

# Gewinnung von Radiosilber (Ag 111)

Von KARL-ERIK ZIMEN\*

Aus dem Laboratorium für Kernchemie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg,  
Schweden

(Z. Naturforsch. 4a, 95–93 [1949]; eingegangen am 15. Januar 1949)

Herrn Professor Otto Hahn in Verehrung gewidmet

Im Zusammenhang mit zwei Arbeiten, bei denen Radiosilber als Indikator Verwendung fand<sup>1</sup>, wurde die chemische Gewinnung dieser Atomart aus dem im Cyclotron bestrahlten Palladium untersucht. Die angewandte Abtrennungsmethode und einige Meßdaten, die die Ausbeute und Absorption betreffen, werden mitgeteilt.

Die für die Gewinnung des Ag 111 wesentlichen Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Zu Vergleichszwecken sind auch die zugänglichen Daten für die Produktion von Ag 111 im Kernreaktor aufgeführt. Die Ausbeute bei Bestrahlung

mit 6-MeV-Deuteronen war rund 0,2 trans je Mikroampèrestunde<sup>2</sup>.

Für die Abtrennung des durch Pd(d,n)-Prozeß hergestellten Ag 111 erwies sich das Verfahren von Rollin<sup>3</sup> als nicht günstig<sup>10</sup>. Folgende Methode hat sich bewährt: Das bestrahlte dünne Pd-Blech (etwa

Atomart	Bildungsreaktion	Gleichzeitig gebildet	Target		Ausbeute <sup>2</sup> )
			Subst.	Isotopenhäufigk. in %	
Ag 111	<sup>110</sup> Pd (d, n)		Pd	13,5	0,2 t je $\mu$ Ah mit 6 MeV-d <sup>3</sup> ; 20 t je $\mu$ Ah mit 12–16 MeV-d <sup>4</sup> )
	<sup>105</sup> Pd (d, n)	Ag 106		22,6	
	<sup>110</sup> Pd (n, $\gamma$ ) <sup>111</sup> Pd		Pd	13,5	$\sigma = 0,053$ barns <sup>5</sup> ) AEC-Einheit: 20 kt (trägerfrei)
	<sup>102</sup> Pd (n, $\gamma$ )	Pd 103		0,8	?

Tab. 1. Gewinnung von Ag 111.

Atomart	Halbwertszeit	Strahlungsart <sup>7</sup> )	$\beta$ -Energie (MeV)	Absorpt'koeffiz. in Al (cm <sup>2</sup> /g)	$\gamma$ -Energie (MeV)
Ag 111	7,6 d	$\beta^-$ , 0 K, $\gamma$ , e <sup>-</sup>	$\sim 0,9$	$\frac{1}{16}$ <sup>3</sup> )	20 <sup>8</sup> )
Ag 106	8,2 d		e <sup>-</sup> : 1,2	—	1,6; 1,1; 0,7
Pd 111	26 m	$\beta^-$	3,5	—	—
Pd 103	17 d	K	—	—	—

Tab. 2. Strahlung<sup>6</sup>.

\* alias Zimens.

<sup>1</sup> K. E. Zimmen, Über die Ionenbeweglichkeiten in Fotoschichten, Ark. Kem., Mineral. Geol., Ser. A 23, Nr. 16 [1946]; M. Hillert, G. Johansson u. K.-E. Zimmen, Self-diffusion of silver and mercury in Ag<sub>2</sub>HgJ<sub>4</sub>, Acta chem. scand. 3 [1949], im Erscheinen.

<sup>2</sup> Ausbeuten, bezogen auf das natürliche Element, 1 trans (t) = 10<sup>6</sup> Transmutationen je Minute.

$$1 \text{ Mt} = 10^6 \text{ t}, \quad 1 \text{ mt} = 10^{-3} \text{ t}, \\ 1 \text{ kt} = 10^3 \text{ t}, \quad 1 \text{  $\mu$ t} = 10^{-6} \text{ t}.$$

$\sigma$  = Wirkungsquerschnitt des natürlichen Elementes für den Einfang langsamer Neutronen. AEC-Einheit nach U.S. Atomic Energy Commission, Radioisotopes, Catalog and Price List Nr. 2, Sept. 1947.

<sup>3</sup> Eigene Messung.

<sup>4</sup> Nach M. D. Kammen, Radioactive Tracers in Biology, Academic Press, New York 1947.

<sup>5</sup> Nach L. Seren, H. N. Friedländer u. S. H. Turkel, Physic. Rev. 72, 888 [1947].

<sup>6</sup> Alle Daten ohne Literaturangabe sind entnommen aus: G. T. Seaborg u. I. Perlmann, Table of the Isotopes, Rev. mod. Physics, Oktober 1948, im Erscheinen. Für die Freundlichkeit, mir ein Typoskript dieser Tabelle zugänglich zu machen, danke ich Hrn. Prof. Seaborg bestens.

<sup>7</sup> Null (0) bedeutet: keine  $\gamma$ -Strahlung gefunden.

<sup>8</sup> Nach H. J. Born u. W. Seelmann-Eggebert, Naturwiss. 31, 201 [1943].

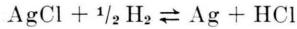
<sup>9</sup> J. Rollin, J. Amer. chem. Soc. 62, 86 [1940].

<sup>10</sup> Ag<sub>2</sub>S wird durch HNO<sub>3</sub> nicht in AgNO<sub>3</sub> übergeführt, sondern langsam zu Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydiert.

1 cm<sup>2</sup>) wird in einigen cm<sup>3</sup> Königswasser gelöst, wobei man eine klare blutrote Lösung ( $[PdCl_6]^{2-}$ ) erhält. Diese wird auf etwa 100 cm<sup>3</sup> verdünnt, dann wird das Radiosilber durch Zugabe von 4,64 cm<sup>3</sup> n/10-AgNO<sub>3</sub> (entsprechend 50,0 mg Ag) gefällt. Man filtriert durch ein quantitatives Filter und wäscht gut mit Wasser, bis das AgCl rein weiß ist. (Aus dem Filtrat kann das Pd zurückgewonnen werden.) Der AgCl-Niederschlag auf dem Filter wird durch Behandlung mit warmem 25-proz. Ammoniak gelöst. Aus der erwärmten  $[Ag(NH_3)_2]^+$ -Lösung wird das Silber durch HCl gefällt. Der koagulierte Niederschlag wird durch ein Membranfilter filtriert, von welchem das AgCl nach sorgfältigem Waschen quantitativ in ein tariertes Porzellanschiffchen übergeführt werden kann.

Das Silber wird durch diesen Trennungsgang quantitativ vom Palladium getrennt und ebenso von Zinn, welches auftritt, wenn das Pd-Blech zur Bestrahlung festgelötet wurde.

Das AgCl im Schiffchen wird getrocknet und dann im Wasserstoffstrom bei etwa 500 °C reduziert. Nach Jellineck und Uloth<sup>11</sup> gilt für das Gleichgewicht



bei 540 °C mit Ag (fest) und AgCl (fl.) als Bodenkörper:

$$K = p_{H_2}/p_{HCl} = 0,02,$$

d. h. das Gleichgewicht liegt schon bei dieser Temperatur weitgehend auf der Seite des HCl. Die Reduktion ist beendet, wenn das austretende Gas eine Phenolphthaleinlösung nicht mehr entfärbt. Die Ausbeute an Silber soll hundertprozentig sein, was durch Wägen des Schiffchens + Silber kontrolliert werden kann. Das Silber wird in HNO<sub>3</sub> gelöst und die radioaktive Silbernitratlösung in einem Meßkolben auf das gewünschte Volumen gebracht.

Die Totalaktivität war etwa 100 trans, d. h. bei Verwendung von 50 mg Silber als Träger (s. oben) war die spezifische Aktivität 2 t/mg. Bei Verwendung einer kräftigeren Strahlungsquelle könnten entsprechend höhere spezifische Aktivitäten gewonnen werden (vgl. Tab. 1). Ist für die Anwendung des Radiosilbers eine besonders hohe spezif. Aktivität erforderlich, so kann das Ag 111 auch mit nicht-isotoper Trägersubstanz abgeschieden werden, von der es leicht wieder getrennt werden kann. Zu diesem Zweck wird zu der Palladium-

<sup>11</sup> U. Jellineck u. R. Uloth, Z. physik. Chem. 119, 161 [1926].

lösung nicht AgNO<sub>3</sub>, sondern Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> zugefügt. Das Radiosilber fällt dabei vollständig mit dem Bleichlorid, unter Bildung einer heterotypen Mischphase<sup>12</sup>. Die Grenzen der Löslichkeit von AgCl in PbCl<sub>2</sub> und der Aufbau der Mischphase (ob Anionen-Leerstellen-Typ oder Kationen-Zwischengitter-Typ) wird z. Zt. untersucht. Für die Herstellung von trügerfreiem Radiosilber mittels elektrolytischer Abscheidung aus der Palladiumlösung sei auf die Arbeit von Griess und Rogers<sup>13</sup> hingewiesen.

Die Strahlungseigenschaften für die in diesem Zusammenhang interessierenden Atomarten sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Halbwertszeit wurde an zwei verschiedenen Präparaten zu 7,6 d gemessen, in Übereinstimmung mit dem in den AEC-Tabellen<sup>2</sup> angeführten Wert für Ag 111. Die Messungen erstreckten sich über 8 Halbwertszeiten. (Variationen der Meßempfindlichkeit der GM-Zählapparatur wurden durch gleichzeitige Messung eines U-Standardpräparates eliminiert.)

Der Massenabsorptionskoeffizient in Al wurde bestimmt mit einem zylindrischen 30 mg/cm<sup>2</sup>-GM-Zählrohr, bestehend aus einem Glasrohr mit verklebter Innenwand. Die Absorberfolien wurden so dicht wie möglich am Zählrohr angebracht. Die Präparate befanden sich in etwa 2 cm Abstand; die Präparatunterlage war Glas (230 mg/cm<sup>2</sup>). Nach Abzug des  $\gamma$ -Untergrundes (von Ag 106) wurden Absorptionskurven erhalten, die für größere Schichtdicken etwas konkav zur Abszisse waren (im halblog. Diagramm). Der Absorptionskoeffizient von 16 cm<sup>2</sup>/g entspricht dem anfänglichen Kurventeil. Da nicht bekannt ist, wie groß der Prozentsatz der konvertierten  $\gamma$ -Strahlen von Ag 106 ist, kann ein geringer Einfluß der etwas härteren e<sup>-</sup>-Strahlung von Ag 106 nicht ausgeschlossen werden.

Die Bestrahlungen des Palladiumbleches wurden im Forskningsinstitut für Fysik, Stockholm, durchgeführt, wofür ich Hrn. Prof. M. Siegbahn auch hier bestens danke. Die Arbeit wurde durch Mittel des Atomkomitee, Stockholm, ermöglicht.

<sup>12</sup> Vgl. hierzu C. Wagner u. K.-E. Zimen, Acta chem. scand. 1, 539 [1947].

<sup>13</sup> J. C. Griess u. L. B. Rogers, AECD-2299 [1948]; wird veröff. in J. electrochem. Soc.