

KURZE MITTEILUNGEN

*Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen*

Die Analyse von Calciumspuren im Gallium mit Hilfe der Isotopenverdünnungsmethode*

Summary

With the help of isotopic dilution method it was possible to follow with great sensibility the comportment of the calcium during the purification processes of metallic gallium. The calcium-45 was added to alkaline solution of gallate. The electrolyse of this solution gives different amounts of calcium in gallium according to its initial concentration. The acid-treatment of the gallium allowed its subsequent purification and diminishes the amount of calcium.

Einleitung

Der Analytiker kennt die Schwierigkeiten, denen er bei der Suche nach Analysenmethoden von Calciumspuren begegnet: dieses Element, das überall in der Natur zu finden ist, kann nur mit Hilfe von Indikatoren, vor allem der Radioisotope, dosiert werden. Um eine genügende Empfindlichkeit erreichen zu können, verlangt die Aktivierungsanalyse einen sehr hohen Neutronenfluß, der nur von gewissen Reaktoren gewährleistet wird. Dagegen gestattet die Tatsache, Ca-45 mit einer hohen spezifischen Aktivität erhalten zu können, mit Erfolg in jedem Laboratorium die Isotopenverdünnungsmethode anzuwenden. Mit Hilfe dieser Methode versuchten wir das Verhalten des Calciums während des elektrolytischen Reinigungsprozesses des Galliums zu verfolgen.

Die Elektrolyse der Gallatwäsche

Bevor Ca-45 der Gallatwäsche zugefügt wurde, bestimmten wir die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in der Gallatwäsche. Zwei verschiedene Lösungen wurden untersucht: eine «synthetische» Lösung, welche 104 g/l Ga und 290 g/l NaOH enthielt, und eine industrielle, 113,5 g/l Ga und 287 g/l NaOH enthaltend. Die Löslichkeit beträgt für die «synthetische» Lösung 0,05 g Ca pro Liter Gallat, diejenige der industriellen Lösung 0,025 g Ca pro Liter bei 20°C in beiden Fällen. Aus diesem Grund konn-

* Vorgetragen an der Sommersammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Schuls-Tarasp am 8. September 1962.

ten ohne Gefahr einer Niederschlagsbildung bis zu 20 mg Ca-45 einer wäßrigen Lösung von CaCl_2 pro Liter Gallatwäsche zugefügt werden.

Die Bedingungen der Elektrolyse waren die folgenden: Das Elektrolysegefäß hatte eine Kapazität von einem Liter. Es hing in einem Wasserbad, das der Heizung der Lösung diente. In das Elektrolysegefäß tauchten zwei Anoden aus Nickelblechen mit einer Dicke von 1 mm und einer totalen Oberfläche von 108 cm², eine Kathode aus rostfreiem Stahl von 10 mm Dicke und einer Oberfläche von 30 cm², ein Rührer, ein Thermometer und ein Abstreifer, der längs der Kathode bewegt werden konnte, um das Ga während der Elektrolyse zu entfernen, ohne daß der Strom unterbrochen werden mußte. Das Elektrolysegefäß verjüngte sich gegen unten trichterförmig, wo ein Hahn das bequeme Entfernen des Ga gestattete.

Der Strom betrug 4 A, die Spannung 2,7 V, die Temperatur 60°C, die Dauer der Elektrolyse 48 bis 76 Stunden, die elektrochemische Ausbeute 97 bis 99%.

Während der Elektrolyse wurden durchschnittlich alle 6 Stunden 5 cm³ der Gallatwäsche entnommen, das gebildete Ga mit Hilfe des Abstreifers gänzlich entfernt, ohne den Strom zu unterbrechen.

Ungefähr 1 g des Ga wurde nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren ohne vorhergehendes Waschen behandelt, der Rest wurde bei identischen Bedingungen für jede Entnahme gewaschen. Das Waschen wurde vorgenommen mit einer der Probe äquivalenten Masse HNO_3 1,40, dann mit einer Mischung gleicher Masse von 50% Königswasser und 50% destilliertem Wasser, dann mit derselben Masse HCl 1,16, schließlich mit der doppelten Menge destilliertem Wasser, wobei unter ständigem Rühren jede Operation zwei Minuten dauerte. Die Waschwasser wurden aufbewahrt.

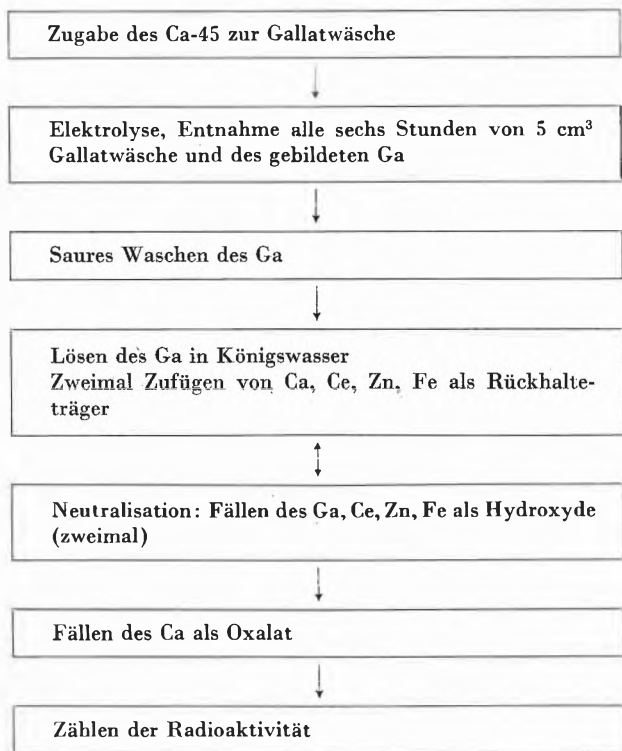
Analysen der Proben

Ungefähr 1 g Ga wurde in 5 cm³ warmem Königswasser aufgelöst.

Die Galliumlösungen, die Waschwasser, die Gallatwäschenentnahmen (letztere nach Zugabe von 5 cm³ HCl 1,16) wurden alle auf die gleiche Art und Weise behandelt, indem zuerst eine Lösung, welche 4 mg Ca, 0,7 mg Ce, 2 mg Zn und 0,4 mg Fe enthielt, als Rückhalteträger zugegeben wurde. Die Lösungen wurden anschließend mit NH_3 konz. auf ein pH zwischen 7 und 8 gebracht. Die Hydroxydfällungen des Ga, Ce, Zn und Fe

wurden abzentrifugiert und zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Nach Zugabe von noch einmal Rückhalteträgerlösung wurde die Neutralisation wiederholt. Das Ca in den beiden durch Zentrifugieren gewonnenen Lösungen wurde dann durch Oxalat nach LUX¹ gefällt, die Fällung direkt auf einen speziellen Träger abzentrifugiert², die Radioaktivität mit Hilfe eines Geiger-Müller-Zählers gemessen. Vgl. Tabelle 1.

Tabelle 1



Erhaltene Resultate

Eine erste Elektrolyse, wo der Gallatwäsche 20,7 mg Ca zugeführt wurden, welche 2,07‰ entsprechen, ergab die in Tabelle 2 und Abb. 1 zusammengestellten Werte.

Um aufzuklären, ob dieses Verhalten auch bei kleinen Mengen erhalten bleibt, wurde eine zweite Elektrolyse mit Zugabe von $3,96 \cdot 10^{-2}$ mg Ca, welche 0,396 p.p.m. entsprechen, ausgeführt. Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 3 und Abb. 2 zusammengestellt.

Die erhaltenen Werte zeigen, daß bei großen Mengen Ca (erste Elektrolyse) diese gesamthaft fast nicht aus dem Gallium eliminiert werden. Das Waschen aber vermindert den Ca-Gehalt des Ga um einen Faktor von ungefähr 8.

Bei kleinem Ca-Gehalt dagegen bewirkt die Elektrolyse gesamthaft eine hundertfache Reinigung des Ga, der Waschprozeß aber ungefähr die gleiche Wirkung wie bei großen Mengen, nämlich eine zehnfache Reinigung.

¹ LUX, *Praktikum quant. anorg. Analyse* 49 (1941).

² P. LERCH und A. VOGEL, *Soc. Vaud. Sci. Nat.* 1962, Hefte 68 und 69.

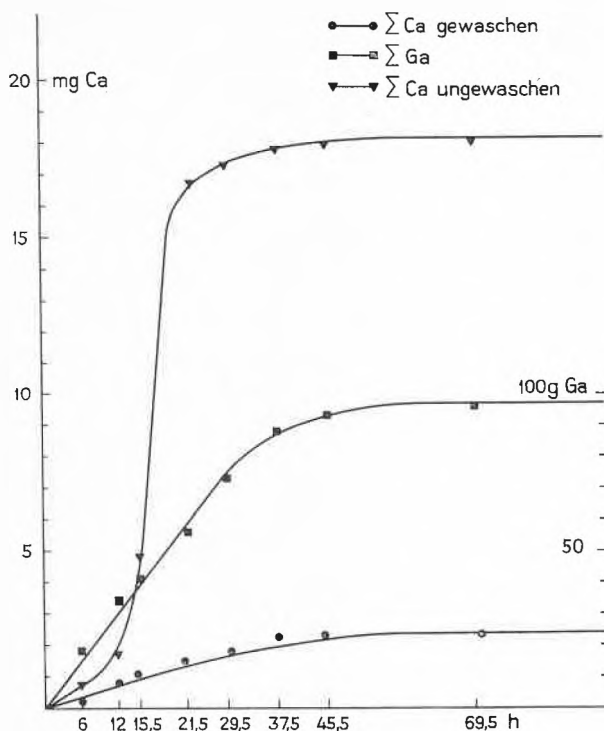


Abb. 1

Schlußfolgerungen

Das Verhalten von kleinsten Mengen von Calcium in Gegenwart von großen Mengen Gallium kann mit einer großen Empfindlichkeit verfolgt werden, dies dank dem Radioelement Ca-45; Mengen, kleiner als $1/1000$ p.p.m.,

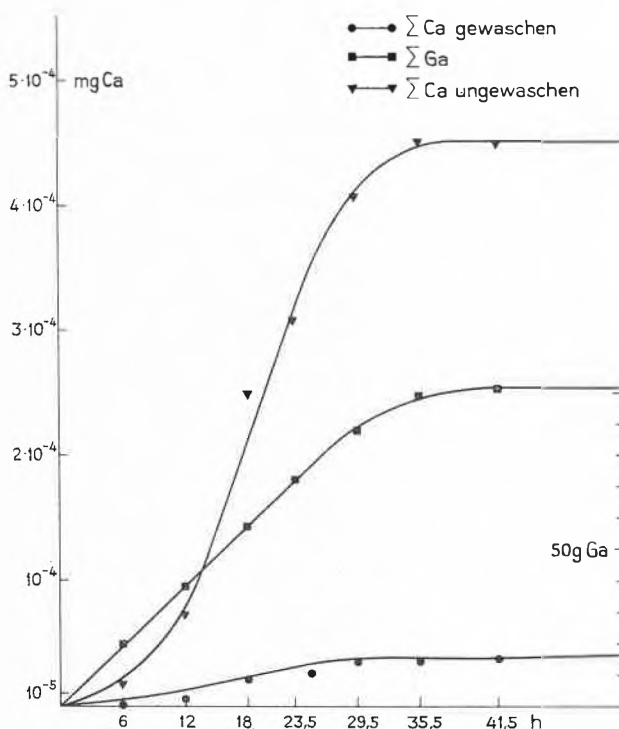


Abb. 2

Tabelle 2

Entnahme	Masse des Ga in g	Ungewaschene Probe		Gewaschene Probe	
		Menge Ca pro g in mg	Σ Ca in mg	Menge Ca pro g in mg	Σ Ca in mg
0 bis 6 h	17,114	$4,05 \cdot 10^{-2}$	$7,88 \cdot 10^{-1}$	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$24,30 \cdot 10^{-2}$
6 bis 12 h	14,866	$5,90 \cdot 10^{-2}$	$18,27 \cdot 10^{-1}$	$3,43 \cdot 10^{-2}$	$75,29 \cdot 10^{-2}$
12 bis 15½ h	6,290	$40,44 \cdot 10^{-2}$	$49,05 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-2}$	$96,48 \cdot 10^{-2}$
15½ bis 21½ h	11,095	$123,0 \cdot 10^{-2}$	$167,85 \cdot 10^{-1}$	$4,06 \cdot 10^{-2}$	$141,52 \cdot 10^{-2}$
21½ bis 29½ h	17,986	$2,77 \cdot 10^{-2}$	$173,74 \cdot 10^{-1}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$177,13 \cdot 10^{-2}$
29½ bis 37½ h	13,216	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$178,82 \cdot 10^{-1}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$208,71 \cdot 10^{-2}$
37½ bis 45½ h	4,042	$1,91 \cdot 10^{-2}$	$179,90 \cdot 10^{-1}$	$9,99 \cdot 10^{-3}$	$209,27 \cdot 10^{-2}$
45½ bis 69½ h	1,395	$6,80 \cdot 10^{-2}$	$181,56 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$	$210,95 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 3

Entnahme	Menge Ca in g	Ungewaschene Probe		Gewaschene Probe	
		Menge Ca pro g in mg	E Ca pro g in mg	Menge Ca pro g in mg	Σ Ca in mg
0 bis 6 h	18,010	$9,5 \cdot 10^{-7}$	$1,96 \cdot 10^{-5}$	$1,22 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$
6 bis 12 h	17,282	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$3,04 \cdot 10^{-7}$	$6,80 \cdot 10^{-6}$
12 bis 18 h	17,976	$1,01 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$9,93 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$
18 bis 23½ h	13,871	$5,35 \cdot 10^{-6}$	$3,12 \cdot 10^{-4}$	$3,85 \cdot 10^{-7}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$
23½ bis 29½ h	15,245	$7,81 \cdot 10^{-6}$	$4,25 \cdot 10^{-4}$	$5,59 \cdot 10^{-7}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$
29½ bis 35½ h	8,413	$1,67 \cdot 10^{-6}$	$4,53 \cdot 10^{-4}$	$2,15 \cdot 10^{-7}$	$3,07 \cdot 10^{-5}$
35½ bis 41½ h	1,671	$2,28 \cdot 10^{-7}$	$4,55 \cdot 10^{-4}$	$3,45 \cdot 10^{-7}$	$3,09 \cdot 10^{-5}$

konnten noch gemessen werden. Bei dieser beachtlichen Empfindlichkeit ist aber die Genauigkeit der Resultate relativ mittelmäßig, vor allem bei niederen Konzentrationen. Die erhaltenen Resultate gestatten, die Bedingungen zu erkennen, bei denen die Verarmung des Galliums an Calcium am ausgeprägtesten sind, eine fraktionierte Elektrolyse könnte in gewissen Fällen angebracht sein.

Diese Arbeit konnte dank der finanziellen Unterstützung des Schweizerischen Nationalfonds ausgeführt werden, wofür wir an dieser Stelle danken möchten. Zu weiterem Dank sind wir dem Forschungsinstitut AIAG in Neuhausen verpflichtet, welches uns Galliumlösungen und Elektrolyseapparate zur Verfügung stellte.

P. LERCH und C. VUILLEUMIER

Radiochemisches Laboratorium des Institutes für anorganische Chemie der Universität Bern

Séparation de calcium et de strontium radioactifs par la chromatographie sur papier*

Summary

For the separation of the calcium and the strontium, a method of chromatography on paper has been proved using the radioactive indicators Ca-45 and Sr-89. The isopropanol-NH₄CNS-water system was used. The variations of R_f and of the radioactive peak's surface before and after the chromatogram's development were studied in connection with the amount of inactive elements present, from carrier-free solutions to mg-quantities of CaCl₂ and SrCl₂. The R_f only varies with the amount of carrier.

1. Introduction

Lors d'études sur le comportement physico-chimique des cations alcalino-terreux dans l'organisme, nous sommes conduits à l'emploi simultané de calcium-45 et de strontium-89, deux émetteurs β purs, de périodes 165 jours et 51 jours respectivement et d'énergies 0,25 MeV

et 1,46 MeV. Le présent travail a pour but d'examiner les avantages et inconvénients de l'emploi de la radiochromatographie sur papier pour la séparation de ces radioisotopes et la mesure de leur radioactivité.

2: Conditions expérimentales

Dans nos cuves à gouttière suspendue, on réalise simultanément la chromatographie descendante sur six bandes de papier Whatman N° 1 de dimensions 45 × 2 cm². Après plusieurs essais préliminaires où furent successivement testés les mélanges suivants^{1,2}:

- acétone à 20% d'eau et 1% KCNS – atmosphère saturée d'eau,
- pyridine à 10% à 20% d'eau et 0,5 à 4% KCNS – atmosphère saturée par une solution aqueuse saturée de NH₄NO₃,
- isopropanol à 10% d'eau et 10% NH₄CNS – atmosphère saturée par l'isopropanol,

* Présenté à l'assemblée d'été de la Société Suisse de Chimie, le 8 septembre 1962 à Schuls-Tarasp.

¹ BURSTALL, *J. Chem. Soc.* 1950, 516.

² ARDEN, *Nature* 162 (1948) 691.

le dernier système a été choisi pour sa bonne reproductibilité ; il convient bien non seulement pour Ca et Sr, mais également pour le Ba.

La chromatographie et le séchage des chromatogrammes se font à la température ambiante (environ 20°C). D'abord les taches des trois cations alcalino-terreux déposés ont été révélées par l'alizarine pour le calcium (coloration en violet) et le rhodizonate de sodium pour le strontium et le baryum (coloration en rouge). Sans précautions spéciales, ces indicateurs colorés ne permettent pas d'atteindre le microgramme et nous avons donc renoncé à toute révélation préliminaire par coloration par la suite.

Le passeur de radiochromatogramme a été réalisé à partir d'éléments électroniques standardisés de notre construction (éléments mécaniques de la firme SELO). Il s'agit d'une version améliorée d'un prototype décrit précédemment³. Son intégrateur est couplé à un potentiomètre-enregistreur de Varian Associates & Co. Le passeur proprement dit est constitué par une platine mobile large de 3,0 cm et longue de 109 cm sur laquelle deux bandes chromatographiées peuvent prendre place à la suite l'une de l'autre. Un moteur au mouvement synchronisé avec celui du potentiomètre provoque l'avance régulière du chariot-passeur à 13,7 mm/mm. Le détecteur est un tube de Geiger-Muller à fenêtre mince en bout d'épaisseur 2,1 mg/cm². Les diaphragmes utilisés ont une fente de 2 mm ou de 5 mm suivant la discrimination désirée. Un château de plomb de 5 cm d'épaisseur entoure le tube compteur de toute part.

Les constantes de temps de l'intégrateur sont 0,2 s, 2 s, 20 s et 40 s et les gammes de sensibilité correspondant à 3, 10, 30, 100, 300, 1000 et 3000 cpm de l'appareil dans différentes conditions :

Constante de temps (s) RC	Régime permanent atteint à fente de		Erreur probable (en %)			
	2 mm	5 mm	E			
			A = 10 ⁴ cpm	A = 10 ³ cpm	A = 10 ² cpm	A = 10 cpm
0,2	100 %	100 %	8,3	26	83	—
2	98,7%	100 %	2,6	8,3	26	83
20	45,4%	66,6%	0,83	2,6	8,3	26
40	17,7%	42,2%	0,59	1,85	5,9	18,5

en utilisant l'approximation :

$$E = \pm \frac{\ln 2}{\sqrt{2 \text{ ARC}}}$$

3. Résultats expérimentaux

Pour être employée à des fins quantitatives la méthode radiochromatographique doit faire l'objet de contrôles dont la reproductibilité n'est pas toujours aussi bonne qu'il pourrait apparaître de prime abord.

L'autochromatographie⁴ permet de se rendre compte de l'homogénéité du dépôt au départ. Il consiste à examiner la radioactivité déposée sur le papier séché sans avoir effectué la chromatographie. A *activité constante*, sur des masses de Ca⁺⁺ et de Sr⁺⁺ très variables, il montre que la surface du pic ne varie pas pour le Sr⁺⁺ lorsque l'on passe d'une solution sans entraîneur stable (20 nC de Sr-89, soit environ 2 pg SrCl₂, 6 H₂O) à une solution concentrée (4 mg SrCl₂, 6 H₂O). Dans des con-

ditions analogues (de 4 pg à 4 mg de CaCl₂, 2 H₂O) la surface du pic pour le calcium diminue quelque peu, effet probablement dû à l'autoatténuation de la radiation β molle du Ca-45 plus considérable dans le papier chargé de chlorure de calcium (fig. 1).

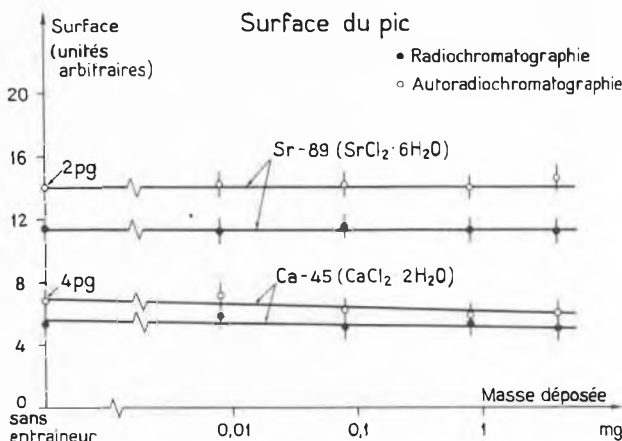


Fig. 1

Les mesures du rapport R_f et de sa variation en fonction de la concentration sont données au graphique (fig. 2). Le R_f augmente avec la masse déposée. Ainsi

l'on passe de $R_f = 0,60$ pour le calcium et $R_f = 0,15$ pour le strontium en l'absence d'entraîneur à $R_f = 0,75$ et $R_f = 0,40$ respectivement pour des solutions concentrées (4 mg déposés). A cette augmentation du R_f correspond pour les deux alcalino-terreux une modification de la forme du pic, avec apparition d'un traînage assez considérable pour les grandes masses déposées.

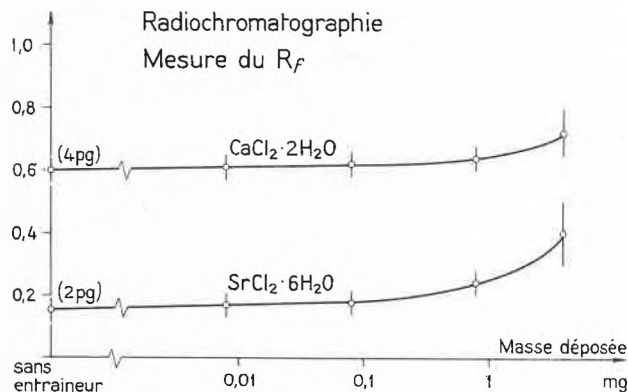


Fig. 2

³ P. LERCH et S. NEUKOMM, *J. Suisse Méd.* 18 (1954) 515.

⁴ P. E. PILET et P. LERCH, *Mém. Soc. Vaud. Sci. Nat.* 12 (1960) 213.

Enfin, la surface du pic pour des taches de Ca-45 ou Sr-89 d'égales activités, mais avec des quantités d'entraîneur très variables a été mesurée (fig. 1) et trouvée sensiblement indépendante de la masse chromatographiée; les fluctuations sont cependant importantes, et il faudra en tenir compte dans l'expression quantitative des résultats: des variations de reproductibilité de $\pm 5\%$ jusqu'à $\pm 10\%$ sont possibles.

4. Conclusion

Cet examen montre assez nettement ce que l'on peut et doit attendre d'une méthode à la fois élégante et rapide. Chercher des résultats d'une précision supérieure

à 5% apparaît difficile. Heureusement, l'intérêt de la méthode radiochromatographique est lié à la séparation de microquantités de substances, où la sensibilité atteinte passe devant toute considération de précision. Pour la séparation des activités de Ca-45 et de Sr-89 avec peu ou pas d'entraîneur stable, la méthode présente des avantages certains.

Ce travail a été réalisé avec l'aide financière du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique que nous tenons à remercier particulièrement pour son appui.

PIERRE LERCH et MAURICE COSANDEY

Institut de Radiophysique Appliquée,
Université de Lausanne