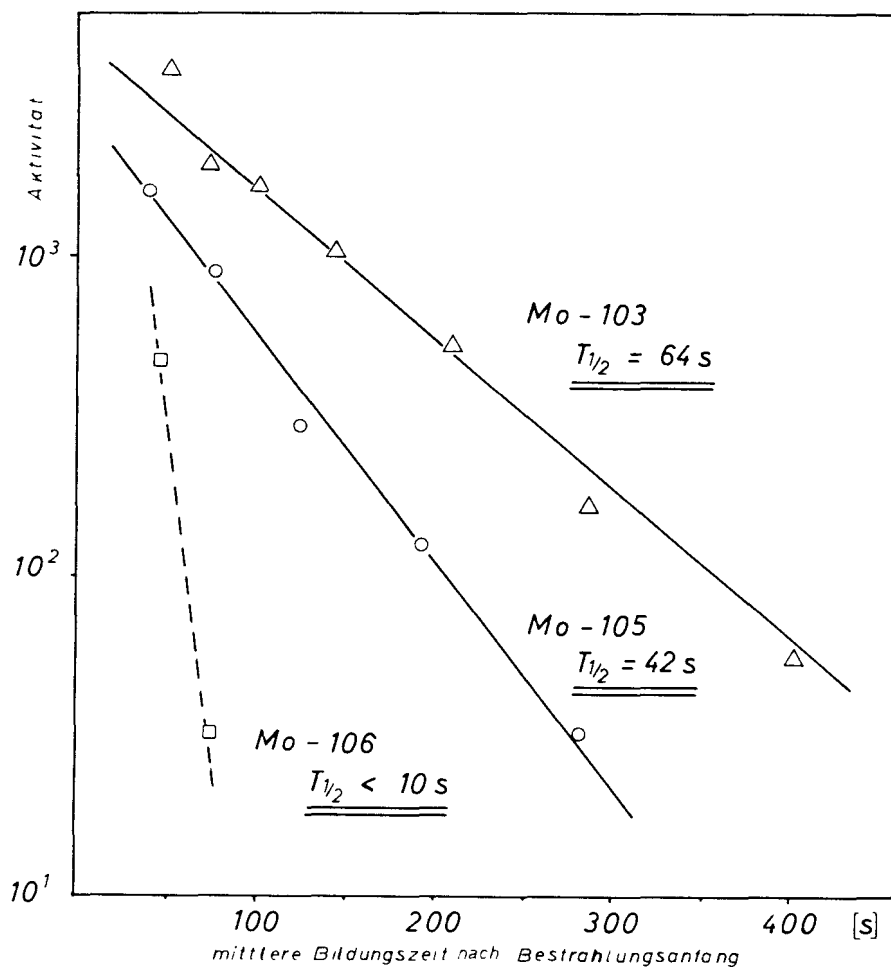


Abb. 5: Abfallkurven zur indirekten Bestimmung der Halbwertszeiten von Mo-103, Mo-105, Mo-106

Für Mo-106 und Mo-107 wurden keine Halbwertszeiten gefunden. Ru- bzw. Rh-Probe 2 enthielt bei allen Versuchen nur noch wenige Prozent der Aktivität von Probe 1, in Probe 3 war dann stets die Aktivität nicht mehr nachweisbar. Da sich aber die Verschleppung von einigen Prozent Aktivi-

tät nie ganz ausschließen läßt, z.B. können geringe Mengen Phase verschleppt werden, sind die Ergebnisse nicht eindeutig genug, um für die Mo-Isotope eine Halbwertszeit angeben zu können. Für beide Nuklide kann lediglich gesagt werden, daß ihre Halbwertszeiten kürzer als 10 Sekunden sind.

Abb.5 zeigt die für die Mo-Isotope erhaltenen Abfallkurven.

4. Die γ -Spektren von Tc-103, Tc-104 und Tc-105

Die letzte Mitteilung über die γ -Spektren von Tc-103 bis Tc-105 ist gegen Ende 1963 von Kienle und Mitarbeitern (4) veröffentlicht worden. Von diesen Autoren wurden folgende γ -Linien angegeben:

Für Tc-103 bei 135, 215 und 350 KeV, für Tc-104 ein sehr komplexes γ -Spektrum, in dem 19 γ -Linien aufgefunden wurden:

0,36 MeV	1,58 MeV	3,4 MeV
0,53	1,63	3,7
0,63	1,90	4,0
0,89	2,18	4,4
1,15	2,53	4,7
1,25	2,65	
1,37	3,15	

Für Tc-105 wurde nur eine γ -Linie bei 110 KeV festgestellt. Die Autoren weisen jedoch darauf hin, daß noch weitere γ -Linien vorhanden sein müssen, da mehrere β_{Max}^- -Energien aufgefunden wurden.

Abb. 6 bis 8 zeigen die bei der Durchführung dieser Arbeit erhaltenen Spektren dieser Nuklide. Die Präparate hierzu wurden wie folgt hergestellt:

Abb. 6, Tc-103:

Bestrahlung von 100 μg U-235, 50 s bei einem Fluß von 3×10^{13} Neutronen/cm².s, 1. Extraktion aus der Spaltproduktlösung 140 s nach Bestrahlungsende, Bromoformphase

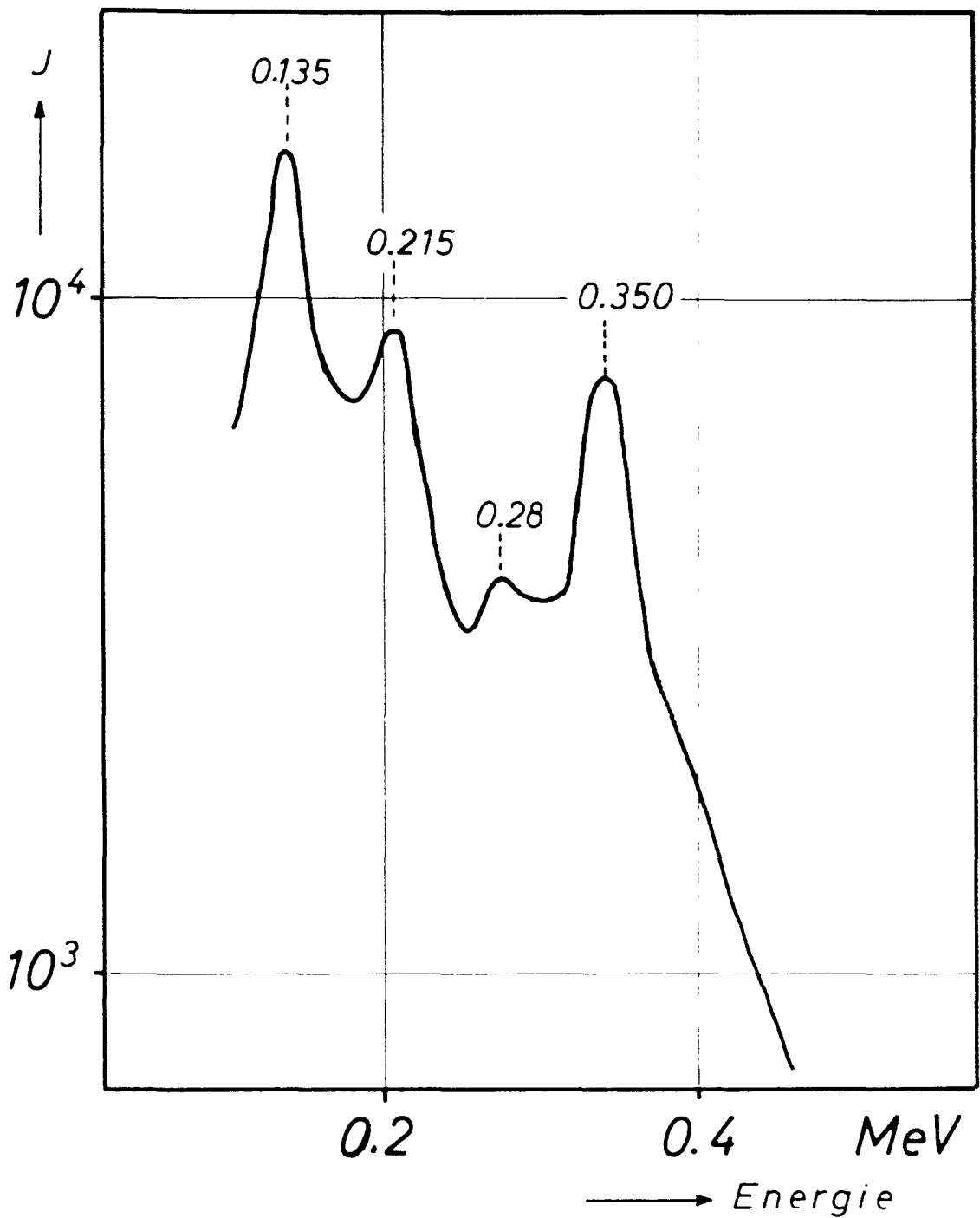


Abb. 6: γ -Spektrum von Tc-103 mit weniger als 20 %
Fremdaktivitat (Tc-101, Tc-104, Tc-105)
Victoreen-400-Kanal-Analysator, 2 x 2 inch
Kristall, Geometrie 2 %

verworfen, 50 s nach der ersten Extraktion erfolgte die 2. Extraktion mit Bromoform-Amin, die Bromoformschicht mit dem aus dem Mo-103 nachgebildeten Tc-103 wurde wie auf Seite 54 beschrieben weiterverarbeitet. Durch diese Trennzeiten ist garantiert, daß keine Tc-106 und Tc-107-Aktivitäten mehr im Präparat vorhanden sind. Abgebildet ist ein Differenzspektrum, in dem Tc-101/Tc-104 abgezogen wurde.

Abb. 7, Tc-104:

Bestrahlung von 100 μg Pu-239, 40 s bei einem Fluß von 3×10^{13} Neutronen/cm²·s, 1. Extraktion 20 s nach Bestrahlungsende. Zu diesem Zeitpunkt ist die gebildete Tc-101-Menge noch vernachlässigbar klein. 90 Minuten danach (Zerfall des Tc-105) wurde das Bromoform wie auf Seite 54 beschrieben weiterverarbeitet. Das Tc-104-Spektrum ist praktisch frei von γ -Linien anderer Nuklide. Erst 200 Minuten nach Meßbeginn war ein geringer Anteil an 6-Stunden Tc-99 m zu erkennen. Auch die Hauptlinie von Tc-101 bei 0,31 MeV ist nicht zu erkennen. Der β^- -Abfall der Probe wurde über 8 Halbwertszeiten verfolgt und ergab für Tc-104

$$T_{1/2} = 18,0 \pm 0,1 \text{ Minuten.}$$

Abb. 8, Tc-105:

Bestrahlung von 100 μg Pu-239, 30 s bei einem Fluß von 3×10^{13} Neutronen/cm²·s, 1. Extraktion 20 s nach Bestrahlungsende, weitere Präparation 9 Minuten später (Zerfall des Tc-103) wie auf Seite 54 beschrieben. Die Abb. 8 zeigt ein Differenzspektrum, Tc-101/104 wurden abgezogen, der geringe Anteil an Ru-105-Aktivität macht sich im Spektrum nicht bemerkbar.

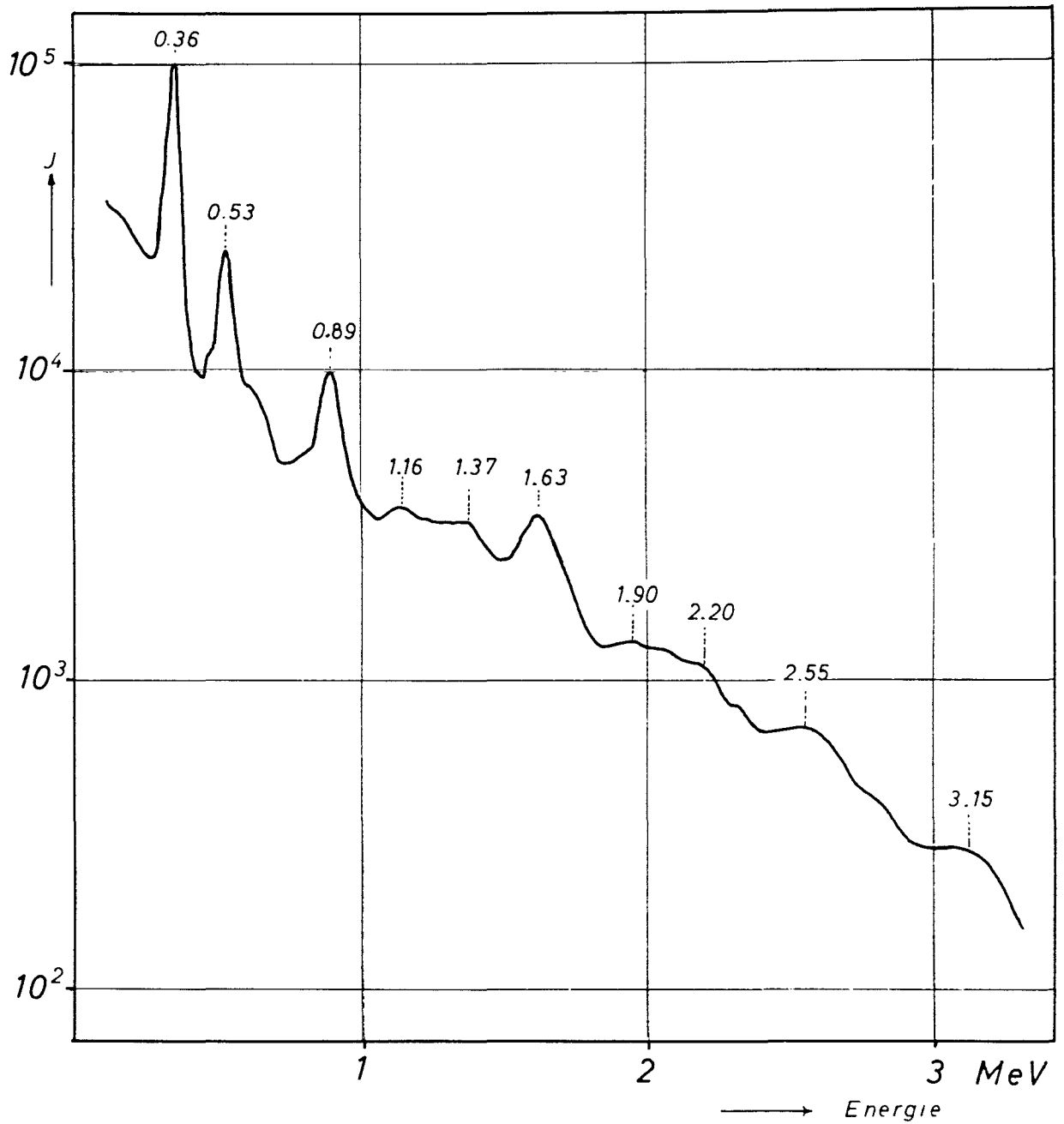


Abb. 7: γ -Spektrum von Tc-104 mit weniger als 5 % Tc-101
RCL-512-Kanal-Analysator, 3 x 3 inch Kristall
Geometrie 2 %

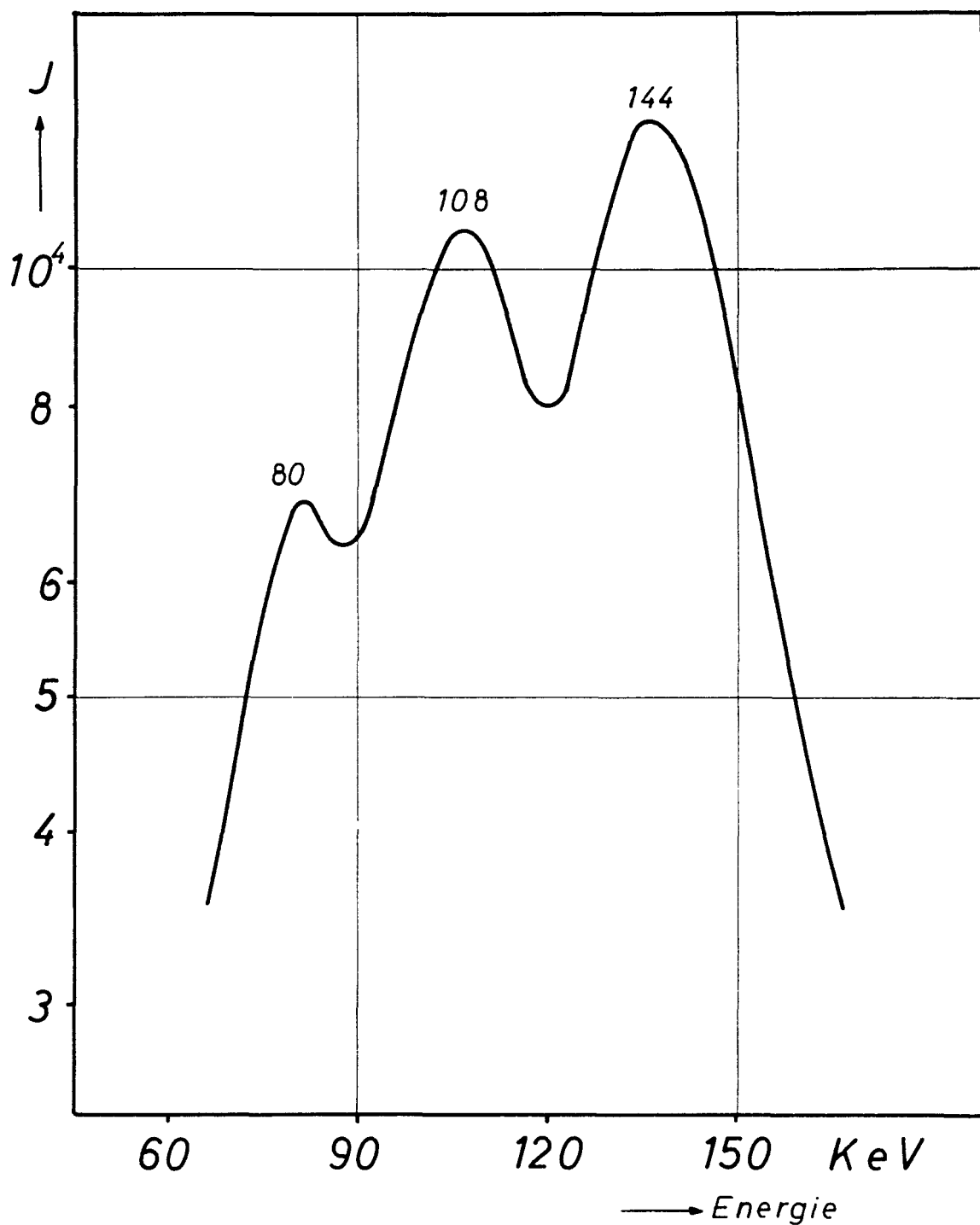


Abb. 8: Niederenergetischer Teil des γ -Spektrums von Tc-105 mit weniger als 10 % Fremdaktivitat (Tc-101 und Tc-104)
RCL-512-Kanal-Analysator, 3 x 3 inch Kristall, Geometrie 2 %

4.1 Diskussion

Bei Tc-103 wurden die von Kienle et.al. angegebenen drei Linien aufgefunden. Merkwürdigerweise ist im Spektrum aber auch eine schwache Linie bei 0,28 MeV vorhanden, die nicht zu erwarten wäre, wenn sie zu Tc-106/107 gehört (s. Seite 25).

Eine endgültige Erklärung über die Zuordnung dieser Linie war jedoch nicht möglich.

Bei Tc-104 ist ein fast Tc-101 freies Spektrum dargestellt. Es konnten nur die von Kienle et.al. beschriebenen Linien gefunden werden, neue Linien wurden nicht entdeckt.

Bei Tc-105 wurden zwei weitere γ -Linien, die eindeutig mit 8-Minuten Halbwertszeit abfallen, aufgefunden. Damit ergeben sich nunmehr insgesamt 3 Linien bei 80, 108 und 144 KeV.

Zu den Spektren von Tc-103 und Tc-105 ist noch zu ergänzen, daß beide eine Fortsetzung zu höheren Energien haben, jedoch konnten keine markanten Linien mehr festgestellt werden. Möglicherweise handelt es sich nur um einen Bremsstrahlungsuntergrund.

5. Weitere Untersuchungen an Tc-106 und Tc-107

Es wurde versucht, β^- -Abfallkurven und γ -Spektren von Tc-106 und Tc-107 zu erhalten. Die dazu notwendige schnelle Abtrennung radiochemisch sauberer Tc-Präparate ist auf Seite 54 beschrieben.

5.1 β^- -Abfallkurven

Eine exakte Analyse der Abfallkurven ist nicht möglich. Einerseits haben Tc-103, Tc-106 und Tc-107 sehr ähnliche Halbwertszeiten von 50, 38 und 29 s, andererseits stört das nachwachsende 4,2 Minuten Ru-107 das 8 Minuten Tc-105 und das nachwachsende 22 Minuten Rh-107 das 18 Minuten Tc-104. Es wurde deshalb lediglich die Abfallkurve mit dem Methandurchflußzähler mit verschiedenen Aluminium-Absorbern aufgenommen.

Abb. 9 zeigt solche Abfallkurven. In Kurve 2 mit Absorber ist der Abfall steiler, was darauf hinweist, daß die kurzlebigeren Nuklide Tc-106/107 höhere β^-_{Max} -Energien besitzen als das Tc-103. Jedoch bringt eine weitere Erhöhung der Absorberdicke keine weitere wesentliche Änderung der Form der Abfallkurve.

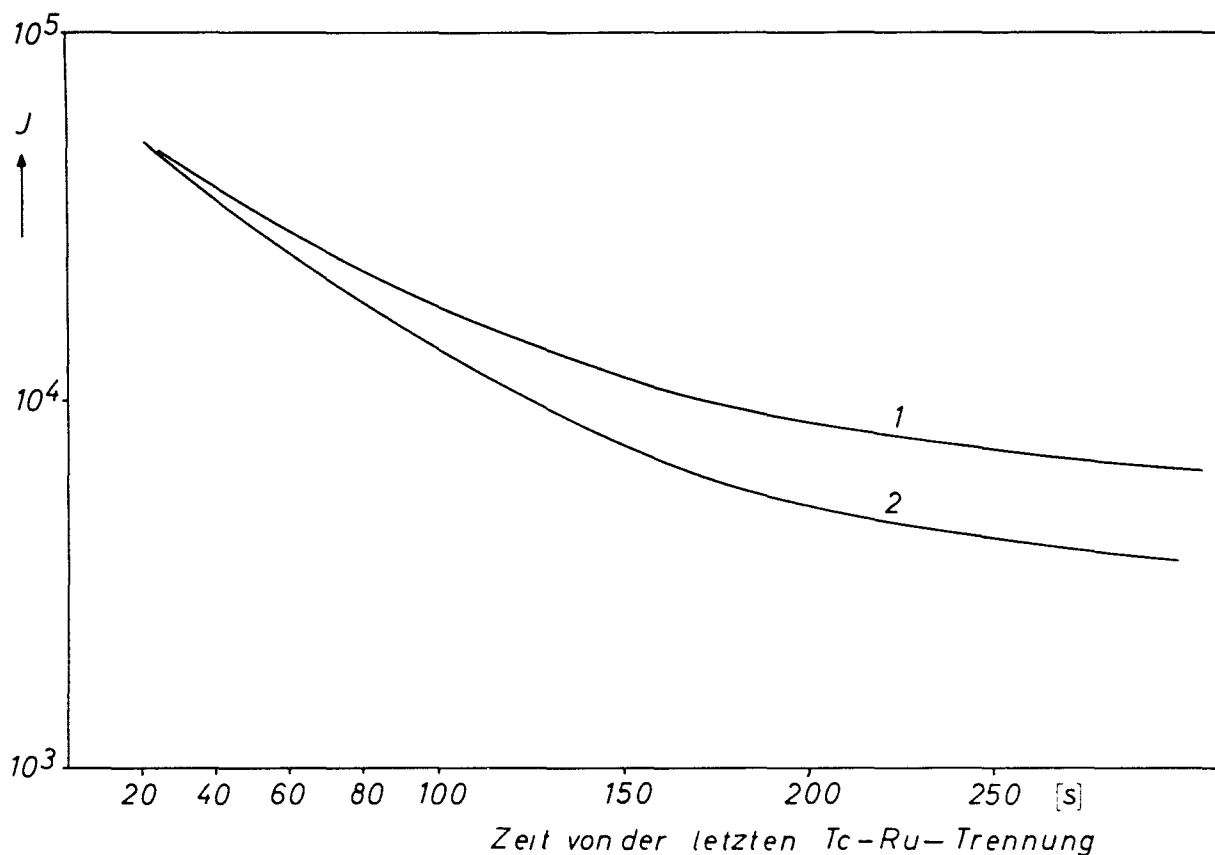


Abb.9 : B-Abfall der kurzlebigen Spalt-Tc-Aktivitäten, Messung mit dem Methandurchflußzähler mit Endfenster, Kurve 1 ohne Absorber, Kurve 2 mit 680 mg/cm^2 Aluminium-Absorber. Letzter Tc-Ru-Trennschritt 50s nach Bestrahlungsende, Bestrahlungszeit 5s.

5.2 γ -Spektren

Abb.10 zeigt ein γ -Spektrum, wie man es als Differenzspektrum zweier kurz nacheinander aufgenommener Spektren erhält. Die Linien der längerlebigen Nuklide sind dadurch weitgehendst eliminiert. In der Abbildung sind außerdem die Halbwertszeiten der einzelnen Linien eingetragen. Ganz eindeutig ergeben sich 2 Linien, die keinem bekannten

Technetiumisotop zuzuordnen sind:

0,11 und 0,28 MeV.

Eine eindeutige Zuordnung dieser Peaks zu Tc-106 oder Tc-107 ist nicht möglich. Die 0,28 MeV-Linie gehört wahrscheinlich zu dem Tc-106 \rightarrow Ru-106 - Übergang.

Aus einer Arbeit von Eichler (9) über Anregungszustände von gg-Kernen kann man durch Extrapolation den 1. Anregungszustand von Ru-106 (2+) zu $0,25 \pm 0,05$ MeV annehmen, was mit den gefundenen 0,28 MeV übereinstimmt.

Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß ein anderes Tc, z.B. Tc-105 oder Tc-104, einen kurzlebigen isomeren Zustand besitzt.

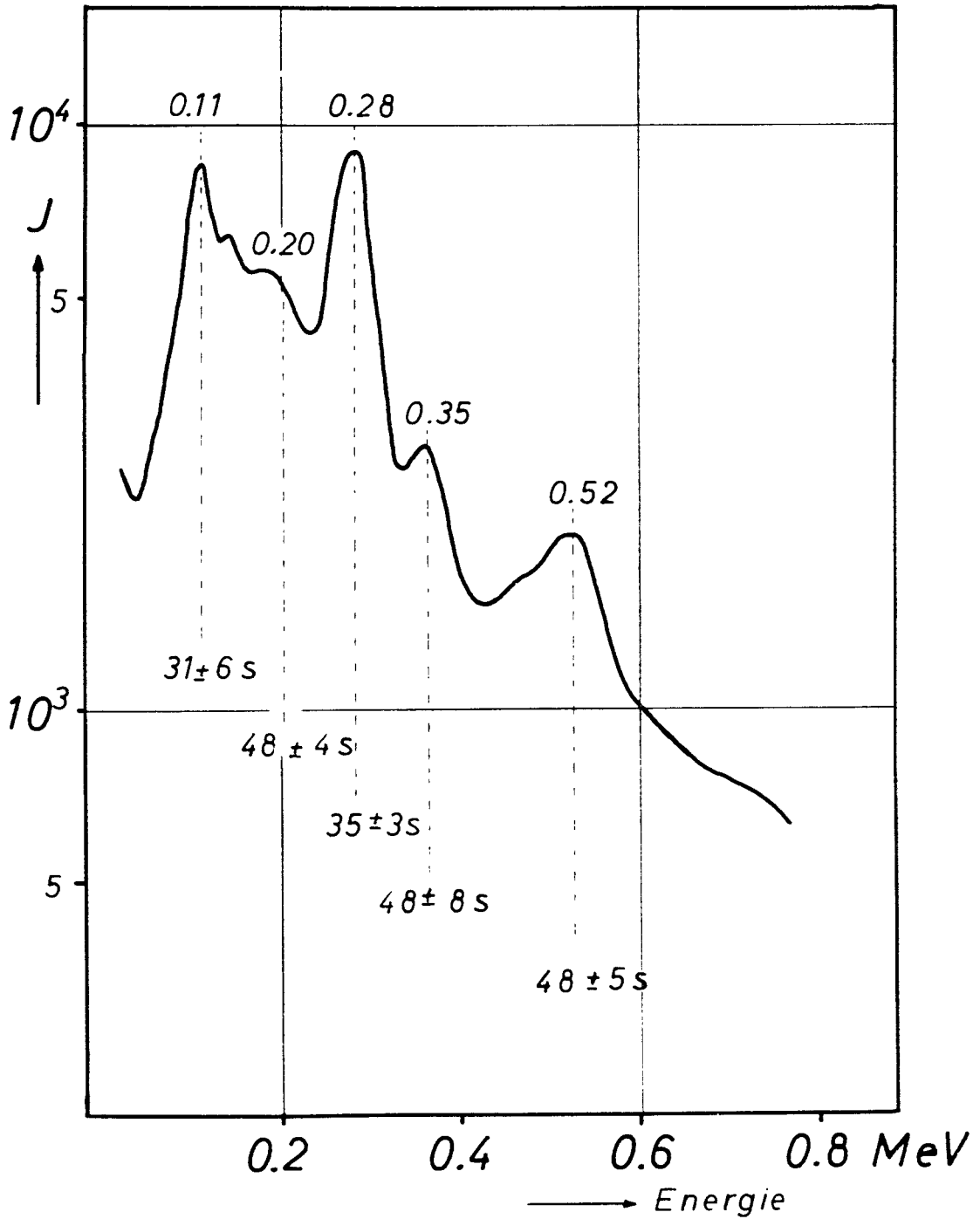
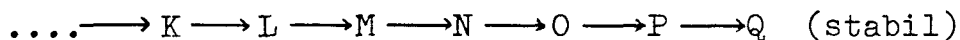


Abb. 10: γ -Spektrum der kurzlebigen Tc-Isotope, Differenzspektrum von 2 Aufnahmen, die ab 70. s und ab 120. s vom Bestrahlungs-ende an je 20 s lang aufgenommen wurden. RCL-512-Kanal-Analysator, Geometrie 2 % 3×3 inch Kristall.

6. Kumulative Ausbeute

Bei der Spaltung schwerer Kerne muß man zwischen drei Arten von Spaltausbeuten unterscheiden. Es soll eine Isobarenreihe der Form



betrachtet werden.

Als Fragmentausbeute von Nuklid N bezeichnet man die Menge an Nuklid N, die direkt beim Spaltprozess entsteht, bezogen auf 100 Spaltungen. Die Angabe erfolgt in %, die Bezeichnung sei y_F^N . Nicht berücksichtigt ist dabei die Menge an N, die durch den Zerfall von L, M entsteht. Da die Halbwertszeiten der Nuklide, die weiter entfernt von der stabilen Ladung Z_A einer Isobarenreihe liegen, sehr kurz sind, ist die Bestimmung von y_F^N für die meisten Spaltfragmente radiochemisch nicht möglich. Eindeutige Fragmentausbeuten erhält man nur von abgeschirmten Nukliden. N wäre dann abgeschirmt, wenn im obigen Beispiel M stabil wäre und somit N nicht auf anderem Wege als direkt bei der Spaltung entstehen kann.

Als kumulative Ausbeute von Nuklid N bezeichnet man die Summe der Fragmentausbeuten aller Nuklide einer Isobarenreihe bis zum Nuklid N, im Beispiel also

$$\dots \dots y_F^L + y_F^M + y_F^N = y_k^N .$$

Als Isobarenausbeute y_I^A bezeichnet man dagegen die Summe der Fragmentausbeuten aller entstehenden isobaren Kerne. Wäre N das stabile Endglied einer Isobarenreihe, so wäre

seine kumulative Ausbeute praktisch gleich der Isobaren-Ausbeute.

Oft werden kumulative und Fragmentausbeuten in % oder Bruchteilen der Isobarenausbeute angegeben. Diese Größen sind radiochemisch leichter bestimmbar als die y_F^N und die y_k^N -Werte selbst, jedoch müssen einige Bedingungen erfüllt sein. Soll $\frac{y_k^N}{y_I^A}$ bestimmt werden, so geht das nur dann, wenn die Halbwertszeiten aller Vorgänger von N, also die von ...K, L, M beträchtlich kürzer sind als die von N und außerdem das aktive Nuklid P der Kette leicht bestimmbar ist. Diese Bedingungen sind für die Isobarenreihen der Massen 105, 106 und 107 für die Tc-Isotope erfüllt. Die relativen kumulativen Ausbeuten der anderen Tc-Isotope sind nach diesem Verfahren nicht bestimmbar.

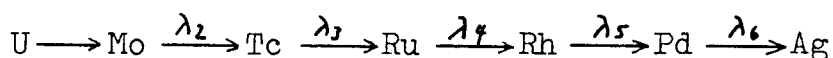
Man geht nun so vor, daß man nach einer bestimmten Zeit t_2 nach Bestrahlungsende, die groß gegen die Halbwertszeiten von ...K, L, M ist (vollständiger Zerfall aller Vorgänger von N), N quantitativ aus der Spaltproduktmischung abtrennt. Dann läßt man in beiden Proben (Spaltprodukt- und N -Lösung) alle Nuklide der untersuchten Isobarenreihe bis zum letzten radioaktiven Nuklid P zerfallen und bestimmt dieses. Aus den beiden so erhaltenen Werten, der Bestrahlungszeit t_1 und der Trennzeit t_2 , läßt sich y_k^N errechnen.

Dieses Verfahren enthält jedoch noch drei Fehlerquellen, die sich nicht ausschalten lassen. Einerseits kann man

bei der Berücksichtigung der Trennzeit t_2 nur den Zerfall von N betrachten, da ja für K, L, M die y_F -Werte nicht bekannt sind. Dieser Fehler wird um so kleiner, je kleiner die Halbwertszeiten vonK, L, M im Verhältnis zu der von N sind. Andererseits kann man nicht das stabile Endglied Q messen. Man bestimmt statt dessen das letzte oder vorletzte radioaktive Zwischen- glied, z.B. P. Die Bildung der Aktivität von P erfolgt aber nach den radioaktiven Zerfallsgesetzen, wobei neben λ_P besonders λ_O und λ_N von Bedeutung sind. Der Anteil der einzelnen Nuklide läßt sich aber wegen der unbekanntenen y_F -Werte nicht berechnen. Dieser Fehler ist um so kleiner, je größer die Halbwertszeit von P, relativ zu der von O, N,, ist. Könnte Q bestimmt werden, so fiel diese Fehlerquelle weg, da ja jedes primär gebildete Atom in der Zerfallskette zum Schluß ein stabiles Atom von Q bilden würde.

Ein systematischer jedoch vernachlässigbar kleiner Fehler entsteht dadurch, daß man die Fragmentausbeute von Q, R, S....., y_F^Q ... nicht mehr berücksichtigt, wenn man y_k^P als der Isobarenausbeute gleichsetzt (s. Seite 33).

6.1 Berechnung der y_k -Werte von Tc-105, Tc-106 und Tc-107



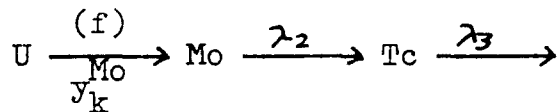
Bei der Berechnung wird so vorgegangen, daß man nur die Mo-Mütter mit in die Berechnung einbezieht, und zwar ihre y_k^{Mo} -Werte $y_k^{Mo} + y_F^{Tc} = y_k^{Tc}$. Durch einen analogen Ansatz kann man den Fehler berechnen, den man durch

das Einsetzen von y_k^{Mo} statt $y_k^{Nb} + y_F^{Mo}$ macht usw..

Bei der Berechnung der Tc-Menge zum Trennzeitpunkt t_2 muß man 3 Bildungsmöglichkeiten unterscheiden:

1) direkt:
$$U \frac{(f)}{y_F^{Tc}} \rightarrow Tc \xrightarrow{\lambda_3}$$

2) über Mo während der Bestrahlung:



3) aus der Menge Mo, die am Bestrahlungsende vorhanden war.

$$1. N_1^{Tc}(t_1, t_2) = N_0^U \sigma \phi \frac{y_F^{Tc}}{\lambda_3} \cdot (1 - e^{-\lambda_3 t_1}) \cdot e^{-\lambda_3 t_2}$$

$$2. N_2^{Tc}(t_1, t_2) = N_0^U \sigma \phi y_k^{Mo} \left[\frac{1}{\lambda_3} - \frac{e^{-\lambda_2 t_1}}{(\lambda_3 - \lambda_2)} + \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_3 t_1}}{\lambda_3 (\lambda_3 - \lambda_2)} \right] \cdot e^{-\lambda_3 t_2}$$

3. Am Bestrahlungsende sind an Mo vorhanden

$$N^{Mo}(t_1) = N_0^U \sigma \phi \frac{y_k^{Mo}}{\lambda_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_1}) ,$$

daraus werden an Tc gebildet

$$N_3^{Tc}(t_1, t_2) = N_0^U \sigma \phi \frac{y_k^{Mo}}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t_1}) \cdot (e^{-\lambda_3 t_2} - e^{-\lambda_2 t_2})$$

Wählt man nun t_2 so, daß alles Mo bereits zerfallen ist, d.h., es wird $e^{-\lambda_2 t_2}$ Null, so bekommt man die Menge an Technetium als Funktion von t_1 und t_2 als Summe von 1.+2.+3.:

$$N_{1-3}^{\text{Tc}}(t_1, t_2) = N_0^{\text{U}} \sigma \phi \frac{1}{\lambda_3} \cdot (1 - e^{-\lambda_3 t_1}) \cdot e^{-\lambda_3 t_2} \cdot \left[y_{\text{F}}^{\text{Tc}} + \frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} y_{\text{k}}^{\text{Mo}} \right]$$

Der Ausdruck in der eckigen Klammer wird in den beiden Grenzfällen, y_{k}^{Mo} sehr viel kleiner als y_{F}^{Tc} und $\lambda_2 \gg \lambda_3$ (kurze Mo-Halbwertszeit), identisch mit der kumulativen Ausbeute von Tc, er wird als $y_{\text{k}}^{+\text{Tc}}$ bezeichnet:

$$y_{\text{k}}^{+\text{Tc}} = \left[y_{\text{F}}^{\text{Tc}} + \frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot y_{\text{k}}^{\text{Mo}} \right] = \frac{N_{1-3}^{\text{Tc}}(t_1, t_2) \cdot \lambda_3}{N_0^{\text{U}} \sigma \phi \cdot (1 - e^{-\lambda_3 t_1}) \cdot e^{-\lambda_3 t_2}}$$

Da sich die Gesamtzahl der gebildeten Kerne einer isobaren Reihe berechnen läßt nach

$$N_{\Sigma} = N_0^{\text{U}} \sigma \phi y_{\text{I}} t_1 ,$$

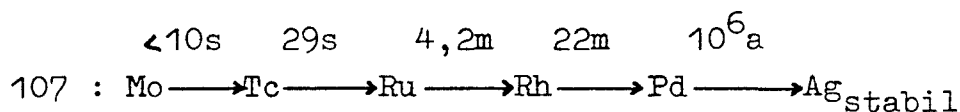
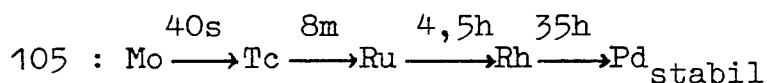
kann man in der obigen Gleichung $N_0^{\text{U}} \sigma \phi$ ersetzen und erhält

$$y_{\text{k}}^{+\text{Tc}} = \left[y_{\text{F}}^{\text{Tc}} + \frac{\lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \cdot y_{\text{k}}^{\text{Mo}} \right] = \frac{N_{1-3}^{\text{Tc}}(t_1, t_2) \cdot \lambda_3 \cdot t_1 \cdot y_{\text{I}}}{N_{\Sigma} \cdot e^{-\lambda_3 t_2} \cdot (1 - e^{-\lambda_3 t_1})}$$

Man sieht also, daß kein echtes $y_{\text{k}}^{+\text{Tc}}$ bestimmt wird, sondern ein mit einem Fehler bei y_{k}^{Mo} behaftetes. Der Fehler läßt sich wie bereits auf Seite 30 angedeutet abschätzen.

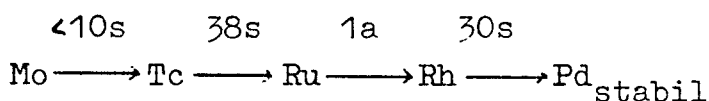
Die $y_k^{Tc-105,106,107}$ können auf Grund der vereinfachenden Annahme maximal um 3 % zu hoch sein.

In den Isobarenreihen 105 und 107



wird jeweils Rhodium statt des stabilen Endgliedes bestimmt und die Rh-Aktivitäten werden als proportional zu den Ausbeuten in die Gleichung für y_k^{+Tc} eingesetzt. Der Fehler dadurch, daß kein stabiles Nuklid bestimmt wird, ergibt mit abgeschätzten y_F -Werten, daß y_k^{+Tc} maximal um 3 % zu hoch gefunden wird. Der Fehler dadurch, daß y_F^{Pd} nicht mehr berücksichtigt wird, ist in beiden Isobarenreihen kleiner als 1 % der y_I (siehe die Z_P -Funktion).

In der Isobarenreihe 106:



erfolgt die Berechnung analog mit der Gleichung für die y_k^{+Tc} von Seite 32 . Jedoch wird hier nicht das Rh, sondern das Ru (mit einer Halbwertszeit von 1a) gemessen. Hier wird der Fehler, der durch den Zerfall von Ru-106 entsteht, sehr klein. Dadurch, daß hier Rh und Pd nicht mehr berücksichtigt werden, wird y_k^{+Tc} um etwa 2 % zu niedrig berechnet.

6.2 Durchführung der Bestimmungen

Wie bei der indirekten Bestimmung der Halbwertszeiten der Nuklide wird das Tc quantitativ zur Zeit t_2 aus der Spaltproduktlösung extrahiert. Im Falle von Tc-105 und Tc-107 wird nach dem Zerfall der Ru-Töchter mit verdünnter HCl zurückextrahiert. Nach dem auf Seite 58 beschriebenen Verfahren wird sowohl aus der Spaltproduktlösung als auch aus der Rückextraktionslösung mit den Tc-Folgeprodukten jeweils das Rh präpariert und gemessen. Die Rh-Aktivitätswerte werden auf eine bestimmte Zeit bezogen.

Im Falle des Tc-106 wird nach dem Zerfall des Ru-105 (4,5 h Halbwertszeit) das Ru präpariert (s. Seite 57). Dadurch sind die Präparate frei von Rh-105 und können gleich gemessen werden. Einige Wochen nach der Bestrahlung wurde nocheinmal gemessen, bevor die chemische Ausbeute bestimmt wurde. Die Abnahme der Aktivität der Proben entsprach genau dem Abfall des zuerst bestimmten Ru-103/Ru-106-Verhältnisses.

Die chemischen Ausbeuten der Rh-Präparate und der Ru-Präparate wurden wie auf Seite 58₊₆₀ beschrieben bestimmt. Eine Kontrolle der Ru-106-Ausbeute über das Ru-103 wie bei der Bestimmung der Halbwertszeiten von Tc-103 und 106 ist hier leider nicht möglich.

6.3 Ergebnisse

	U-235-Spaltung	Pu-239-Spaltung
$y_k^{+Tc-105}$	76,4 \pm 4 % (3 Bestr.)	72,3 \pm 8 % (4 Bestr.)
$y_k^{+Tc-106}$	(nicht bestimmt)	80,0 \pm 10% (3 Bestr.)
$y_k^{+Tc-107}$	33,3 \pm 5 % (3 Bestr.)	41,4 \pm 5 % (6 Bestr.)

Angaben in % der Isobarenausbeute, in Klammern ist die Anzahl der Bestrahlungen angegeben, bei denen die y_k^+ bestimmt wurden.

Bei einer Diskussion dieser y_k^+ -Werte, wie sie später bei der Betrachtung der Z_p -Werte durchgeführt wird (s. Seite 41), ist zu beachten, daß eine relativ große Fehlermöglichkeit durch das angewandte chemische Verfahren besteht. Es ist durchaus möglich, daß nicht alles Tc nach der Spaltung bzw. zur Zeit t_2 als TcO_4^- vorliegt. Ein nicht als TcO_4^- vorliegender Anteil würde jedoch möglicherweise nicht mehr mit extrahiert werden. Dadurch würden die y_k^+ -Werte zu niedrig gefunden.

Beim Tc-106 und Tc-107 ist wegen der Kurzlebigkeit dieser Nuklide eine Oxydation des Tc vor der Abtrennung nicht möglich. Deshalb wurde versucht, die Frage nach der Wertigkeit des Technetiums beim Tc-105 zu klären. Vor der Abtrennung wurde in zwei Uranbestrahlungsproben durch

Zusatz von je 0,5 ml gesättigter $K_2S_2O_8$ -Lösung zu je 20 ml Spaltproduktlösung in 5n NaOH das Tc oxydiert. Eine Probe blieb 2 Minuten bei Raumtemperatur stehen, die zweite Probe wurde bis zum Siedepunkt erhitzt und wieder abgekühlt. Rutheniumverluste als flüchtiges RuO_4 sind nach diesem Verfahren nicht nachweisbar, das Tc sollte jedoch auf Grund der Redox-Potentiale quantitativ zu Tc-VII oxydiert sein. In diesen Versuchen wurde ein

$$y_k^{+Tc-105} = 83 \pm 2 \%$$

gefunden. Dieser Wert liegt zwar höher als der von $76,4 \pm 4 \%$, der ohne Oxydationsmittel gefunden wurde, jedoch kommen sich die Werte in ihren Grenzen schon recht nahe (80,4 bzw. 81 %), so daß wahrscheinlich nur ein sehr geringer Anteil des Tc nicht siebenwertig vorliegt. Höchstens wären die y_k^{+Tc} -Werte jedoch um 9 % zu erhöhen.

7. Die wahrscheinlichste Ladung Z_p bei der Kernspaltung

Für die theoretische Untersuchung des Spaltprozesses ist es von Bedeutung, außer den Aussagen über die Verteilung der Masse, auch Aussagen über die Verteilung der Ladung bei der Kernspaltung zu besitzen. Hier sind zwei grundsätzliche Fragen von Interesse:

- 1) die Funktion $Z_p = f(A)$, um z.B. Informationen über den Schalen-Einfluß auf den Spaltprozess zu gewinnen,
- 2) die Ladungsverteilungskurve für eine gegebene Masse, d.h. mit welcher Ausbeute bezogen auf die Isobarenausbeute die einzelnen Nuklide (Z-Werte) primär gebildet werden.

Zahlreiche Versuche sind unternommen worden, diese beiden Fragen zu klären. Glendenin (10) gibt bereits 1951 einen Überblick über die bis dahin bekannten Theorien. Die theoretischen Betrachtungen stimmen jedoch nur immer in begrenzten Massengebieten mit den Meßergebnissen überein.

Ausgehend von Meßergebnissen von Dillard et.al. (11) an Kr- und Xe-Isotopen schlägt Glendenin (10) eine Methode zur Berechnung der $Z_p = f(A)$ -Funktion vor, die er als Postulat der gleichen Ladungsverteilung bezeichnet (postulate of 'equal charge displacement', im folgenden als ECD-Theorie abgekürzt).

Das Postulat war auf Grund weniger empirischer Werte willkürlich aufgestellt und gestattete die Berechnung der Z_P -Werte auf 0,5 bis 1 Ladungseinheiten genau. Die ECD-Regel besagt, daß die Differenz $(Z_A - Z_P)$, wobei Z_A die Ladung des stabilsten Kernes der Masse A ist (höchste Bindungsenergie für ein gegebenes A), für das leichte und das schwere Fragment eines Spaltprozesses gleich ist:

$$(Z_A - Z_P)_{\text{leicht}} = (Z_A - Z_P)_{\text{schwer}} .$$

Berücksichtigt man noch, daß $Z_{P,\text{leicht}} + Z_{P,\text{schwer}} = Z_F$, die Ladung des Spaltkernes ist, so erhält man

$$Z_{P,\text{leicht}} = \frac{1}{2} Z_F + \frac{1}{2} (Z_{A,\text{leicht}} - Z_{A,\text{schwer}}) .$$

Man muß dabei noch beachten, daß $A_L + A_S + \nu = A_F$ ist, wobei ν die Zahl der prompten Spaltneutronen bezeichnet. Außerdem fordert die ECD-Regel für alle Massen eine identische Ladungsverteilung um Z_P . Statt der kontinuierlichen Z_A -Funktion der Bohr-Wheeler'schen Theorie, wie sie Glendenin verwendete, benutzte Pappas (12) eine diskontinuierliche Z_A -Funktion mit Störungen an den abgeschlossenen Protonen- und Neutronenschalen, die er von Coryell et.al. (13) übernahm. Weiterhin betrachtete Pappas die Fragmente vor der Aussendung der prompten Neutronen. Neuerdings verwendeten Fiedler et.al. (14) eine unveröffentlichte Massenformel von König, auch die Seeger'sche Massenformel (15)

wurde angewendet (14). Außerdem zeigte sich, daß die Ergebnisse besser mit der Berechnung übereinstimmen, wenn die Spaltfragmente nach der Emission der Prompt-Neutronen betrachtet wurden (14).

Neben dieser ECD-Regel, die mit den neueren Massenformeln (14) (15) nach wie vor sehr gute Werte liefert, sind in neuerer Zeit einige empirische Funktionen vorgeschlagen worden. Eine von Wahl (16) (17) vorgeschlagene empirische Funktion, bei der ein extrem bevorzugter 50-42 Ladungssplit bei der Uranspaltung eine wesentliche Rolle spielt, muß nach neueren Ergebnissen im Gebiet der symmetrischen Spaltung (18 - 23) als ungültig erklärt werden. Die interessantesten neueren Arbeiten dürften wohl die von Talát-Erben sein (24) (25). Er berechnete die mittlere Ladung \bar{Z} und die mittlere Masse \bar{A} der schweren und leichten Spaltfragmente bei der Spaltung verschiedener Kerne von Th bis Cm mit Hilfe der experimentellen Ergebnisse, die bisher bekannt geworden sind. Dann werden diese \bar{Z} gegen die \bar{A} aufgetragen. Das Ergebnis sind zwei fast parallele Geraden für die leichten und die schweren Fragmente, die nahezu identisch sind mit den Geraden, die man für die $Z_P = f(A)$ -Funktion erhält, wenn man alle bekannten Z_P -Werte einsetzt und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate eine Gerade errechnet. Er zieht daraus die Schlußfolgerung, daß die Z_P -Werte für gegebene A unabhängig vom Spaltkern sind. In der Tat

ergeben sich auch nach der ECD-Regel nach Glendenin nur geringe Unterschiede bei der Betrachtung der U-235 oder der Pu-239-Spaltung (nur 0,1 Ladungseinheit). Nach Coryell et.al. (26) lassen sich die Z_P -Werte für andere Spaltkerne berechnen, wenn sie z.B. für die Uran-Spaltung bekannt sind. Setzt man in diese Formeln 6,38 MeV als Anregungsenergie des Pu-240 Compoundkernes bei der thermischen Pu-239-Spaltung ein, so bekommt man ebenfalls ein $\Delta Z_P = 0,16$ Ladungseinheiten. Nach Coryell et.al. (26) ist

$$Z_{P(A)} = Z_{P(A)}^{U^{235}} + \Delta Z_P$$

$$\Delta Z_P = \frac{1}{2} \cdot (Z_C - 92) - 0,21 \cdot (A_C - 236) + 0,19 \cdot 0,12 \cdot (E^+ - 6,5)$$

(es bezeichnen der Index C den Compoundkern und E^+ die Anregungsenergie des Compoundkernes).

Talát-Erben (24) (25) erhält für die Geraden der $Z_P=f(A)$ -Funktion

$$Z_{P, \text{leicht}} = 0,424 A - 2,25$$

$$Z_{P, \text{schwer}} = 0,410 A - 2,90.$$

Alle neueren Autoren benutzen zur Berechnung der Z_P -Werte aus den Spaltausbeuten die Ladungsverteilungskurve nach Wahl (17), welche nach Blann (27) auch für andere Spaltprozesse, wie z.B. die Spaltung von Gold mit 112 MeV C^{12} -Teilchen, gültig ist. Es handelt sich dabei um eine Gauß-Verteilung um den Z_P -Wert,

Die Konstanten wurden aus den experimentellen Werten bestimmt:

$$P(Z) = (c\pi)^{-\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{(Z-Z_p)^2}{c}}$$

Dabei ist $c = 0,62 \pm 0,06$.

Da man eine Gaußverteilung auch in der kumulativen Form schreiben kann, ist Z_p bzw. $(Z-Z_p)$ auch aus den kumulativen Ausbeuten zugänglich.

Neueste Arbeiten von Armbruster et.al. (28) und Maier-Leibnitz (29) über physikalische Kettenlängenmessungen geben eine Z_p -Funktion, die nicht ganz identisch ist mit den aus radiochemischen Ergebnissen bestimmten Funktionen. Eine Deutung hierfür steht noch aus. Auch wurden Versuche unternommen, die Prompt-Neutronen-Ausbeuten als Funktion der Massenzahl etc. mit in die Berechnungen einzubeziehen, jedoch sind die Ergebnisse nicht besser als die mit der ECD-Regel oder mit der empirischen Funktion von Talât-Erben erhaltenen.

7.1 Ergebnisse

In der Tabelle 1 sind die nach verschiedenen Verfahren berechneten Z_p -Werte für die Massen $A = 105, 106, 107$ für die U-235 und die Pu-239-Spaltung eingetragen.

Die letzte Spalte enthält die aus den eigenen y_k^{+Tc} -
Werten mit Hilfe der Wahl'schen Ladungsverteilungskurve
erhaltenen Werte.

T a b e l l e 1

Z_P-Werte für die Massenzahlen 105 bis 107

A	Glendenin 1951 (10)		ECD-Regel mit der Seeger'schen Massenformel (15)		nach Talat- Erben (24,25)	eigene Werte	
	U	Pu	U	Pu	U = Pu	U	Pu
105	42,3	42,4	42,0	42,3	42,4	43,0 \pm 0,1	43,1 \pm 0,2
106	42,6	42,7	42,3	42,6	42,7	nicht best.	42,9 \pm 0,2
107	42,9	43,0	42,7	43,1	43,1	43,7 \pm 0,1	43,7 \pm 0,1

Die gefundenen Z_P-Werte liegen zu hoch. Auch wenn man die
 y_k^{+Tc} -Werte nach S. 36 um 9 % erhöhen würde, erniedrigen
sich die Z_P-Werte nur um höchstens 0,1 Ladungseinheiten und
liegen weiterhin zu hoch. Eine wesentliche Frage, die der Grund
für die zu niedrigen y_k^{+Tc} -Werte und damit die zu hohen Z_P-Werte
sein kann, muß leider unbeantwortet bleiben. Es ist durchaus
möglich, daß zu den Tc-Isotopen noch isomere Zustände existie-
ren, die wohl bei der Spaltung entstehen, aber nicht mit erfaßt
werden. Sind diese Zustände beträchtlich kürzerlebig als die
gemessenen, so sind sie bereits zum Trennzeitpunkt mehr
oder weniger vollständig zerfallen, und der Verlust an Tc macht

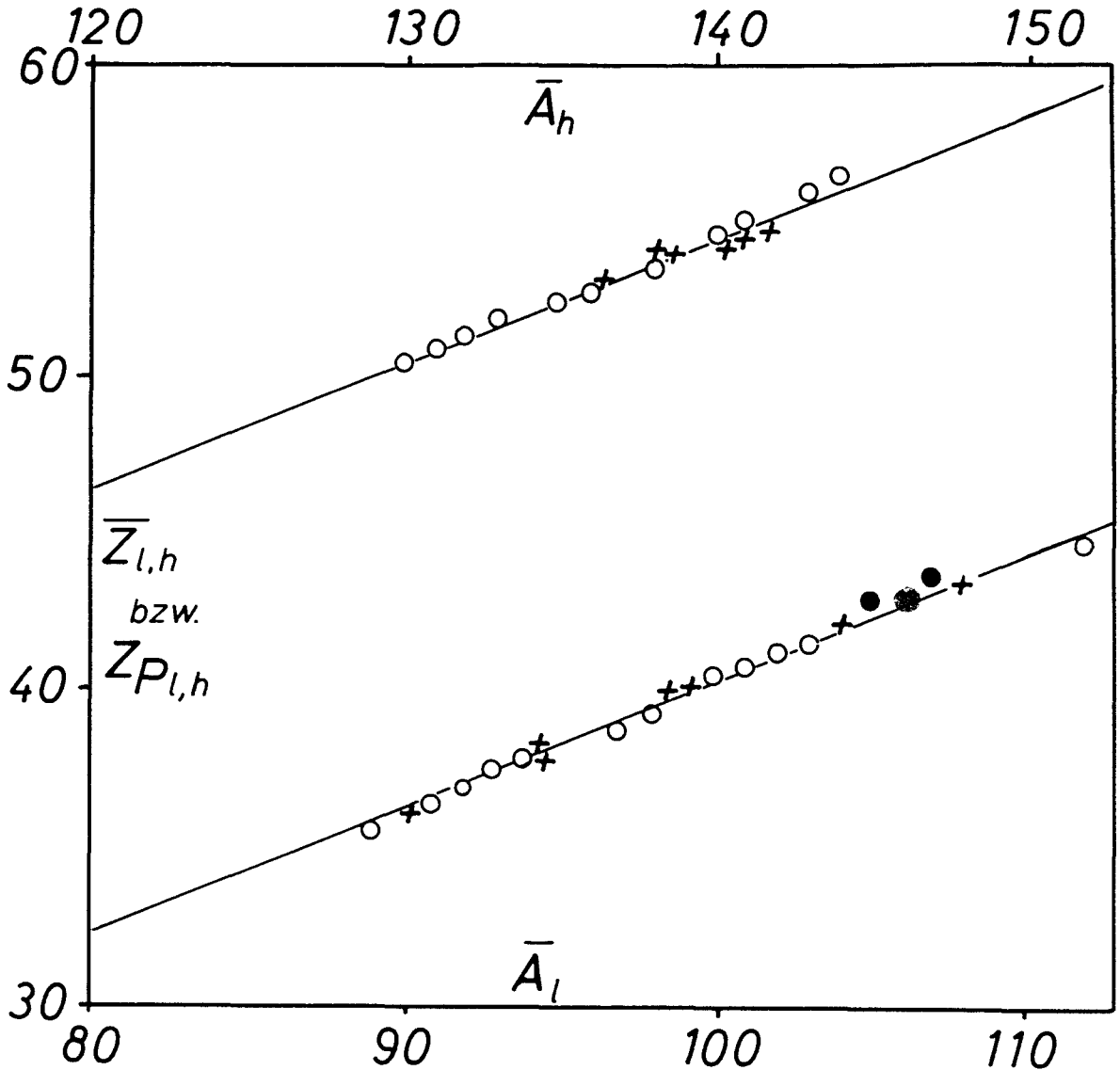


Abb. 11: Mittlere Ladung \bar{Z} als Funktion der mittleren Masse \bar{A} für die Spaltung der Compoundkerne Th-233, U-234, U-236, U-238, U-239, Pu-240, Cf-252 und Cm-242 nach Talât-Erben und Güven, CNAEM 12 (1963) Abb.2 (24).

Es bedeuten: \times Werte für \bar{Z} und \bar{A}
 \circ Z_p -Werte aus der Literatur
 \bullet eigene Z_p -Werte

sich in einer zu niedrigen y_k^{+Tc} bemerkbar. So betrachtet sind die hier bestimmten Z_P -Werte nur als Grenzwerte nach oben aufzufassen, und die wirklichen Z_P -Werte können niedriger liegen.

In Abb. 11 sind die gefundenen Z_P -Werte in die Funktion von Talât-Erben eingezeichnet, zusammen mit den bekannten Z_P -Werten aus der Literatur. Man sieht, daß die Werte der 'mittleren Ladung' und der 'mittleren Masse' der Spaltfragmente mit den bekannten Z_P -Werten auf den gleichen Geraden liegen, daß aber andererseits die in dieser Arbeit gefundenen Z_P -Werte für die Massen $A = 105 - 107$ etwas zu hoch liegen.

8. Suche nach Tc-108

Die Bestimmung der Halbwertszeit von Tc-108 kann nicht so wie die der anderen Tc-Isotope erfolgen (siehe S. 5). Die Gründe hierfür sind nach einem Blick in die Nuklidkarte, Abb. 1, leicht erkennbar. Da Pd-108 stabil ist, kommen für die Präparation nur Ru-oder Rh-108 in Frage. Jedoch hat Ru-108 mit $4,5 \pm 0,2$ Minuten eine ähnliche Halbwertszeit wie Ru-107 mit $4,2 \pm 0,3$ Minuten. Eine β^- -Absorptionsanalyse wie bei Ru-103/106 geht hier ebenfalls nicht, da beide Nuklide β -Maximalenergien von über 3 MeV haben. Die γ -Spektren können ebenfalls nicht herangezogen werden, da Ru/Rh-108 keine durch Ru/Rh-107 ungestörte Linie besitzt. Eine Abtrennung des Rh-108, 17 s Halbwertszeit, z. B. aus vorher präpariertem Ruthenium, wird wiederum dadurch gestört, daß Ru-107 zu etwa 10 % in ein 10 s Isomeres von Rh-107 übergeht (Pierson und Griffin (30)).

Es bleibt daher nur ein Weg übrig, der auch schon zur Entdeckung des Ru-108 geführt hat: Man nimmt von Ru 107/108-Präparaten eine β -Abfallkurve auf. Der Untergrund ist Rh-107 mit 22 Minuten Halbwertszeit. Nimmt man jetzt gleiche Ansprechwahrscheinlichkeit des Zählers für Ru-107 und Rh-107 an, so kann man aus der Rh-107- die Ru-107-Menge errechnen und erhält aus der Differenz der gefundenen 4,2-4,5 m - Aktivität und der errechneten Ru-107 - Menge die Menge an

Ru-108. Ein Vorteil wäre dabei, daß Ru-108 schon nach etwa 100 s im Gleichgewicht mit seiner 17 s-Tochter vorliegt und damit praktisch doppelt so viel Aktivität liefert. Ein wesentlicher Nachteil des Verfahrens ist der, daß in den Proben vergleichbare Mengen Ru-107 und Ru-108 vorliegen müssen, da sich sonst Ru-108 aus der kleinen Differenz zweier großer Zahlen zu unsicher ergeben würde. Da mit Sicherheit die Halbwertszeit von Tc-108 kürzer ist als die von Tc-107, so würde man nach dem üblichen Verfahren (s. Seite 5) schon in der 3. Probe, möglicherweise sogar schon in der 2. Probe zu wenig Ru-108-Aktivität, bezogen auf Ru-107, vorliegen haben. Es sind ja auch noch y_I^{108} und $y_k^{+Tc-108}$ kleiner als die entsprechenden Werte für Tc-107.

Da die Z_p -Werte für die Massen 105, 106 und 107 auf einer Geraden liegen, kann man den für 108 extrapolieren. Aus der Wahl'schen Gleichung (17) erhält man dann $y_k^{+Tc-108}$. Verfährt man jetzt so wie bei der Bestimmung der kumulativen Ausbeuten und bestimmt in den beiden Proben die Mengen an Ru-107 und Ru-108 wie angegeben, so kann man über Formel für y_k^{Tc} auf Seite 32 die Halbwertszeit von Tc-108 errechnen. Die Ru-107-Mengen gestatten eine Kontrolle des Verfahrens, es muß sich die bekannte $y_k^{+Tc-107}$ ergeben. Zu achten ist noch auf 4,5h Ru-105, welches besonders in der Tc-Probe vorhanden ist, da ja $y_k^{+Tc-105}$ 72 % beträgt und y_I^{105} höher als y_I^{108} ist.

Im Experiment war bereits 18 s nach Bestrahlungsende die erste Extraktion beendet ($t_2 = 18$ s). Trotzdem befanden sich in der Tc-Probe nur 3 % der Aktivität an Ru-108. Diese Menge entspräche einer Halbwertszeit von 7 s. Leider ist jedoch bei einer so raschen Extraktion die Verschleppung von wenigen Prozenten der Spaltproduktphase mit der Bromoformphase nicht auszuschließen, so daß die Halbwertszeit wohl noch kürzer als diese 7 s ist. Als Ergebnis aus diesem Versuch resultiert daher lediglich, daß die Halbwertszeit des Tc-108 kürzer als 7 s ist.

Anhang 1

Gewinnung der Ausgangsprobe

=====

Für die nachfolgenden chemischen Trennungen wurden alkalische Lösungen der Spaltprodukte als Ausgangsproben verwendet. Alle Bestrahlungen wurden in der Rohrpostanlage des Reaktors FR2 im Kernforschungszentrum Karlsruhe durchgeführt. 3 Sekunden nach Bestrahlungsende befand sich die Kapsel mit der bestrahlten Probe bereits im Rohrpostlabor, wo die Weiterverarbeitung in einer Abzugbox erfolgte. Bestrahlt wurden eine verdünnt-schwefelsaure Uran- (20 % angereichert an U-235) bzw. eine Pu-239-Lösung, jeweils in abgeschmolzenen Quarzampullen. 100 µg Pu-239 ergeben bei dem vorgegebenen Fluß von 3×10^{13} Neutronen pro cm^2 und Sekunde und einer Bestrahlungszeit von 5 bis 30 s 10^{10} bis 10^{11} Spaltungen.

Mit Hilfe der in Abb. 12 gezeigten einfachen Anordnung wurde innerhalb von 10 s nach Bestrahlungsende die gewünschte Ausgangslösung erhalten:

Nach der Bestrahlung und dem Öffnen der Rohrpostkapsel wurde die Quarzampulle durch den Trichter T und den Hahn H1, der eine 15 mm Bohrung hat, in den Schlauch S eingebracht. Nach Verschließen von H1 wurde die Ampulle in diesem dickwandigen PVC-Schlauch mit einem Nußknacker von außen zerdrückt, danach wurde H2

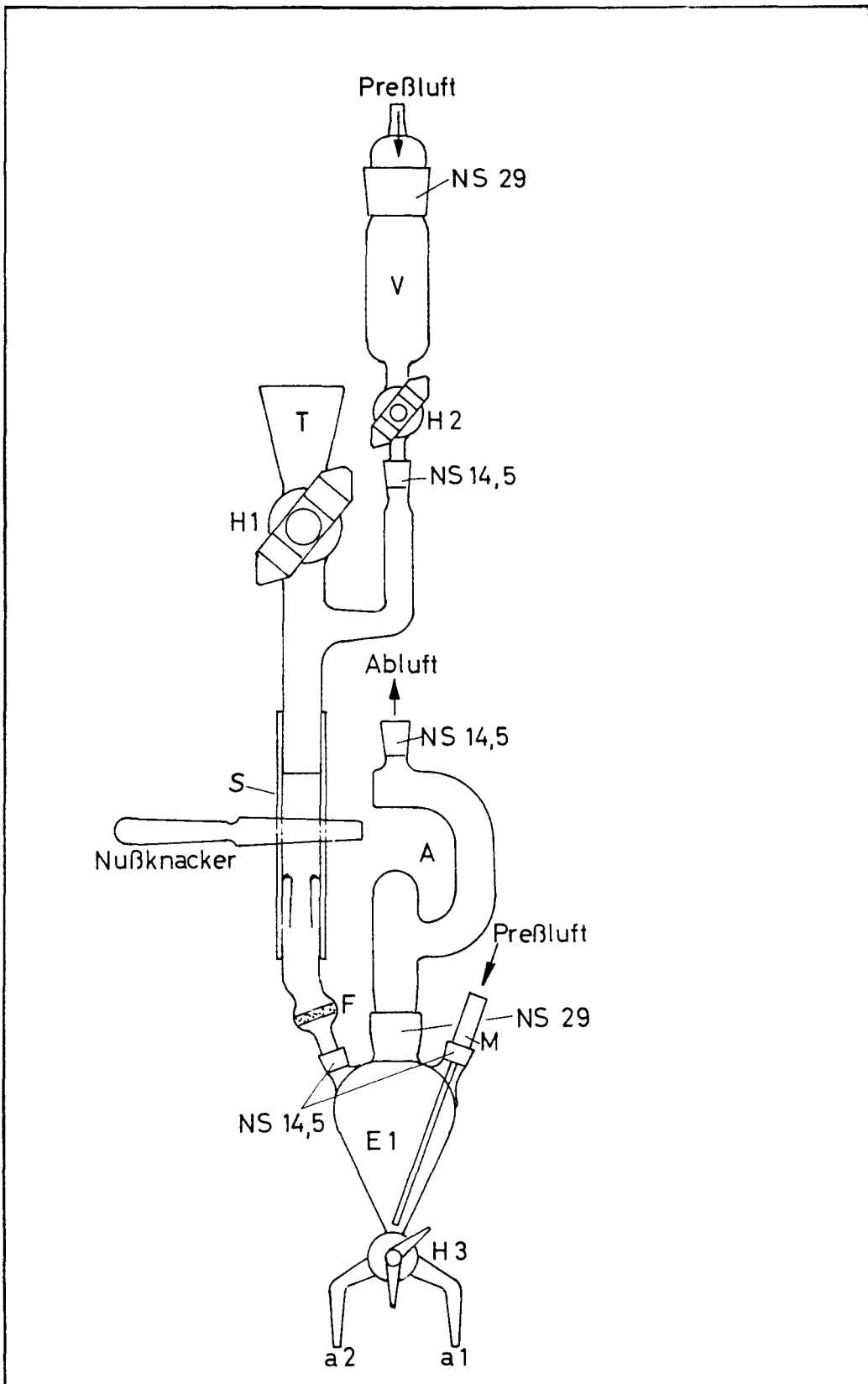


Abb. 12: Anordnung zur Herstellung der Ausgangsprobe

geöffnet, und die in dem Vorratsgefäß V befindliche Mischung von Natronlauge und Tetrapropylammoniumhydroxyd mit Druckluft von etwa 500 mm WS in das Extraktionsgefäß E1 gedrückt. Die Fritte F (GO) hielt die Quarzglassplitter zurück, während über 90 % der Spaltprodukte nach E1 gespült wurden. Die Abluft strömte über den Aufsatz A, der ein Mitreißen von Flüssigkeit verhinderte, direkt in den Abluftkanal zum Reaktorschornstein. Dadurch wurde die Hauptmenge der Spaltgasaktivität entfernt.

Anhang 2

Chemische Trennverfahren

=====

2.1 Schnelle und quantitative Abtrennung des Tc von Mo, Ru, Rh und Pd

Die in der Literatur (31) beschriebenen Verfahren zur Abtrennung von Tc sind entweder nicht schnell genug oder sie gestatten nicht, aus der Tc-Probe anschließend die Tochternuklide quantitativ abzutrennen. Eine ausführliche Arbeit über das Extraktionsverhalten von Technetium ist von Boyd und Larson (32) gegeben. Maeck et.al. (33) untersuchten das Extraktionsverhalten der meisten Elemente als quarternäre Ammoniumkomplexe.

Nach dieser Arbeit wäre die Tc-Extraktion aus alkalischer Tetrapropylammoniumjodid-haltiger Lösung mit Hexon als günstig anzusehen. Jedoch ist Hexon für eine schnelle Extraktion nicht besonders gut geeignet, da die Phasentrennzeit zu groß ist und sich auch zu viel Hexon in der wässrigen Phase löst, das erst nach einiger Zeit wieder abgeschieden wird. Da sich Technetium in Gegenwart von Tetraphenylarsoniumchlorid gut mit Chloroform und auch mit Bromoform extrahieren läßt, Bromoform andererseits für den vorliegenden Fall ein günstiges Extraktionsmittel wäre (schnelle Phasentrennung durch das hohe spezifische Gewicht), wurde das Bromoform-Tetrapropylammoniumhydroxyd ⁺)- Natronlauge-System untersucht. Die Auswahl des Amins erfolgte unter dem Gesichtspunkt der im Anhang 2,3 Seite 54 beschriebenen Tc-Abtrennung.

Das Ergebnis der Untersuchungen ist in Abbildung 13 dargestellt. In den Versuchen wurden Tc-99^m (als TcO_4^-)-haltige Lösungen, 0 bis 6 m an NaOH mit unterschiedlichem Gehalt an TPA-OH, mit gleichen Volumina Bromoform 10 Sekunden lang kräftig geschüttelt, und nach der Phasentrennung die Tc-Aktivität in beiden Phasen gemessen.

Es ist zu sehen, daß es oberhalb 4n NaOH bei entsprechendem TPA-OH-Gehalt möglich ist, über 99 % des TcO_4^- zu extrahieren. Die Phasentrennung erfolgt in 10 - 15 Sekunden. Allerdings sind Lösungen, die 0,03 bis 0,1 m an

⁺) im folgenden immer mit TPA-OH bezeichnet

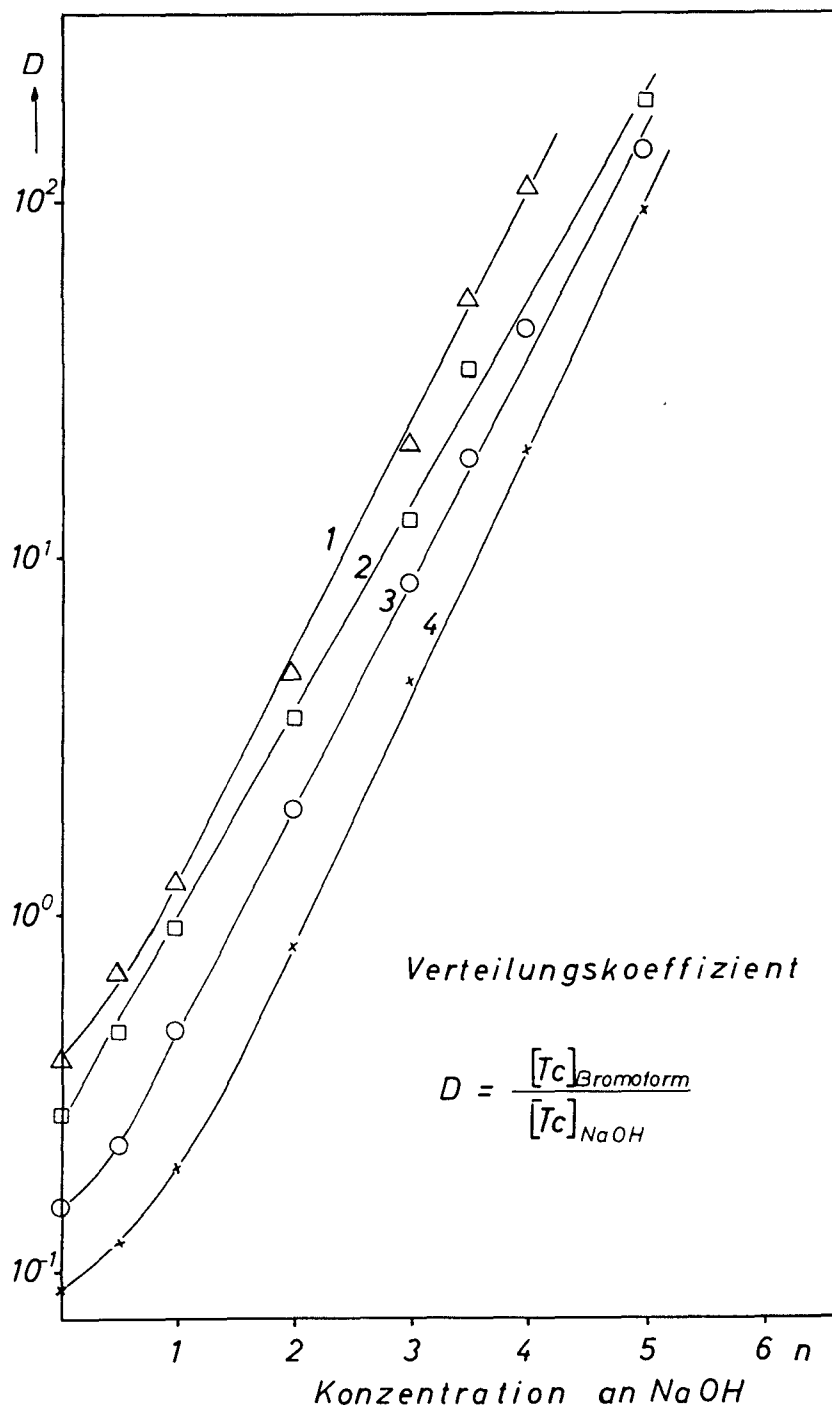


Abb. 13: Extraktion von Tc aus NaOH-TPA-OH mit Bromoform

- Kurve: 1: 0,12 m an TPA-OH
 2: 0,06 m an TPA-OH
 3: 0,03 m an TPA-OH
 4: 0,015m an TPA-OH

TPA-OH und 4 m an NaOH sind, nur kurze Zeit stabil. Sie wurden daher immer kurz vor der Extraktion frisch angesetzt (maximal 15 bis 20 Minuten vorher).

Das Extraktionsgleichgewicht stellt sich sehr rasch ein. Es wurden bei Schüttelzeiten von 2 bis 60 Sekunden die gleichen Ergebnisse erhalten, was bedeutet, daß schon nach zwei Sekunden das Gleichgewicht eingestellt war.

Unter den gleichen Bedingungen ist die Extrahierbarkeit der anderen interessierenden Nuklide sehr gering:

$$\text{Mo} \quad D = 5 \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Ru/Rh} \quad D = 2 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{Pd} \quad D = 1 \cdot 10^{-3}$$

Technetium läßt sich somit aus einer 4m-NaOH-alkalischen Spaltproduktlösung in Gegenwart einer geeigneten Konzentration an TPA-OH mit Bromoform quantitativ extrahieren und von Spalt-Mo, Ru, Rh und Pd abtrennen.

2.2 Abtrennung der Tochternuklide aus der Tc-Probe

Die Abtrennung erfolgte durch Extraktion. Dabei war es notwendig, vorher die Lösungen gegeneinander einzustellen:

200 ml 4,5m NaOH, 0,011 molar an TPA-OH wurden mit 20 ml Bromoform 20 s lang kräftig geschüttelt.

Mit 20 ml dieser Lauge wurden nach Anhang 1 die Spaltprodukte gelöst und mit den 20 ml eingestellten Bromoform das Tc extrahiert.

Die Extraktion konnte nicht in E1 durch Einblasen von Luft erfolgen (siehe Anhang 2.3), da dabei die Tc-Ausbeute nur etwa 90 % betragen würde. Die Lösung wurde deshalb in einen Scheidetrichter abgelassen und von Hand geschüttelt.

Die Extraktionsausbeute ist größer als 99 %. Aus dieser so erhaltenen Tc-Lösung in Bromoform lassen sich mit jeweils 20 ml obiger Lauge die durch Zerfall des Tc gebildeten Ru, Rh und Pd-Atome herausextrahieren.

2.3 Schnelle Abtrennung reiner Tc-Präparate aus der Spaltproduktmischung

Bei dem in Anhang 2.1 beschriebenen Extraktionsverfahren werden aus der Spaltproduktmischung außer dem Technetium noch ca. 20 % des vorhandenen Tellurs und ein großer Teil des Spaltjods extrahiert. Beim Spaltjod ist zu unterscheiden zwischen Jod, das als Jodid, Jodat oder als Perjodat vorliegt. Während Jodid quantitativ extrahiert wird, befinden sich nach der Extraktion nur 1-3 % des Perjodats und weniger als 1 % des Jodats im Bromoform. Die Rückextraktion des Tc aus der Bromoformphase gelingt quantitativ mit 1m HCL, 1m H₂SO₄ oder 1m HClO₄, wenn dem Bromoform 1/5 seines Volumens an Petroläther zugesetzt wird. Zusätze anderer Lösungsmittel, wie Hexon, Aceton, Methanol, Xylol etc., wirken analog, jedoch nicht günstig. Die Einstellung des Gleichgewichtes ist

wieder in weniger als 5 s Schütteln vollzogen.

Nach Gerlit (34) fallen mit CsClO_4 80 - 90 % des in Tracermengen vorliegenden TcO_4^- aus. In eigenen Untersuchungen wurde festgestellt, daß ein aus saurer Lösung erhaltener CsClO_4 -Niederschlag weniger als 0,1 % J^- , JO_3^- und Tellur enthält. Nur Perjodat wird mitgefällt. Im beschriebenen Trennungsgang wird der Perjodatgehalt schon vor der CsClO_4 -Fällung soweit verringert, daß Perjodat nicht mehr stört. Bei Zugabe von 20 - 30 ml schwach sauer, 1 ml 1MHClO_4 enthaltender Lösung zu 4 ml gesättigter CsCl -Lösung, fallen innerhalb von 5 s 90 % des ClO_4^- als grobkristallines und gut filtrierbares CsClO_4 aus.

Ebenso günstig wie TPA-OH wären für die Tc-Extraktion Tetrapropylammoniumjodid (TPA-J) (Maeck (33)) und Tetraphenylarsoniumchlorid (TPhAs-Cl) (Anders (31)). Beide haben jedoch entscheidende Nachteile, wenn anschließend Tc in reiner Form abgetrennt werden soll. Bei der Rückextraktion mit Zusatz von Petroläther fällt bei Verwendung von TPA-J ein nicht definierter, schwammiger Niederschlag aus, der aus TPA-J und Bromoform besteht und der alles Tc enthält. Außerdem enthält er alles mitextrahierte Spaltjod. TPhAs-Cl kann deshalb nicht verwendet werden, weil mit dem CsClO_4 auch TPhAs-ClO_4 und TPhAs-J ausgefällt würde. Dadurch ist die Abtrennung des Tc vom Jodidjod bei der CsClO_4 -Fällung nicht gewährleistet.

Die für die schnelle Tc-Abtrennung verwendete Apparatur ist eine Erweiterung der in Abb. 12 dargestellten Anordnung. Bei a_1 schließen sich nacheinander noch zwei weitere, gleichartige Extraktionsgefäße E2 und E3 mit Aufsatz A und Lufteinleitungsrohr M an. Alle Extraktionen erfolgen durch Einblasen von Luft durch M in die Extraktionsgefäße E, in denen sich die beiden Phasen befinden. Es wird immer 5 s gemischt und dann die Luftzufuhr unterbrochen.

Im Ausgangszustand befinden sich in V 20 ml NaOH-Amin, in E1 20 ml Bromoform, im 2. Extraktionsgefäß E2 20 ml NaOH-Amin, im 3. Extraktionsgefäß E3 die Rückextraktionslösung, bestehend aus 30 ml 1mHCl, 1 ml 1mHClO₄ und 4 ml Petroläther.

Trennungsgang: Nach dem Zerdrücken der Ampulle werden die Spaltprodukte mit der Lauge aus V nach E1 gespült und dort das Tc herausextrahiert. Nach der Phasentrennung wird das Bromoform nach E2 abgelassen und dort noch einmal ausgewaschen. Das Bromoform kommt dann nach E3, wo die Rückextraktion erfolgt. Die organische Phase wird verworfen und die Tc enthaltende wässrige Lösung zu 4 ml CsCl (gesättigt), in einem kleinen Becherglas, abgelassen.

5 s danach wird der CsClO_4 -Niederschlag über ein Schwarzbandfilter durch eine Hahn'sche Nutsche abgesaugt und mit verdünnter CsCl -Lösung nachgewaschen.

Eine Kontamination der so erhaltenen Technetium-Probe mit anderen Spaltprodukten konnte nicht festgestellt werden. Die chemische Ausbeute an Tc beträgt 40 - 60 %. Vom Augenblick des Zerdrückens der Ampulle bis zum fertigen Präparat werden ca. 60 s benötigt.

2.4 Herstellung der Ru-Präparate

Das hier angewandte Verfahren ist von Wyatt und Rickard (35) ausführlich beschrieben. Vor der Herstellung der Ru-103/106-Präparate wurde immer länger als 45 Stunden gewartet, damit Ru-105 vollständig zerfallen ist und kein Rh-105 mehr nachgebildet wird. Dadurch konnte die Probe nach der Präparation immer gleich gemessen werden. Die Lösung wurde gegen Methylorange mit H_2SO_4 angesäuert, in den Destillierkolben gespült, 10 mg Ru und je 1 mg Rh, Te, Mo, Pd und Sb hinzugefügt, und nach Zugabe von 5 ml H_2SO_4 (konz.) und 1 g NaJO_4 (fest) (Gesamtvolumen ca. 40 ml) das Ru unter Erwärmen in einem langsamen Luftstrom überdestilliert. In der Vorlage befanden sich 30 ml 2n NaOH mit 1 % Äthanol. Nach 2 - 3 Minuten Destillationsdauer, entsprechend über 90 % Ru-Ausbeute, wurde das

Destillat aufgekocht, wobei sich das ausfallende Rutheniumdioxydhydrat so zusammenballt, daß es anschließend abzentrifugiert werden konnte. Nach Überführung des Niederschlags in einen Destillierkolben erfolgte eine zweite Ru-Destillation. Der Niederschlag im Destillat wurde nun über ein doppeltes Blaubandfilter abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet.

Die Präparate sind radiochemisch rein. In den γ -Spektren sind nur die Linien von Ru-103/106 zu erkennen, und der Abfall der β -Aktivität entspricht einem Ru-103/106-Gemisch.

Zur Bestimmung der chemischen Ausbeute diente ein Verfahren von A. von Baeckmann (36). Ru wurde in einer Lösung von NaJO_4 in KOH bei 400 nm spektralfotometrisch bestimmt.

Die chemische Ausbeute beträgt 70 - 90 %.

2 Personen können zwei Präparate in 15 Minuten herstellen.

2.5 Herstellung der Rh-Präparate

Es wurde mit geringen Abwandlungen ein Verfahren verwendet, wie es bei Choppin (37) beschrieben ist.

Zu der schwach HCl-sauren Lösung wurden 10 mg Rh und je 2 mg Ru und Te zugegeben, auf ca. 150 ml verdünnt, vorsichtig 5 ml gesättigte NaNO_2 -Lösung zugesetzt, zum Sieden erhitzt, bis sich die Lösung infolge Bildung von Ru- bzw. Rh-Nitro-Komplexen aufgehellt hatte, und

nach Zugabe von 10 mgFe⁺⁺⁺ so lange gekocht, bis das Fe(OH)₃ ausgefallen war. Da sich die Nitrokomplexe von Ru und Rh auch in schwach saurer Lösung bilden können, ist es möglich, daß die Lösung für die Fällung des Fe(OH)₃ noch zu sauer ist. In diesem Falle konnte das Fe(OH)₃ mit einer möglichst geringen Menge verdünnter NaOH ausgefällt werden. Auf keinen Fall darf ein Überschuß an NaOH vorhanden sein, wenn das Tellur quantitativ mitfallen soll. Im Filtrat des Fe(OH)₃-Niederschlages wurde durch Zugabe von weiteren 10 mg Fe⁺⁺⁺ erneut Fe(OH)₃ gefällt und abfiltriert. Im Filtrat dieser Fällung fiel nach Hinzufügen von 5 ml gesättigter KNO₂-Lösung das Rhodium als K₃Rh(NO₂)₆ aus. Der Niederschlag läßt sich, nachdem er etwa 10 Minuten in der Wärme gestanden hat, gut über ein doppeltes Blaubandfilter absaugen. Der Niederschlag wurde in wenigen ml HCl conc. gelöst, die Lösung verdünnt, der ganze Trennungsgang von der ersten NaNO₂-Zugabe an wiederholt, und der Hexanitrorhodatniederschlag mit Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. In einzelnen Fällen konnten in den Präparaten geringe Aktivitäten von Tellur und Ruthenium nachgewiesen werden, jedoch stets weniger als 1 % der Ausgangsmenge an Tellur und Ruthenium. Erfolgt die Aktivitätsbestimmung über die 0,31 bzw. 0,32 MeV γ -Linien des Rh-105 bzw. Rh-107, so machen sich diese Fremdaktivitäten nicht bemerkbar.

Bei den Proben, die durch das Auswaschen der Tc-Fraktionen erhalten wurden, genügte eine einzige Fe(OH)₃-Fällung

zwischen der ersten und der zweiten Hexanitrorhodat-Fällung.

Die Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgt nach einer Vorschrift von Sandell (38). Beim Erhitzen einer HCl-sauren Rh-Lösung mit SnCl_2 färbt sie sich rot, ihre Absorption bei 480 nm wurde gemessen.

Die chemische Ausbeute beträgt 70 - 90 %, je nachdem wie schnell gearbeitet wird. Der wesentlichste Punkt ist die Rh-Fällung. Läßt man die Lösung mit dem Niederschlag eine Stunde in der Wärme stehen, so liegt die Ausbeute des ganzen Trennungsganges über 90 %.

2 Personen können 7 Präparate in 70 min herstellen.

2.6 Herstellung der Pd-Präparate

In den aus den Tc-Fraktionen abgetrennten Pd-Proben wurde das Pd nach Trägerzusatz durch zweimalige Fällung als Dimethylglyoxinat präpariert (Høgdahl (39)). Die Bestimmung der chemischen Ausbeute erfolgte durch Wägen des Niederschlages. Sie betrug über 90 %.

Eine Person benötigt für 4 Proben 2 Stunden.

Anhang 3

Näherungsverfahren zur Bestimmung von t_x

Es wird der Zeitpunkt t_x gesucht, zu dem die mittlere Bildungsrate gleich der tatsächlichen Bildungsrate (identisch mit der Zerfallsrate) ist, also

$$BR_I^{Ru} = \lambda N_0^{Tc} \cdot e^{-\lambda t_x} \quad (\lambda = \text{Zerfallskonstante des Tc})$$

Nach Seite 6 und 7 war

$$BR_I^{Ru} = N_0^{Tc} \frac{(1 - e^{-\lambda t_1})}{t_1}$$

Für die Probe 1 (hier war $t_0 = 0$ gesetzt) erhält man somit:

$$t_{x,1} = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{t_1 \cdot \lambda}{1 - e^{-\lambda t_1}}$$

Im Grenzfall mit $t_1 \ll T_{1/2}$ geht diese Gleichung in die geforderte Form $t_{x,1} = \frac{1}{2} t_1$ über. Man entwickelt dazu die Reihe

$(1 - e^{-x}) = x - \frac{x^2}{2!} \dots$ und bricht sie nach dem zweiten Glied ab.

Eingesetzt in die Gleichung für t_x erhält man dann eine Form mit $\ln(1+x)$, dieser Ausdruck ist für kleine x angenähert gleich x zu setzen (Reihenentwicklung). Für t_x ergibt sich dann die geforderte Beziehung.

Für die zweite Ru-Probe ist $t_{x,2}$ analog zu berechnen, indem man t_1 als Null betrachtet und in der Gleichung für t_x statt t_1 wie bei der ersten Probe hier jetzt $(t_2 - t_1)$, also die Bildungszeit einsetzt. Die Zeit, zu der die mittlere Rate gleich der tatsächlichen Rate ist, ergibt sich dann zu $(t_1 + t_{x,2})$ usw.

In den sich so ergebenden Ausdrücken $(t_1 + t_{x,2})$, $(t_2 + t_{x,3})$ usw. steht nun außer den über angenäherte Halbwertszeiten ermittelten Werten t_x jeweils noch die Zeit t_1 bzw. t_2 usw., diese Zeiten sind groß gegen t_x , so daß ein Fehler bei t_x nur einen kleinen relativen Fehler bei $(t_1 + t_{x,2})$ usw. bewirkt.

Ein ähnliches Verfahren ist von Wahlgreen beschrieben worden. (40)

Zusammenfassung

- 1) Es wurde ein Verfahren zur schnellen und quantitativen Abtrennung des Tc von Mo, Ru, Rh und Pd durch Extraktion entwickelt.
- 2) Mittels eines neu entwickelten Schnelltrennungsganges gelingt es, innerhalb von 60 s radiochemisch reines Technetium aus dem Spaltproduktgemisch abzutrennen.
- 3) Außer den von Kienle et.al. (4 bis 7) angegebenen γ -Linien der Nuklide Tc-103, Tc-104 und Tc-105 wurden im γ -Spektrum des Tc-105 zwei weitere γ -Linien aufgefunden, so daß jetzt drei Linien, bei 80, 108 und 144 KeV, bekannt sind.

Auch die von Kienle et.al. (4 - 7) angegebenen Halbwertszeiten der drei Nuklide Tc-103, Tc-104 und Tc-105 konnten bestätigt werden. Hier wurden gefunden:

$$\text{Tc}^{103} : T_{1/2} = 50 \pm 4 \text{ s}$$

$$\text{Tc}^{104} : T_{1/2} = 18,0 \pm 0,1 \text{ m}$$

$$\text{Tc}^{105} : T_{1/2} = 8,0 \pm 0,2 \text{ m}$$

- 4) Die Halbwertszeiten von zwei bisher nicht bekannten Technetium-Isotopen wurden bestimmt:

$$\text{Tc}^{106} : T_{1/2} = 38 \pm 3 \text{ s}$$

$$\text{Tc}^{107} : T_{1/2} = 29 \pm 3 \text{ s}$$

80 s nach Bestrahlungsende aufgenommene γ -Spektren von Tc-Präparaten zeigten eine markante γ -Linie bei 0,28 MeV, die mit 38 s Halbwertszeit abfällt und mit hoher Wahrscheinlichkeit dem Tc-106 zuzuordnen ist.

- 5) Die kumulativen Ausbeuten von Tc-105, Tc-106 und Tc-107 wurden bestimmt und die Z_p -Werte für diese Massenzahlen für die Spaltung von U-235 und Pu-239 mit thermischen Neutronen ermittelt. Die gefundenen Z_p -Werte liegen nur wenig über den mit Hilfe der Talât-Erben'schen Funktion (24, 25) errechneten Werten.
- 6) Untersuchungen über Tc-108, Tc-109, Mo-106 und Mo-107 haben ergeben, daß diese Nuklide kürzere Halbwertszeiten als 10 s haben müssen.

Literatur

- 1 G.E. Boyd,
J. Chem. Educ. 36, 3, (1959)
- 2 K. Schwochau,
Angew. Chem. 76, 9-19, (1964)
- 3 W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig, H. Münzel,
G. Zundel,
Nuklidkarte 2. Auflage (Nachdruck 1963)
herausgegeben vom Bundesminister für Atomkern-
energie, Bad Godesberg
- 4 P. Kienle, K. Wien, B. Weckermann,
Z. Physik 176, 226, (1963)
- 5 P. Kienle, F. Baumgärtner, B. Weckermann, U. Zahn,
Radiochim.Acta 1, 84, (1963)
- 6 P. Kienle, B. Weckermann,
Naturwissenschaften 49, 294, (1962)
- 7 P. Kienle, B. Weckermann,
Naturwissenschaften 49, 296, (1962)
- 8 H.J. Born und W. Seelmann-Eggebert,
Naturwissenschaften 31, 420, (1943)

H.J. Flegenheimer et.al.
Z. Naturforsch. 10a, 798, (1955)
- 9 E. Eichler
Rev. Modern Phys. 36, 809, (1964)
- 10 L. E. Glendenin,
LNS-MIT, Techn. Report 35, (1949)

L. E. Glendenin, C. D. Coryell und R. R. Edwards
in Radiochemical Studies, The Fission Products von
C. D. Coryell und N. Sugarman
Book 1, Paper 52 (1951)
- 11 C.R. Dillard, H. Finston, R.M. Adam, A. Turkevich,
in Radiochemical Studies, The Fission Products von
S.D. Coryell und N. Sugarman
Book 1, Paper 68 (1951)

- 12 A. C. Pappas,
Proc. Int. Conf. on Peaceful Uses of Atomic
Energy, Geneva 1955, Band 7, S. 19,
s. auch LNS-MIT, Techn. Report Nr. 63 (1953)
- 13 C.D. Coryell, R.A. Brightsen, A.C. Pappas,
Ann. Rev. Nuclear Sci. 2, 305, (1953)
- 14 J. Fiedler und G. Herrmann,
Z. Naturforsch. 18a, 553, (1963)
- 15 P.A. Seeger,
Nucl.Phys. 25, 1, (1961)
- 16 A.C. Wahl
J. Inorg. u. Nuclear Chem. 6, 263, (1958)
- 17 A.C. Wahl, R.C. Ferguson, D.R. Nethaway, D.E. Troutner,
K. Wolfsberg,
Phys. Rev. 126, 1112, (1962)
- 18 A.C. Wahl,
TID 14 466 (1962)
- 19 A.C. Wahl und D.R. Nethaway,
Phys.Rev. 131, 830, (1963),
s. auch UCRL-7280 (1963)
- 20 D.E. Troutner, A.C. Wahl, R.L. Ferguson,
Phys.Rev. 134, B1027, (1964)
- 21 J.F. Croall,
J. Inorg. u. Nucleare Chem. 16, 358, (1960)
- 22 H. Farrar, R.H. Tomlinson,
Can.J.Phys. 40, 943, (1962)
- 23 K. Kimura,
MIT 2098, (1964), S. 34/35
- 24 M. Talât-Erben und B. Güven,
CNAEM 12, (1963)
- 25 M. Talât-Erben und B. Güven,
Phys.Rev. 129, 1762, (1963)
- 26 C.D. Coryell und M. Kaplan und R.D. Fink,
Can.J.Chem. 39, 646, (1961)
- 27 H.M. Blann,
Phys. Rev. 123, 1356, (1961)
- 28 P. Armbruster, D. Hovestadt, H. Meister, H.J. Specht,
Nucl. Phys. 54, 586, (1964)

- 29 H. Maier-Leibnitz, ANL, 6797, S. 424, (1963)
- 30 W. R. Pierson, H.C. Griffin, C.D. Coryell,
Phys. Rev. 127, 1708 (1962)
- 31 E. Anders,
The Radiochemistry of Technetium,
NAS-NS, 3021, (1960)
- 32 G.E. Boyd und Q.V. Larson,
J. Phys. Chem. 64, 988, (1960),
s. auch ORNL 2159, (1956), 2386, (1957), 2584, (1958)
- 33 W.J. Maeck, G.L. Boomann, M.E. Kussy, J.E. Rein,
Anal. Chem. 33, 1775, (1961)
- 34 J.B. Gerlit,
Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic
Energy, Geneva 1955, Band 7, S. 147
- 35 E.I. Wyatt, R.R. Rickard,
The Radiochemistry of Ruthenium,
NAS-NS 3029, (1961)
- 36 A. v. Baeckmann,
Die Abtrennung von Spaltruthenium aus Spaltprodukt-
Lösung und die relative Bestimmung seiner Aktivität
(unveröffentlicht)
- 37 G.R. Choppin,
The Radiochemistry of Rhodium,
NAS-NS, 3008, (1960)
- 38 E.B. Sandell,
Colorimtr. Det. of Traces of Metals,
Interscience Publication, New York 1961
- 39 O.T. Høgdahl,
The Radiochemistry of Palladium,
NAS-NS-3052, (1960)
- 40 M.A. Wahlgreen,
TID-11807, (1961), S. 63