

117. T. Schönfeld, E. B.: Die Anwendungen der Radioaktivität in der chemischen Analyse (Teil 2), Atompraxis 3 (1957), 77-80, 163-168, 217-221, 295-300.

ATOMPRAXIS

Hauptschriftleiter: Privatdozent
Dr. rer. nat. Dr. med. E. H. Graul,
Marburg/Lahn, Ockershäuser Allee 4

Monatszeitschrift für angewandte Atomenergie
in Technik, Industrie, Naturwissenschaften, Medizin,
Landwirtschaft und Grenzgebieten

Verlag: G. Braun (vorm. G. Braunsche
Hofbuchdruckerei u. Verlag) G.m.b.H.,
Karlsruhe, Karl-Friedrich-Straße 14-18

3. Jahrgang

Sonderdruck aus Heft 6

Juni 1957

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Die Anwendung der Radioaktivität in der chemischen Analyse (2. Fortsetzung)

Von T. Schönfeld und E. Broda

Voraussetzung für die Anwendbarkeit der bisher besprochenen umgekehrten Verdünnungsmethode ist, daß die zu bestimmende Verbindung bei Behandlung mit dem aktiven Reagens quantitativ in ein einheitliches Derivat übergeführt wird. Aber auch wenn dies nicht gelingt, steht eine Variante der Isotopenverdünnungsmethode zur Verfügung: Dem zu analysierenden Stoffgemisch wird der zu bestimmende Stoff in markierter Form zugesetzt. Dann wird das mit einem anderen Radioelement markierte Reagens zugegeben. Nachdem die Reaktion stattgefunden hat, wird unmarkiertes Derivat zugesetzt und nach guter Durchmischung die Abtrennung des reinen Derivates durchgeführt. Aus dem Gehalt des abgetrennten Derivats an den beiden markierenden Radioelementen kann dann der Gehalt des ursprünglichen Gemisches berechnet werden. Die Methode ist recht umständlich, für Sonderfälle aber dennoch von Interesse. Gegenüber der einfachen Isotopenverdünnung hat sie den wesentlichen Vorteil, daß für die Abtrennung große Trägermengen eingesetzt werden können.

Diese Methode hat zur Bestimmung von Hydrocortison in menschlichem Blut Anwendung gefunden [146]. Nach Zentrifugierung und Extraktion des Blutes (bei der das Hydrocortison mitextrahiert wurde) erfolgte Zusatz von ^{14}C -markiertem Hydrocortison und Cortison. Das Stoffgemisch wurde durch Säulenchromatographie aufgetrennt. Die Hydrocortison enthaltenden Fraktionen des Eluats wurden vereinigt, eingedampft und mit Tritium-markiertem Essigsäureanhydrid behandelt. Das acetylierte Hydrocortison wurde dann nach Trägerzusatz durch Chromatographie von Verunreinigungen befreit und sein Gehalt an ^{14}C und ^3H durch Aktivitätsmessung unter einem Zählrohr mit dünnem Fenster (^{14}C) und durch Szintillationszählung einer Lösung der Verbindung ($^{14}\text{C} + ^3\text{H}$) bestimmt.

Die „umgekehrte Isotopenverdünnungsmethode“ ist auch für gewisse Untersuchungen nützlich, bei denen Radioindikatoren von vornherein eingesetzt werden. Zum Beispiel findet sie für Stoffwechseluntersuchungen mit radioaktiven Indikatoren Anwendung, bei denen



eine quantitative Abtrennung der Stoffwechselprodukte nicht gelingt oder schwierig ist. Eine Arbeit über den Abbau und die Verteilung von markiertem Dicumarol in Tieren ist ein Beispiel hierfür [182]. Versuchstieren wurde markiertes Dicumarol bekannter spezifischer Aktivität injiziert. Nach einer gewissen Zeitspanne wurden die Tiere getötet und die Aktivitäten einzelner Organe bestimmt. Dann wurde den Organen inaktives Dicumarol zugesetzt, mit den Stoffen der Organe gut vermischt und aus diesem Gemisch reines Dicumarol durch wiederholtes Umkristallisieren abgeschieden. Aus der spezifischen Aktivität dieses Dicumarols konnte die im betreffenden Organ vorhandene Menge aktiven Dicumarols und — durch die Differenz mit der Gesamtaktivität — die Menge Radiokohlenstoff in Abbauprodukten berechnet werden.

Die „umgekehrte Isotopenverdünnungsmethode“ findet auch im Rahmen der Aktivierungsanalyse Anwendung (siehe den nächsten Abschnitt).

H. Aktivierungsanalyse

Das Prinzip von Bestimmungen mittels Aktivierungsanalyse — Beschuß der zu untersuchenden Probe mit Elementarteilchen und Bestimmung der erzeugten Radioelemente durch Strahlungsmessung — ist schon in Abschnitt B dargelegt worden.

Die Ausführung von Aktivierungsanalysen ist dann besonders einfach, wenn die Messung der erzeugten Aktivitäten direkt an den bestrahlten Proben — d. h. ohne chemische Abtrennung — vorgenommen werden kann. Das ist z. B. möglich, wenn nur der zu bestimmende Stoff, nicht aber die Begleitstoffe in merklichem Ausmaß aktiviert werden. Aber auch wenn die Begleitstoffe ebenfalls aktiviert werden, ist häufig eine Analyse durch direkte Messung der Aktivität möglich. Man kann z. B. zwischen den Strahlen verschiedener Radioelemente auf Grund ihrer Energie unterscheiden (Verwendung von Absorbern — insbesondere bei Betastrahlen; von Szintillationsspektrometern — insbesondere bei Gammastrahlen) oder durch Aufnahme von Abklingkurven den Beitrag der einzelnen Radioelemente zur Gesamtaktivität feststellen. Störungen durch Begleitstoffe kann man manchmal auch durch richtige Auswahl der Bestrahlungszeit verhindern: Man wird z. B. nur so lange bestrahlen, bis das zu bestimmende Element bereits gut aktiviert ist, während aber Begleitstoffe, aus denen langlebige Radioelemente gebildet werden, noch weit von der „Sättigung“ entfernt sind. Diese Sättigung ergibt sich aus der Tatsache, daß die in der Zeiteinheit zerfallende Menge eines Radioelementes proportional der vorliegenden Menge zunimmt. Wird also durch Beschuß eines inaktiven Elements mit einer zeitlich konstanten Intensität von Elementarteilchen ein Radioelement erzeugt, so wächst die Zerfallsrate an, bis sie schließlich der Bildung das Gleichgewicht hält. Es ist leicht einzusehen, daß bei einer Bestrahlungsdauer, die ein mehrfaches der Halbwertszeit des gebildeten Radioelements beträgt, „Sättigung“ weitgehend erreicht wird, z. B. bei einer Bestrahlungsdauer von 6 Halbwertszeiten zu 98,4%.

Führt jedoch direkte Aktivitätsmessung nicht zum Ziel, so sind chemische Abtrennungen erforderlich. Diese

Abtrennungen verlängern zwar die Dauer einer Analyse beträchtlich, sind aber im Vergleich zu ähnlichen Trennungen, die nicht im Rahmen einer Aktivierungsanalyse erfolgen, leicht durchzuführen. Man kann nämlich der Analysenprobe nach der Bestrahlung inaktive Träger für alle zu bestimmenden Elemente zusetzen. Die Trennungen können daher mit größeren Mengen ausgeführt werden, und das schwierige Arbeiten mit Mikromengen wird vermieden. Die Abtrennung der einzelnen Radioelemente muß übrigens gar nicht quantitativ verlaufen, da die Ausbeute der Abtrennung durch die „umgekehrte Isotopenverdünnungsmethode“ (vgl. Abschnitt G) ermittelt werden kann. Hierzu wählt man den Trägerzusatz so groß, daß die Menge an Element in der zu bestimmenden Probe dagegen vernachlässigbar ist. Das Verhältnis zwischen der abgetrennten und der als Träger zugesetzten Menge des Elementes gibt dann die Ausbeute der Abtrennung an. Auch die Einschleppung geringer Mengen des zu bestimmenden Elementes während des Abtrennungsganges, z. B. durch Verunreinigungen der verwendeten Reagenzien, stört die Analyse nicht.

Die Ermittlung der Konzentration des zu bestimmenden Elementes aus der erzeugten Aktivität wird praktisch immer nach Vergleichsmethoden vorgenommen. Man bestrahlt also Eichproben bekannter Zusammensetzung unter möglichst gleichen Bedingungen wie die Analysenproben, mißt die in diesen Proben erzeugten Aktivitäten und berechnet dann den Gehalt der Analysenproben aus dem der Eichproben und dem Verhältnis der erzeugten Aktivitäten.

Die Vorzugsstellung der Neutronen in der Aktivierungsanalyse hat mehrere Gründe. Vor allem reagieren Neutronen leichter mit Atomkernen als geladene Teilchen. Ein weiterer Vorteil ist, daß Neutronen — wieder im Gegensatz zu geladenen Teilchen — viele Arten Materie leicht durchdringen und die Kernreaktionen daher nicht auf die Oberfläche von Proben beschränkt sind. Aus diesem Grund kann man auch Proben, die sich in abgeschlossenen Gefäßen befinden, mit Neutronen bestrahlen. Entscheidend ist auch, daß sich mit Neutronenquellen bequem arbeiten läßt. Unter den Neutronen verschiedener Energie rufen die langsamen Neutronen am leichtesten Kernumwandlungen hervor und sind daher für die Aktivierungsanalyse am zweckmäßigsten.

Für die Bestrahlung durch Neutronen stehen verschiedene Arten von Neutronenquellen zur Verfügung. Am einfachsten sind die „natürlichen“ Quellen, in denen die Strahlung eines Radioelementes zur Freisetzung von Neutronen aus gewissen Kernen — meistens Beryllium — verwendet wird. Eine häufig verwendete natürliche Neutronenquelle besteht aus einem innigen Gemisch von Radiumsalzen und Berylliumpulver in einer Metallkapsel. Die natürlichen Neutronenquellen sind zwar einfach herzustellen und zu handhaben, und sind auch durch zeitliche Konstanz des Neutronenflusses ausgezeichnet, liefern aber nur verhältnismäßig geringe Neutronenintensitäten („Neutronenflüsse“). Für empfindliche Analysen muß man sich der größeren Neutronenflüsse bedienen, die mit Hilfe von Ionenbeschleunigern und besonders in Uranreaktoren erzielt werden.

Atomenergielaboratorien verschiedener Länder übernehmen bereits Proben zur Bestrahlung in ihren Reak-

toren. Der Analytiker in einem beliebigen Laboratorium kann daher die Ausführung von Aktivierungsanalysen mit Hilfe des Uranreaktors praktisch durchaus in Erwägung ziehen, vor allem dann, wenn besonders empfindliche Bestimmungen erforderlich sind.

Bei allen neutronenliefernden Kernreaktionen entstehen zuerst schnelle Neutronen. Diese müssen durch sogenannte „Moderatoren“ verlangsamt werden, d. h. man läßt die Neutronen mit Atomkernen zusammenstoßen, wobei sie einen Teil ihrer Energie an die gestoßenen Kerne übertragen. Die besten Moderatoren sind Stoffe geringen Atomgewichtes, da der im Durchschnitt bei einem Stoß übertragene Teil der Energie mit zunehmendem Atomgewicht abnimmt. Während in den „langsamen“ Atomkernreaktoren, denen mit wenigen Ausnahmen alle heute existierenden oder geplanten Reaktoren angehören, schon aus Gründen des Betriebes Moderatoren vorhanden sind, die die entstehenden Neutronen schnell verlangsamen, müssen z. B. natürliche Quellen für die Bestrahlung mit Moderatorsubstanzen umgeben werden. Wasserstoff in Form von Wasser oder Paraffin ist hierfür gut geeignet.

Ein wesentlicher Vorzug der Aktivierungsanalyse ist ihre oft sehr große Empfindlichkeit. Die Erfassungsgrenze ist grundsätzlich dadurch gegeben, daß zum ein-

wandfreien Nachweis einer aktiven Kernart eine gewisse Mindestaktivität erforderlich ist. Die gerade noch nachweisbare Menge eines Elementes ist, wie sich zeigen läßt, bei Aktivierung bis zur Sättigung dem wirksamen Neutronenfluß und dem „Reaktionsquerschnitt“ umgekehrt proportional; der Querschnitt ist das Maß der Reaktionswahrscheinlichkeit des betrachteten Elementes (Angabe und Ableitung der entsprechenden Ausdrücke siehe z. B. [183—186]). Um die Leistungsfähigkeit der Aktivierungsanalyse mit langsamen Neutronen zu veranschaulichen, haben wir diese Erfassungsgrenzen für einige Elemente berechnet (Tabelle 2). Dazu wurde angenommen, daß zum Nachweis eine Aktivität von mindestens 3 Zerfällen pro Sekunde erforderlich ist, was bei einer Meßausbeute von 10% einer gemessenen Aktivität von etwa 20 Stößen in der Minute entspricht. Für den Fluß langsamer Neutronen wurde ein Wert von $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ angenommen; das ist der größte Neutronenfluß, der in dem in Harwell (England) für diese Zwecke verwendeten Versuchsreaktor erreicht wird. Umrechnung auf die mit anderen Neutronenflüssen erzielbaren Empfindlichkeiten ist leicht möglich. In diesem Zusammenhang seien auch die ungefähren Neutronenflüsse erwähnt, die mit verschiedenen Quellen erzielt werden (in Neutronen $\cdot \text{ cm}^{-2} \cdot \text{ sec}^{-1}$): Radium- γ -Berylliumquelle (1 Curie) 10^4 ; Radium- α -Berylliumquelle (1 Curie) 10^5 ; Beschleuniger (D + D, 200 kV) 10^6 ; Zyklotron 10^9 ; Reaktor $10^{11} - 10^{14}$. Die in der Tabelle angeführten Werte sind natürlich optimale Größen („Kernphysikalische Erfassungsgrenze“). Verschiedene Gründe können bewirken, daß in der Praxis bedeutend schlechtere Empfindlichkeit erzielt wird. Z. B. kann ein kurzlebige Radioelement während der erforderlichen Abtrennungen schon stark abklingen.

Nun sollen einige Beispiele für die Aktivierungsanalyse mit Neutronen gegeben werden. Die Aktivierungsanalyse der Alkalimetalle gelingt in verschiedenen interessanten Fällen ohne chemische Abtrennungen. So konnten durch Verfolgung der Abklingkurven nach Aktivierung geringe Spuren von Kalium und Cäsium in Rubidiumsalsen nachgewiesen werden [183]. Für die Bestimmung von Natrium und Kalium nebeneinander kann die Verschiedenheit der Energie der Betastrahlen der gebildeten Radioelemente ausgenutzt werden, d. h. man muß Messungen mit Absorbern verschiedener Dicke ausführen [183, 187]. Nach einem solchen Verfahren konnten wenige Mikrogramm Kalium und Natrium in Nervenfasern von Tintenfischen bestimmt werden [187].

Weitere interessante Beispiele für Analysen durch zerstörungsfreie Aktivitätsmessung direkt an den aktivierten Proben beziehen sich auf Rhodium, Silber und Indium [219]. Diese Elemente zeichnen sich durch sehr große „Querschnitte“ aus, so daß sogar mit schwachen Radium-Beryllium-Quellen (etwa 25 mg Radium) noch Gehalte der Elemente von 1% mit einer relativen Genauigkeit von einigen Prozent bestimmt werden können. Da die Halbwertszeiten der erzeugten Radioelemente von der Größenordnung Minuten sind, wird Sättigung schon durch kurze Bestrahlung erreicht; diese Elemente lassen sich also sehr schnell bestimmen, was eine praktische Anwendung der Aktivierungsanalyse — zumindest dort, wo derartige Analysen laufend ausge-

Tabelle 2

Empfindlichkeit der Aktivierungsanalyse durch Neutroneneinfang (bei Bestrahlung mit einem Fluß langsamer Neutronen von $10^{12} \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$).

Ordnungszahl und Element	Gebildetes Radioisotop		„Kernphysikalische Erfassungsgrenze“ in g bei Bestrahlungsdauer von		Literatur
	Massenzahl	Halbwertszeit	1 Tag	Sättigung	
11 Na	24	15 h	$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	[183,187-194]
15 P	32	14,1 d	$1 \cdot 10^{-8}$	$7 \cdot 10^{-10}$	[194-197]
19 K	42	12,4 h	$4 \cdot 10^{-9}$	$3 \cdot 10^{-9}$	[183, 187, 188, 190, 191, 195]
23 V*	52	3,74 min	$6 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^{-11}$	[198]
24 Cr	51	25 d	$2 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-10}$	[195]
25 Mn*	56	2,59 h	$3 \cdot 10^{-11}$	$3 \cdot 10^{-11}$	[183, 189, 198, 199]
27 Co	60	5,26 a	$2 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-11}$	[198,200,201]
29 Cu	64	12,8 h	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	[192, 195, 202-204]
31 Ga	72	14,1 h	$4 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	[198, 205]
33 As*	76	1,11 d	$2 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-11}$	[195,206-211]
35 Br	80	18,5 min	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	[212-217]
35 Br	80 ^m	4,54 h	$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$	
38 Sr	87 ^m	2,80 h	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-8}$	[195,198,218]
45 Rh*	104	41,8 sec	$4 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$	[219]
46 Pd	109	14,1 h	$3 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	[205]
47 Ag*	108	2,44 min	$2 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^{-11}$	[219-221]
47 Ag*	110	24,5 sec	$1 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	
49 In*	116 ^m	53,9 min	$4 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$	[219, 222]
51 Sb	122	2,63 d	$6 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-10}$	[204,223,224]
53 J	128	24,9 min	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-10}$	[216, 217]
55 Cs	134	254 d	$1 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-11}$	[183, 191]
Seltene Erden					[191,225-229]
73 Ta	182	117 d	$7 \cdot 10^{-9}$	$4 \cdot 10^{-11}$	[230, 231]
74 W*	187	24,1 h	$2 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 10^{-11}$	
77 Ir	192	70 d	$2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-12}$	[232, 233]
77 Ir*	194	19,0 h	$2 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	
79 Au*	198	2,69 d	$4 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 10^{-11}$	[234-236]

*) Bestimmung in Mengen von 1 mg oder darunter schon mit natürlichen Neutronenquellen möglich.
m = angeregtes Isomeres



führt werden müssen — von Interesse erscheinen läßt. Mit Quellen der gleichen Stärke gelingt auch die Bestimmung von Europium in Samarium und von Dysprosium in Holmium, wobei die Aktivierungsanalyse wesentliche Vorteile gegenüber der spektralphotometrischen Bestimmung aufweist [229].

Auf Grund ihrer durch Neutroneneinfang gebildeten kurzlebigen Isotope sind auch Fluor [237] und Hafnium [237—239] zur Bestimmung durch zerstörungsfreie Aktivierungsanalyse geeignet (^{20}F , $T_{1/2} = 12 \text{ sec.}$; ^{179}Hf , $T_{1/2} = 19 \text{ sec.}$), jedoch sind die Einfangquerschnitte — insbesondere für Fluor — verhältnismäßig klein, so daß Bestimmungen praktisch nur durch Bestrahlung im Reaktor möglich sind. Beim Hafnium ist vor allem die Bestimmung in Zirkon von Interesse.

Für die Halbleitertechnik kann sich der Nachweis von spurenhafte Verunreinigungen im Silizium durch Aktivierungsanalyse nützlich erweisen. Nach einer Bestrahlung von drei Tagen in einem Reaktor (Fluß von $3,4 \cdot 10^{12}$ Neutronen $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$) konnten durch Aktivitätsmessung im Szintillationsspektrometer vor allem Zink und Arsen, aber auch die zum Teil nur in extrem kleinen Mengen vorliegenden Elemente Wolfram, Eisen, Natrium, Kalium und Tantal bestimmt werden [240]. Kontrollversuche an Aluminiumproben mit bekanntem Gehalt an Verunreinigungen zeigten, daß bei derartigen Bestimmungen durchaus befriedigende Genauigkeit erzielt wird.

Auch der Nachweis von Arsen in biologischem Material gelingt in manchen Fällen durch zerstörungsfreie Aktivierungsanalyse; so ist die Bestimmung von Arsen in Haaren — eventuell sogar in einzelnen Haaren — für die Gerichtsmedizin von Interesse [209].

Durch Radioautographie aktivierter Proben kann in geeigneten Fällen die Verteilung einzelner Elemente innerhalb der Proben festgestellt werden. Dieses Prinzip ist z. B. zum Nachweis gewisser Stoffe in Papierchromatogrammen [213, 214, 241] und zur Sichtbarmachung der Verteilung in kristallinen Stoffen (Mineral- oder Metallschliffen) benutzt worden. So konnte gezeigt werden, daß sich Spuren von Zink in sehr reinem Aluminium an den Korngrenzen anreichern [242].

In einigen Spezialfällen sind auch schnelle Neutronen für die Aktivierung von Elementen verwendet worden. Silizium- und Aluminiumbestimmungen gelingen in gewissen Fällen durch Beschuß mit 14 MeV-Neutronen, die in einem Van de Graaff-Generator durch den Beschuß von Tritium mit Deuteronen $^3\text{T}(d, n) \text{ } ^4\text{He}$ erzeugt werden, und direkte Aktivitätsmessung an den Proben [243]. Die zugrunde liegenden Kernreaktionen sind hier $^{28}\text{Si}(n, p) \text{ } ^{28}\text{Al}$ (^{28}Al , $T_{1/2} = 2,4 \text{ min.}$) und $^{27}\text{Al}(n, \alpha) \text{ } ^{24}\text{Na}$, $T_{1/2} = 15 \text{ h.}$ Schnelle Neutronen wurden auch zur Aktivierung von Schwefel und Phosphor in Papierchromatogrammen verwendet: $^{31}\text{P}(n, p) \text{ } ^{31}\text{Si}$; $^{32}\text{S}(n, p) \text{ } ^{32}\text{P}$ [241].

Chemische Abtrennung nach der Aktivierung ist vor allem dann erforderlich, wenn das zu bestimmende Element nur in extrem kleiner Menge vorhanden ist. Solche Mikrobestimmungen durch Aktivierung und Abtrennung sind schon für eine große Zahl von Elementen

ausgeführt worden, vor allem durch Bestrahlung mit langsamen Neutronen in Reaktoren. Ein großer Teil der in Tabelle 2 zitierten Arbeiten beschreibt solche Bestimmungen. Nach derartigen Methoden konnten z. B. Gold, Gallium, Rhenium und Palladium in Meteoriten bestimmt werden [205, 235]. In reinem Elektrolyt-Magnesium konnten durch Aktivierungsanalyse Spuren von Arsen, Kalzium, Chrom, Kupfer, Phosphor, Kalium und Strontium quantitativ bestimmt werden [195]. Eine technisch nützliche Bestimmung ist die von Arsen in Germanium für Transistoren [207]. Entscheidend für das Gelingen dieser Bestimmungen ist natürlich, daß bei der Abtrennung alle anderen Radioelemente als das aus dem zu bestimmenden Element erzeugte, quantitativ entfernt werden. Die zitierten Arbeiten enthalten Angaben, wie dies bei den einzelnen Bestimmungen bewerkstelligt wurde.

Während Spuren Hafnium in Zirkon, wie schon oben erwähnt, zerstörungsfrei durch direkte Aktivitätsmessung bestimmt werden können, ist die Bestimmung von Spuren Zirkon in Hafnium schwieriger. Da eine chemische Trennung Zirkon—Hafnium unangenehm ist, und auch eine Unterscheidung der Strahlungen auf physikalischem Weg nicht gelingt, bedient man sich des betaaktiven Niob 95, das aus dem bei der Bestrahlung zunächst erzeugten Zirkon 95 durch Beta-Zerfall entsteht [244]. Das gebildete Niob 95 wird also chemisch abgetrennt, und seine Aktivität wird gemessen.

Während die bisher erwähnten Analysen — mit Ausnahme der mit schnellen Neutronen ausgeführten — durchwegs auf Aktivierung durch Neutroneneinfang [(n, γ)-Reaktion] unter Bildung beta-aktiver Kerne beruhen, können bei Elementen, bei denen solche Reaktionen gar nicht oder in schlechter Ausbeute verlaufen, auch andere Kernreaktionen langsamer Neutronen zur Grundlage von Analysenmethoden gemacht werden. So ist für die Bestimmung sehr kleiner Mengen Stickstoff in Metallen oder organischen Verbindungen die durch langsame Neutronen ausgelöste Reaktion $^{14}\text{N}(n, p) \text{ } ^{14}\text{C}$ geeignet [245].

Uranbestimmungen gelingen durch Nachweis der bei Neutronenbestrahlung gebildeten Spaltprodukte. Praktisch erprobt sind bereits Methoden, bei denen in guter Ausbeute gebildete betaaktive Barium- [246] oder Tellurisotope [247] chemisch abgetrennt und gemessen werden. Für Uranbestimmungen kann man aber auch die Zahl der Spaltvorgänge unmittelbar während der Bestrahlung physikalisch messen; die Messung kann hierbei mit einer Ionenkammer [248] oder mit photographischen Platten (Kernemulsionen) [249] erfolgen. [In diesen Platten erzeugen schwere Teilchen (Spaltstücke, Alphateilchen usw.) gut zählbare Bahnsuren; man kann die Platten auch durch chemische Behandlung so desensibilisieren, daß nur die Spaltstücke registriert werden.] Wenn nur langsame Neutronen eingesetzt werden, wird weder Uran-238 noch Thorium gespalten, sondern ausschließlich das Uranisotop 235. Deshalb kann nach solchen Verfahren, also durch Messung der Spaltprodukte oder durch Zählung der Spaltungen, natürliches Uran auch in Gegenwart von Thorium bestimmt werden, oder Uran-235 in Uran gemessen werden, dessen Isotopenzusammensetzung nicht der des natürlichen

Urans entspricht [250—252]. Im Gegensatz zu den altbekannten Methoden der Uranbestimmung durch sein Folgeprodukt, das Radon, ist man bei den hier genannten Verfahren von der Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes unabhängig.

Ähnliche photographische Methoden eignen sich auch für Lithium- [253, 254] und Borbestimmungen [255 bis 257]. Diese beiden Elemente — d. h. die Isotope Lithium 6 und Bor 10 — geben nämlich bei der Reaktion mit langsamen Neutronen Alpha-Teilchen — das Lithium außerdem Tritiumkerne — ab. Solche Methoden sind auch zur Bestimmung von Isotopenzusammensetzungen herangezogen worden [258]. Bestimmungen der Isotopenzusammensetzungen dieser Elemente lassen sich auch durch Registrierung der Reaktionsprodukte (Alpha-Teilchen, Tritiumkerne) mit Ionenkammern [259] oder Szintillationszählern [252] während der Neutronenbestrahlung durchführen. Schließlich hat man für die Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Lithiumproben auch die bei Neutronenbestrahlung erzeugte Menge Tritium durch Aktivitätsmessung festgestellt [260].

Eine verhältnismäßig kleine Zahl von analytischen Verfahren verwendet zur Aktivierung unmittelbar geladene Teilchen, also schnelle Ionen (Atomkerne) aus einem Beschleuniger. Die Kernreaktionen, die durch Protonen, Deuteronen und Heliumkerne bewirkt werden, führen meist zu anderen Radioelementen als die durch Neutronen bewirkten Reaktionen. Daher lassen sich mit ihrer Hilfe unter Umständen auch solche Elemente in brauchbarer Weise aktivieren, bei denen dies mit Neutronen nicht gelingt. Im Gegensatz zu den Neutronen werden die schnellen Ionen beim Durchgang von Materie stark gebremst und rufen daher Kernumwandlungen nur in den Oberflächenschichten der bestrahlten Proben hervor.

Unter den bisher beschriebenen Verfahren ist wohl dasjenige zur Bestimmung von Spuren Kohlenstoff in Eisen das wichtigste. Bei der Beschießung mit Deuteronen oder Protonen bildet sich aus dem Kohlenstoff nach den Kernreaktionen $^{12}\text{C}(\text{d}, \text{n})^{13}\text{N}$ bzw. $^{12}\text{C}(\text{p}, \gamma)^{13}\text{N}$ beta-aktiver Radiostickstoff (Halbwertszeit = 9,9 Minuten). Die erzeugte Aktivität kann direkt an der bestrahlten Eisenprobe gemessen werden [261—263]; empfindlichere Bestimmungen kann man durch Auflösen der bestrahlten Probe und Abtrennung des Radiostickstoffs als Ammoniak ausführen [264]. Bei diesen Bestimmungen muß man sich vor dünnen Fett- oder Ölschichten an den Eisenoberflächen hüten, da diese leicht zu hohe Werte vortäuschen.

Durch Bestrahlung von Proben mit Gamma-Strahlung aus Radioelementen kann man Beryllium [265, 266] und Deuterium [267] nachweisen. Beide Stoffe — und nur diese — liefern durch Kernphotoeffekt $[(\gamma, \text{n})\text{-Reaktion}]$ mit Photonen aus Radioelementen Neutronen. Als Strahlungsquelle kann man z. B. Radium mit seinen Folgeprodukten verwenden. Der Fluß der erzeugten Neutronen während der Bestrahlung ist dann ein Maß für die in den Proben vorliegenden Mengen von Deuterium oder Beryllium. Der Neutronenfluß wird hierbei entweder mit Neutronenzählern oder mit Sonden gemessen (siehe unten).

Sehr energiereiche elektromagnetische Strahlung, wie sie z. B. mit Hilfe eines Betatrons erzeugt werden kann, ruft Kernumwandlungen an zahlreichen Elementen hervor. Mit 18 MeV-Strahlung sind Sauerstoffbestimmungen an organischen Verbindungen sowie in Beryllium, Aluminium und deren Oxyden durchgeführt worden [268]. Hierbei bedient man sich der Reaktion $^{16}\text{O}(\gamma, \text{n})^{15}\text{O}$, bei der positronen-aktiver Sauerstoff (^{15}O) mit der Halbwertszeit von 118 sec gebildet wird. Bei der verwendeten Strahlenenergie finden Reaktionen, die die Bestimmung stören könnten — z. B. $^{12}\text{C}(\gamma, \text{n})^{11}\text{C}$ — noch nicht statt.

Der Leser sei auch auf Übersichtsarbeiten hingewiesen, die eine vollständigere Zusammenstellung der bisher durchgeführten Aktivierungsanalysen enthalten [269 bis 271]. Nützlich sind schließlich verschiedene Arbeiten, die die Fehlerquellen und Grenzen der Aktivierungsanalyse erörtern [271, 272].

I. Analyse durch Strahlenabsorption und -streuung

Die grundsätzliche Bedingung für die Durchführbarkeit von Absorptionsanalysen, nämlich daß die zu verwendenden Strahlen von verschiedenen Stoffen sehr unterschiedlich absorbiert werden, wird unter bestimmten Umständen von einigen Arten von Strahlen erfüllt, die bei Kernumwandlungen abgegeben werden — nämlich von Neutronen, Beta-, Gamma- und Röntgenstrahlen.

Auf Wechselwirkung mit den Atomkernen des zu analysierenden Stoffes beruht die Neutronenabsorptionsanalyse, die in gewisser Hinsicht eine Ergänzung der Aktivierungsanalyse darstellt. Bei manchen Elementen führt die Aktivierungsanalyse nämlich nicht zum Ziel, weil sie langsame Neutronen zwar absorbieren, aber dabei keine oder nur extrem langlebige radioaktive Kerne entstehen. In einigen solchen Fällen — wenn das zu bestimmende Element langsame Neutronen sehr stark absorbiert — kann man die Analyse durch die Messung der Intensitätsverminderung eines Neutronenstroms durchführen, der durch die Probe hindurchtritt. Allerdings erreicht diese Neutronenabsorptionsanalyse nicht die Empfindlichkeit der Aktivierungsanalyse.

Die Ausführung der Absorptionsanalyse ist einfach, wenn die Probe nur ein einziges Element enthält, das Neutronen stark absorbiert. Dann kann man mit dem gesamten Spektrum der langsamen Neutronen arbeiten, das bei der Verlangsamung der schnellen Neutronen durch wasserstoffhaltige Stoffe entsteht. Für solche Analysen genügt eine natürliche Neutronenquelle, die man zur Verlangsamung der Neutronen z. B. mit Paraffin umgibt. Hinter der Analysenprobe wird dann der Neutronenfluß gemessen und mit dem Fluß verglichen, den man bei der Zwischenschaltung von Eichproben erhält. (Fortsetzung folgt)

Anschrift der Verfasser:

Prof. Dr. Engelbert Broda und Dr. Thomas Schönfeld,
I. Chemisches Institut der Universität, Wien IX, Währingerstr. 42
Österreich.



Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien

Die Anwendung der Radioaktivität in der chemischen Analyse (Schluß)

Von T. Schönfeld und E. Broda

Die Messung des Neutronenflusses erfolgt mit Sonden oder mit Neutronenzählern. Sonden bestehen aus Stoffen mit großem „Querschnitt“ für Aktivierung durch langsame Neutronen, z. B. aus Indium oder Rhodium.

Man beläßt sie einige Zeit in dem zu messenden Neutronenfluß und bestimmt dann die induzierte Aktivität. Neutronenzähler enthalten Elemente, die mit Neutronen augenblicklich unter Emission schwerer geladener Teilchen reagieren, die durch ihre ionisierende Wirkung nachgewiesen werden können. Häufig verwendet werden z. B. Zählrohre, die (gasförmiges) Borfluorid enthalten; die Neutronen lösen die Reaktion $^{10}\text{B} (n, \alpha) ^7\text{Li}$ aus, und die durch Alpha-Teilchen erzeugten Stromstöße werden gezählt.

Die folgenden Elemente sind die stärksten Absorber für langsame Neutronen und können daher auf diesem Weg auch am empfindlichsten bestimmt werden: Lithium, Bor, Kadmium, Samarium, Europium, Gado-

linium und Dysprosium. Bei der Bestrahlung von Lithium, Bor, Kadmium und Gadolinium wird kein für die Aktivierungsanalyse geeignetes Radioelement gebildet; Lithium und Bor geben allerdings Alpha-Teilchen ab, was eventuell zur Analyse ausgenutzt werden kann (vgl. Abschnitt H).

Bor ist durch Messung der Neutronenabsorption in Gläsern [273], anderen Silikaten [274] und in Borkarbid [275] bestimmt worden. Kadmium kann recht empfindlich z. B. in Zink [276] oder in Blei [277] bestimmt werden. Die Dicke dünner Schichten von Kadmium auf Stoffen, die Neutronen selbst nicht stark absorbieren, kann ebenfalls durch Neutronenabsorption gemessen werden [276, 277] — ebenso, wenn auch mit geringerer Empfindlichkeit, die Dicke von Silber- und Goldschichten. Samarium und Gadolinium konnten in Mineralien nachgewiesen werden, indem Gesteinschliffe gegen Photoplatten (Kernemulsionen) gepreßt wurden, die man vorher mit Bor beladen hatte [278].

Nach einer Neutronenbestrahlung von mehreren Stunden wurden die Spurendichten in den Platten hinter den Schlifren und in gleichzeitig direkt den Neutronen ausgesetzten Vergleichsplatten ausgezählt und so die Neutronenabsorption in den Gesteinsproben bestimmt.

Auch der (geringe) Wasserstoffgehalt von Fluor-Kohlenstoffverbindungen konnte durch Messung der Schwächung eines Neutronenstrahles bestimmt werden [179]. In diesem Fall erfolgt die Schwächung allerdings nicht durch Absorption der Neutronen, sondern durch ihre Streuung an den Wasserstoffkernen. Der Querschnitt für Streuung an Wasserstoff ist bedeutend größer als die Querschnitte für Streuung an anderen Atomkernen. Wegen des Vorherrschens der Streuung muß die Messung hier im Gegensatz zu den früher beschriebenen Bestimmungen mit einem eng ausgeblendeten Neutronenstrahl durchgeführt werden. Sonst würden nämlich die gestreuten Neutronen doch noch in das Meßgerät gelangen.

Für spezielle Analysen kann man auch die Tatsache benützen, daß manche Elemente (genauer: Kernarten) langsame Neutronen bestimmter Energie selektiv absorbieren; z. B. Indium (Indium 115) Neutronen von 1,44 eV. Diese „Resonanzbanden“, innerhalb deren die bevorzugte Absorption stattfindet, sind für das betreffende Element charakteristisch. Allerdings sind für solche Analysen komplizierte Geräte erforderlich, nämlich entweder Kristall-Monochromatoren, die Neutronen einer gewissen Energie vor der Absorptionsmessung aussondern, oder Flugzeit-Spektrometer, in denen eine stoßweise arbeitende Neutronenquelle so mit einem Meßgerät verbunden ist, daß dieses nur dann eingeschaltet ist, wenn gerade Neutronen einer bestimmten Energie (Geschwindigkeit) bei ihm eintreffen. Für solche Analysen sind natürliche Neutronenquellen zu schwach; man muß also Beschleuniger oder Uranreaktoren verwenden.

Durch derartige „Neutronen-Absorptions-Spektroskopie“, der allerdings wegen des großen apparativen Aufwandes nur geringe praktische Bedeutung zukommt, hat man bereits Indium in Zinn und Hafnium in Zirkon bestimmt [280, 281]. Vermutlich wären auch Analysen von Tantal in Niob, Mangan in Aluminium und Eisen, Analysen Seltener Erden und Bestimmungen dünner Schichten von Silber, Gold, Rhodium und Kadmium möglich.

Die Anwendbarkeit der Neutronenabsorptionsanalyse ist offenbar überhaupt beschränkt; mit ihrer ständigen Verwendung ist nur in Spezialfällen zu rechnen.

Für Wasserstoffbestimmungen kann die Tatsache ausgenutzt werden, daß Neutronen beim Stoß auf Wasserstoffatomkerne einen wesentlich größeren Anteil ihrer kinetischen Energie verlieren als beim Stoß auf schwerere Kerne. Die Neutronenverlangsamung in einer Probe wird daher weitgehend von ihrem Wasserstoffgehalt bestimmt; durch Messung der Intensität (des Flusses) langsamer Neutronen in einer Probe, die mit schnellen Neutronen bestrahlt wird, kann man daher deren Wasserstoffgehalt bestimmen. Da verschiedene gebräuchliche Meßmethoden für Neutronen (Sonden, Borzähler) langsame Neutronen stark bevorzugt registrieren, sind derartige

Messungen nicht schwierig [282—289]. Man kann z. B. eine natürliche Neutronenquelle mit einer zylinderförmigen Sonde aus Rhodiumblech umgeben und diese Anordnung in das zu analysierende Material einbetten. Die Sonde wird dann umso stärker aktiviert, je größer der Wasserstoffgehalt ist. In anderen Meßanordnungen werden Borzähler verwendet. Praktische Anwendungen finden derartige Methoden z. B. in der Landwirtschaft und Bautechnik zur Ermittlung der Bodenfeuchtigkeit [283—289] und in der Erdöltechnik zum Auffinden ölführender Gesteinsschichten durch Bohrlochuntersuchung (Neutronenkarottage). Eine eingehende Besprechung der verwickelten Probleme der Neutronenkarottage kann hier nicht erfolgen, es sei jedoch auf einige Arbeiten und Übersichtsartikel hingewiesen [290 bis 294].

Bestimmungen von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen sind durch Messung der Absorption von Beta- oder energiereichen Gammastrahlen möglich. Die Absorption dieser Strahlen in Stoffen ist der mittleren Elektronendichte des Stoffes ungefähr proportional. Im allgemeinen ist nun die Zahl der Elektronen pro Atom dem Atomgewicht proportional: das Verhältnis der Zahl der Elektronen pro Atom zum Atomgewicht ist in der Regel ungefähr 1:2. Wesentlich anders liegen die Dinge bloß beim Wasserstoff, wo dieses Verhältnis 1:1 ist. Der Massenabsorptionskoeffizient des Wasserstoffs für diese Strahlen ist daher bedeutend größer als der anderer Elemente.

Während also bei den meisten Substanzen die Absorption von Beta- und Gammastrahlen nur zur Flächengewichtsbestimmung — d. h. zur Bestimmung der Dicke der absorbierenden Schicht, ausgedrückt in einer Einheit wie g/cm^2 — verwendet werden kann, sind in wasserstoffhaltigen Stoffen Bestimmungen dieses Elementes möglich. Solche Analysenmethoden sind vor allem für die Wasserstoffbestimmung in Kohlenwasserstoffen ausgearbeitet worden, bei denen auf diesem Weg schon eine vollständige Elementaranalyse möglich ist [295, 296]. Spezielle Geräte für derartige C-H-Bestimmungen mit Hilfe von Betastrahlung sind auch bereits im Handel erhältlich [295, 296]. Als Strahlenquelle dient Strontium-90 mit seinem Folgeprodukt Yttrium-90. Die Strahlenabsorption in einer mit Flüssigkeit gefüllten Zelle konstanter Schichtdicke wird mit Hilfe von Ionisationskammern gemessen. Zusätzlich ist eine Bestimmung der Dichte der zu analysierenden Substanz erforderlich. Bei einem der entwickelten Geräte wird diese gleichzeitig mit der Absorptionsmessung mit Hilfe einer eingebauten Auftriebswaage vorgenommen [296]. Bestimmungen an sauerstoff- oder schwefelhaltigen organischen Stoffen erfordern besondere Korrekturen. C-H-Bestimmungen an Kohlenwasserstoffen lassen sich mit Hilfe derartiger Geräte in wenigen Minuten durchführen. Als Genauigkeit für die Wasserstoffbestimmung wird $\pm 0,02\%$ Gewichtsprozent angegeben [296].

Die Durchführung ähnlicher Bestimmungen mit Gammastrahlen [18] besitzt gegenüber der Betastrahlenmethode Vor- und Nachteile. Während die mit Betastrahlung arbeitenden Methoden besondere Geräte mit dünnwandigen, wenig absorbierenden Meßzellen erfordern, kann diese Bestimmung mit Hilfe von Gammastrahlen direkt an Behältern oder Rohrleitungen eines

chemischen Betriebes oder einer Raffinerie ausgeführt werden. Außerdem sind Bestimmungen auch an sauerstoff- und schwefelhaltigen Stoffen ohne Anbringung von Korrekturen möglich. Andererseits muß die Schichtdicke der Proben wegen der geringeren Absorption der Gammastrahlen bedeutend größer gewählt werden; sie betrug bei der bereits praktisch erprobten Anordnung einen Meter. Wegen der geringeren Ausbeute bei der Messung und wegen der Dicke der Probe (Abstand des Meßgerätes von der Quelle) sind auch ziemlich starke Quellen erforderlich, die dann eine entsprechende Abschirmung der Anordnung, insbesondere der Quelle selbst, in Hinblick auf gesundheitliche Gefahren notwendig machen; in der bereits erwähnten Anordnung wurde eine Radiokobaltquelle von 0,5 Curie verwendet [18].

Als Folge radioaktiven Zerfalls ausgesandte Röntgenstrahlung hat — neben den Anwendungen in der Dickenmessung — bis jetzt in einem Fall für Absorptionsanalysen Anwendung gefunden, nämlich bei der Bestimmung von Schwefel in Erdölprodukten [18, 297]. Als Strahlenquelle wurde Eisen-55 verwendet, das durch K-Einfang in stabiles Mangan-55 übergeht, wobei die charakteristische Röntgenstrahlung des Mangans ausgesendet wird. Die K_{α} -Linie des Mangans besitzt eine Wellenlänge von 2,10 Å (Energie = 6 keV). Für diese Wellenlänge ist der Massenabsorptionskoeffizient des Schwefels bedeutend größer als der des Wasserstoffs und Kohlenstoffs. Schon kleine Schwefelgehalte verändern daher die Absorption merklich. Die Nachweisgrenze liegt bei einigen hundertstel Prozent Schwefel. Die Bestimmungen können mit einer verhältnismäßig einfachen Anordnung, bestehend aus Strahlenquelle, Zelle für die Probe mit Berylliumfenstern und einem Geiger-Zählrohr, ausgeführt werden. Für die Berechnung des Schwefelgehaltes aus der gemessenen Strahlungsschwächung muß auch die Dichte der Probe und — wenn auch nicht sehr genau — das Verhältnis der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte bekannt sein, da die Massenabsorptionskoeffizienten dieser beiden Elemente für die verwendete Strahlung merklich verschieden sind.

Zu erwähnen sind schließlich noch Analysenmethoden, die auf Rückstreuung von Betastrahlen, auf Anregung von charakteristischer Röntgenstrahlung durch Betastrahlung und auf Messung der Ionisation, die von radioaktiven Strahlen beim Durchgang durch Gase erzeugt wird, beruhen. Durch Messung der Rückstreuung von Betastrahlen, die mit der (mittleren) Ordnungszahl des streuenden Stoffes zunimmt, ist die Zusammensetzung von Chrom-Niob-Legierungen [298] und der Gehalt von Lösungen an Stoffen hoher Ordnungszahl [299] bestimmt worden. Um eine Art Fluoreszenzanalyse handelt es sich, wenn man auf die zu untersuchende Probe Betastrahlung auffallen läßt und aus der Spektralzusammensetzung der von der Probe abgegebenen Röntgenstrahlung, die z. B. mit Hilfe eines Szintillationspektrometers gemessen wird, auf die Zusammensetzung der Probe schließt [300]. Die Analyse von Gasgemischen ist in verschiedenen Fällen durch Bestimmung der Ionisation möglich, die von Alphastrahlung in dem betreffenden Gasgemisch erzeugt wird. Diese Methode ist in erster Linie auf zweikomponentige Gemische, mit komplizierteren Geräten aber auch auf dreikomponentige Gemische anwendbar (Übersicht s. [301]).

J. Schlußbemerkungen

Verallgemeinernd ist zu sagen, daß sich die auf der Radioaktivität beruhenden Analysemethoden bereits einen festen Platz erobert haben. In zahlreichen Fällen ermöglichen sie die Lösung von bisher kaum bearbeitbaren Problemen; das gilt insbesondere dort, wo beachtliche Steigerungen von Nachweispfindlichkeiten erzielt werden (Indikatoranalyse, Aktivierungsanalyse), oder wo sie die einwandfreie Überprüfung anderer analytischer Methoden gestatten. In anderen Fällen sind sie den herkömmlichen Methoden wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit überlegen. Ob sich im Einzelfall ihre Anwendung lohnt, muß auf Grund einer Prüfung aller Umstände festgestellt werden.

Abschließend sei betont, daß die Aktivitäten, mit denen man es im allgemeinen bei den analytischen Anwendungen der Radioaktivität zu tun hat, gering sind, so daß häufig keine, höchstens aber einfache Strahlenschutzmaßnahmen ergriffen werden müssen. Daher können auf Radioaktivität beruhende Analyseverfahren in gewöhnlichen Laboratorien ausgeführt werden.

Literatur

- [1] Broda E. und Schönfeld T.: in Handbuch der mikrochemischen Methoden, Band II, Wien 1955, S. 234—250.
- [2] Paneth F. und Hevesy G.: S. B. Wien. Akad. Wiss. 122, 1001 (1913).
- [3] Barnes R. B. und Salley D. J.: Ind. Engng. Chem., analyt. Ed. 15, 4 (1943).
- [4] Gübeli O. und Stambach K.: Helv. chim. Acta 34, 1245 (1951).
- [5] Gaudin A. M. und Pannell J. H.: Anal. Chem. 20, 1145 (1948).
- [6] Russell O. J.: Brit. J. Appl. Physics 3, 47 (1952).
- [7] Friedmann H.: Engng. Mining J. 152, 90 (1951).
- [8] Scheel K. E.: Angew. Chem. 66, 102 (1954).
- [9] Dresia H.: Z. anal. Chem. 144, 81 (1955).
- [10] Ljubimow A. P. und Granowskaja A. A.: J. physik. Chem. (UdSSR) 27, 437 (1953).
- [11] Schadel H. H. und Birchenall, C. E. J. Metals 188, 1134 (1950).
- [12] Hall L. D.: J. Amer. Chem. Soc. 73, 757 (1951).
- [13] Irvine J. W. und Goodman C.: J. Appl. Phys. 14, 496 (1943).
- [14] Leverton W. F. und Shepherd W. G.: Phys. Rev. 85, 389 (1952).
- [15] Allison H. W. und Moore G. E.: Phys. Rev. 78, 354 (1950).
- [16] Hughes H. E. und Maloney J. O.: Chem. Engng. Progress 48, 192 (1952).
- [17] Hull D. E.: Nucleonics 13 (4), 18 (1955).
- [18] Hull D. E. und Fries B. A.: Genfer Atomenergiekonferenz 1955, Bericht 166.
- [19] Styrikowitsch M. A. und Winokur J. G.: Ber. Akad. Wiss. UdSSR 90, 179 (1953); Moskauer Atomenergiekonferenz 1955, Bd. Technik, S. 210.
- [20] Guéron J.: Nucleonics 9 (5), 53 (1951).
- [21] Crowell A. D. und Farnsworth H. E.: Phys. Rev. 78, 351 (1950).
- [22] Crowell A. D. und Farnsworth H. E.: J. Chem. Phys. 19, 205 (1951).
- [23] Hickey J. W. und Wiig E. O.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 1574 (1948).
- [24] Johnston F. J.: siehe [34].
- [25] Vandervort G. L. und Willard J. E.: J. Amer. Chem. Soc. 70, 3148 (1948).
- [26] Devienne M.: C. r. acad. sci. Paris 232, 1088 (1951); 234, 80 (1952).
- [27] Antal J. J. und Weber A. H.: Phys. Rev. 85, 710 (1952).
- [28] Antal J. J. und Weber A. H.: Rev. Sci. Instr. 23, 424 (1952).
- [29] Bearinger V. W.: siehe [28].
- [30] Landerl H. P. und Sturgis B. M.: Ind. Engng. Chem. 45, 1744 (1953).
- [31] Hensley J. W., Long A. O. und Willard J. E.: Ind. Engng. Chem. 41, 1415 (1949).
- [32] Schönfeld T. und Broda E.: Mikrochemie 36/37, 485 (1951).
- [33] Long A. O. und Willard J. E.: Ind. Engng. Chem. 44, 916 (1952).
- [34] Willard J. E.: J. Phys. Chem. 57, 129 (1953).
- [35] Schönfeld T. und Neumann S.: Mh. Chem. 85, 921 (1954).
- [36] Erbacher O.: Z. Elektrochem. 44, 594 (1938).
- [37] Erbacher O.: Chem. Zeitung 62, 601 (1938).
- [38] Herr W.: Angew. Chem. 59, 155 (1947).
- [39] Palacios J. und Baptista A.: C. r. acad. sci. Paris 234, 1676 (1952).



- [40] Palacios J. und Baptista A.: *Nature* 170, 665 (1952).
- [41] Rubin B. A.: *Science* 110, 425 (1940).
- [42] Hershenson H. M. und Rogers L. B.: *Anal. Chem.* 24, 219 (1952).
- [43] Gaudin A. M. und Chang C. S.: *Mining Engng.* 4, 193 (1952).
- [44] Aniansson G.: *J. Phys. Coll. Chem.* 55, 1286 (1951).
- [45] Aniansson G. und Lamm O.: *Nature* 165, 357 (1950).
- [46] Dixon J. K., Weith A. J., Argyle A. A. und Salley D. J.: *Nature* 163, 845 (1949).
- [47] Hutchinson E.: *J. Coll. Sci.* 4, 600 (1949).
- [48] Judson C. M., Argyle A. A., Salley D. J. und Dixon J. K.: *J. Chem. Phys.* 18, 1302 (1950).
- [49] Judson C. M., Argyle A. A., Dixon J. K. und Salley D. J.: *J. Chem. Phys.* 19, 378 (1951).
- [50] Judson C. M., Lerew A. A., Dixon J. K. und Salley D. J.: *J. Chem. Phys.* 20, 519 (1952).
- [51] Salley D. J., Weith A. J., Argyle A. A. und Dixon J. K.: *Proc. Roy. Soc. A* 203, 42 (1950).
- [52] Black C., Joris G. G. und Taylor H. S.: *J. Chem. Phys.* 16, 537 (1948).
- [53] Joris G. G. und Taylor H. S.: *J. Chem. Phys.* 16, 45 (1948).
- [54] Hevesy G. und Paneth F.: *Z. anorg. Chemie* 82, 323 (1913).
- [55] Erbacher O. und Nikitin B.: *Z. phys. Chem. A* 158, 216 (1932).
- [56] Cacciapuoti B. N. und Ferla N.: *Atti accad. Linc.* 28, 385 (1938).
- [57] Cacciapuoti B. N. und Ferla N.: *Ann. chim. applicata* 29, 166 (1939).
- [58] Haissinsky M. und Bovy R.: *Bull. soc. chim. France* 17, 827 (1950).
- [59] Ruka R. und Willard J. E.: *J. Phys. Coll. Chem.* 53, 351 (1949).
- [60] Cooley R. A. und Banks H. O.: *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 4022 (1951).
- [61] Neiman M. B., Miller W. B. und Fedossojewa A. I.: *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 75, 719 (1950).
- [62] Osipow A. I. et al.: *Betriebs-Labor. (UdSSR)* 1955, 391.
- [63] Helf S., Castorina T. C., White C. G. und Graybush R. J.: *Anal. Chem.* 28, 1465 (1956).
- [64] Berry K. L. und Peterson J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 73, 5195 (1951).
- [65] Mochels W. E. und Peterson J. H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 1426 (1949).
- [66] Smith W. V.: *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 4077 (1947).
- [67] Smith W. V. und Campbell H. N.: *J. Chem. Phys.* 15, 338 (1947).
- [68] Walling C.: *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 2561 (1948).
- [69] Landler Y.: *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 68, 992 (1949).
- [70] Sackman B. W., Burwell J. T. und Irvine J. W.: *J. Appl. Phys.* 15, 459 (1949).
- [71] Gregory J. N.: *Nature* 157, 443 (1946).
- [72] Burwell J. T.: *Nucleonics* 1 (4), 38 (1947).
- [73] Kerridge M.: *Radioisotope Techniques*, Band II, S. 26, London 1952.
- [74] Rabinowicz E. und Tabor D.: *Proc. Roy. Soc. A* 208, 455 (1951).
- [75] Rabinowicz E.: *Brit. J. Appl. Phys., Supplement* 1, 82 (1951).
- [76] Rabinowicz E.: *Proc. Phys. Soc. B* 66, 929 (1953).
- [77] Nadeinskaja E. P.: *Moskauer Atomenergiekonferenz* 1955, Bd. Technik, S. 140.
- [78] Grosin B. D.: *Genfer Atomenergiekonferenz* 1955, Bericht 713.
- [79] Burwell J. T. und Murray S. F.: *Nucleonics* 6 (1), 34 (1950).
- [80] Borsoff V. N., Cook D. L. und Otvos J. W.: *Nucleonics* 10 (10), 67 (1952).
- [81] Button J. C., Davies A. J. und Turret R.: *Nucleonics* 9 (5), 34 (1951).
- [82] Shaw M. C. und Strang C. D.: *J. Appl. Phys.* 21, 349 (1950).
- [83] Colding B. und Erwall L. G.: *Nucleonics* 11 (2), 46 (1953).
- [84] Merchant M. E.: *J. Appl. Phys.* 22, 1507 (1951).
- [85] Merchant M. E., Ernst H. und Krabacher E. J.: *Nucleonics* 14 (5), 55 (1956).
- [86] Ferla F.: *Ann. chim. applicata* 28, 331 (1938).
- [87] Erbacher O. und Philipp K.: *Angew. Chem.* 48, 409 (1935).
- [88] Beydon J.: *C. r. acad. sci. Paris* 224, 1715 (1947).
- [89] Boldridge W. F. und Hume D. N.: siehe *Nat. Nucl. Energy Series* 8, 662, New York 1950.
- [90] Myers L. S.: ebenda.
- [91] Gordon L., Firsching F. H. und Shaver K. J.: *Anal. Chem.* 28, 1476 (1956).
- [92] Siehe Seaborg G. T.: *Chem. Rev.* 27, 267 (1940).
- [93] van der Straaten H. und Aten A. H. W.: *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 69, 561 (1950).
- [94] Hevesy G.: *Radioactive Indicators*, New York 1948.
- [95] Flagg J. F. und Wiig E. O.: *Anal. Chem.* 13, 341 (1941).
- [96] Schwedow V. P.: *J. allgem. Chem. (UdSSR)* 17, 33 (1947).
- [97] Schweitzer G. K. und McDowell B. L.: *Anal. chim. Acta* 14, 115 (1956).
- [98] Vance J. E. und Borup R. E.: *Anal. Chem.* 25, 610 (1953).
- [99] Rudnew N. A.: *J. analyt. Chemie (UdSSR)* 8, 3 (1953).
- [100] Alimarin I. P., Rudnew N. A. und Gussewa L. I. in: *Anwendung markierter Atome in der analytischen Chemie (Sammelband)*, Moskau 1955, S. 13.
- [101] McCune H. W. und Arquette G. J.: *Anal. Chem.* 27, 401 (1955).
- [102] Rudnew N. A.: *J. analyt. Chemie (UdSSR)* 10, 217 (1955).
- [103] Toribara T. L. Y. und Chen P. S.: *Anal. Chem.* 24, 539 (1952).
- [104] Irving H. M., Rosotti F. J. und Drysdale J. G.: *Nature* 169, 649 (1952).
- [105] Bukhsh M. N. und Hume D. N.: *Anal. Chem.* 27, 116 (1955).
- [106] Troitzki K. W., in: *Anwendung markierter Atome in der analytischen Chemie (Sammelband)*, Moskau 1955, S. 148.
- [107] Troitzki K. W.: ebenda, S. 133.
- [108] Klinajew W. M. und Senjawin M. M.: ebenda, S. 118.
- [109] Lerner M. W. und Petretic G. J.: *Anal. Chem.* 28, 227 (1956).
- [110] Rulfs C. L., De A. K. und Eloing P. J.: *Anal. Chem.* 28, 1139 (1956).
- [111] Geilmann W. und Gänssle A.: *Angew. Chem.* 66, 453 (1954).
- [112] Kimura K.: *Genfer Atomenergiekonferenz* 1955, Bericht 1061.
- [113] Haenny Ch. und Mivelaz P.: *Helv. Chim. Acta* 31, 633 (1948).
- [114] Dean J. A. und Reynold S. A.: *Anal. Chem.* 25, 1935 (1953).
- [115] Lawruchina K. in: *Anwendung markierter Atome in der analytischen Chemie (Sammelband)*, Moskau 1955, S. 127.
- [116] Geilmann W. und Gebuhr W.: *Angew. Chem.* 66, 453 (1954).
- [117] Lissitzky S. und Michel R.: *Bull. soc. chim. France* 1952, 891.
- [118] Lederer E. und Lederer M.: *Chromatography*, Amsterdam 1953.
- [119] Lederer M.: *Radiochromatography, Symposium „Trasformazioni radiochimici“ (Accademia dei Lincei)*, Rom 1955.
- [120] Broda E. und Schönfeld T., in: *Handbuch der mikrochemischen Methoden*, Band II, Wien 1955, S. 51—60, 114—119.
- [121] Kettle B. H. und Boyd G. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 2800 (1947).
- [122] Udenfriend S.: *J. Biol. Chem.* 187, 65 (1950).
- [123] Calvin M., Bassham J. A., Benson A. A. und Massini P.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 3, 215 (1952).
- [124] Calvin M.: *Angew. Chem.* 68, 253 (1956).
- [125] Ehrenberg R., in: *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Band I, S. 333, Leipzig 1933.
- [126] Ehrenberg R.: *Biochem. Z.* 164, 183 (1925).
- [127] Ehrenberg R.: *Biochem. Z.* 183, 63 (1927).
- [128] Moreu H., Chovin P. und Daudel R.: *C. r. acad. sci. Paris* 219, 127 (1944).
- [129] Daudel P.: *C. r. acad. sci. Paris* 220, 658 (1945).
- [130] Sue P.: *Bull. soc. chim. France* 13, 102 (1946).
- [131] Moeller T. und Schweitzer G. K.: *Anal. Chem.* 20, 1201 (1948).
- [132] Govaerts J. und Barcia-Goyanes C.: *Nature* 168, 198 (1951).
- [133] Govaerts J. und Barcia-Goyanes C.: *Anal. Chim. Acta* 6, 121 (1952).
- [134] Tananajew I. W. und Jefremowa A. M., in: *Anwendung markierter Atome in der analytischen Chemie (Sammelband)*, Moskau 1955, S. 5.
- [135] Korenman I. M., Tschejanowa F. R. und Glazunow E. I.: ebenda, S. 29.
- [136] Ishimori T. und Takashima Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan* 26, 481 (1953).
- [137] Kaufmann H. P. und Budwig J.: *Fette und Seifen* 53, 69 (1951).
- [138] Langer A.: *J. Phys. Chem.* 45, 639 (1945).
- [139] Langer A.: *Anal. Chem.* 22, 1288 (1950).
- [140] Moeller D. W., Terrill J. G. und Seal M. S.: *Genfer Atomenergiekonferenz* 1955, Bericht 233.
- [141] Onstott E. I. und Ellis W. P.: *Anal. Chem.* 28, 393 (1956).
- [142] Peixoto-Cabral J. M. und Götte H.: *Z. Naturforschg.* 10b, 440 (1955).
- [143] Wallace C. H. und Willard J. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 5275 (1950).
- [144] Kaufmann H. P. und Budwig J.: *Fette und Seifen* 52, 253 (1951).
- [145] Raben M. S.: *Anal. Chem.* 22, 480 (1950).
- [146] Avivi P., Simpson S. A., Tait J. F. und Whitehead J. K.: *Radioisotope Conference* 1954, London 1954, Bd. I, S. 313.
- [147] Stokes W. M., Hickey F. C. und Fish W. A.: *Anal. Chem.* 28, 207 (1956).
- [148] Leighton P. A. und Mortensen R. A.: *J. Amer. Chem. Soc.* 58, 448 (1936).
- [149] Durham R. W., Martin G. R. und Sutton H. C.: *Nature* 164, 1052 (1949).
- [150] Martin G. R. und Sutton H. C.: *Trans. Faraday Soc.* 48, 823 (1952).
- [151] Hevesy G. und Hobbie R.: *Z. analyt. Chem.* 88, 1 (1932).
- [152] Starik I. E., in: *Anwendung markierter Atome in der analytischen Chemie (Sammelband)*, Moskau 1955, S. 192.
- [153] Sue P.: *Nature* 157, 622 (1946).
- [154] Sue P.: *Bull. soc. chim. France* 1947, 405.

- [155] Theurer K. und Sweet T. R.: *Anal. Chem.* 25, 119 (1953).
 [156] Salyer D. und Sweet T. R.: *Anal. Chem.* 28, 61 (1956).
 [157] Freedman A. J. und Hume D. N.: *Anal. Chem.* 22, 932 (1950).
 [158] Nesh F. und Peacock W. C.: *Anal. Chem.* 22, 1573 (1950).
 [159] Quimby O. T., Mabis A. J. und Lampe H. W.: *Anal. Chem.* 26, 661 (1954).
 [160] McDonald W. S. und Turner H. S.: *Chemistry & Industry* 1952, 1001
 [161] Schoenheimer R., Ratner S. und Rittenberg D.: *J. Biol. Chem.* 130, 703 (1939).
 [162] Rittenberg D. und Forster G. L.: *J. Biol. Chem.* 133, 737 (1940).
 [163] Graff S., Rittenberg D. und Forster G. L.: *J. Biol. Chem.* 133, 745 (1940).
 [164] Chargaff E., Ziff M. und Rittenberg D.: *J. Biol. Chem.* 144, 343 (1942).
 [165] Abrams R.: *Arch. Biochem.* 30, 44 (1951).
 [166] Sowden J. C. und Spriggs A. S.: *J. Amer. Chem. Soc.* 76, 3539 (1954).
 [167] Craig J. T., Tyron P. F. und Brown W. G.: *Anal. Chem.* 25, 1661 (1953).
 [168] Craig J. T.: *Nucleonics* 14 (5), 60 (1956).
 [169] Palin D. E.: *Anal. Chem.* 27, 159 (1955).
 [170] Sorensen P.: *Acta Chem. Scand.* 5, 630 (1952).
 [171] Sorensen P.: *Anal. Chem.* 26, 1581 (1954).
 [172] Ashton G. C. und Forster M. C.: *Analyst* 80, 123 (1955).
 [173] Gordon M., Virgona A. J. und Numerof P.: *Anal. Chem.* 26, 1208 (1954).
 [174] Bacher F. A., Boley A. E. und Shonk C. E.: *Anal. Chem.* 26, 1146 (1954).
 [175] Sorensen P.: *Anal. Chem.* 27, 389 (1955).
 [176] Sorensen P.: *Anal. Chem.* 28, 1318 (1956).
 [177] Schayer R. W., Kobayashy Y., Smiley R. L. und Wu K. Y. T.: *J. Biol. Chem.* 212, 593 (1955).
 [178] Keston A. S., Udenfriend S. und Cannan R. K.: *J. Amer. Chem. Soc.* 68, 1390 (1946); 71, 249 (1949).
 [179] Keston A. S., Udenfriend S. und Levy M.: *J. Amer. Chem. Soc.* 69, 3151 (1947); 72, 748 (1950).
 [180] Velick S. F. und Udenfriend S.: *J. Biol. Chem.* 190, 721 (1951).
 [181] Velick S. F. und Wicks L. F.: *J. Biol. Chem.* 190, 741 (1951).
 [182] Lee C. C., Trevooy L. W., Spinks J. W. T. und Jaques L. B.: *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 74, 151 (1950).
 [183] Boyd G. E.: *Anal. Chem.* 21, 335 (1949).
 [184] Herr W.: *Angew. Chem.* 64, 679 (1952).
 [185] Smales A. A.: *Atomics* 4, 55 (1953).
 [186] Broda E. und Schönfeld T., in: *Handbuch der mikrochemischen Methoden*, Band II, Wien 1955, S. 163.
 [187] Keynes R. D. und Lewis P. R.: *Nature* 165, 809 (1950); 168, 153 (1951).
 [188] Lewis P. R.: *Radioisotope Techniques*, Band II, S. 381, London 1952.
 [189] Fischer C. und Beydon J.: *Bull. soc. chim. France* 1953, C 102.
 [190] Kelley M. T., Leddicotte G. W. und Reynolds S. A.: *Internationaler Kongreß für analytische Chemie*, Oxford 1952.
 [191] Brooksbank W. A. und Leddicotte G. W.: *J. Phys. Chem.* 57, 819 (1953).
 [192] Albert P., Caron M. und Chaudron G.: *C. r. acad. sci. Paris* 233, 1108 (1951).
 [193] Smales A. A. und B. A. Loveridge: *Anal. Chim. Acta* 13, 566 (1955).
 [194] Plumb R. C.: *Nucleonics* 14 (5), 48 (1956).
 [195] Atchison G. J. und Beamer W. H.: *Anal. Chem.* 24, 1812 (1952).
 [196] Forster L. M. und Gaitanis C. D.: *Anal. Chem.* 27, 1342 (1955).
 [197] James J. A. und Richards D. H.: *Nature* 176, 1026 (1955).
 [198] Brooksbank W. A., Leddicotte G. W. und Mahlman H. A.: *J. Phys. Chem.* 57, 815 (1953).
 [199] Kohn A.: *Rév. Metall.* 48, 219 (1951).
 [200] Debiesse J., Challansonnet J. und Neyret G.: *C. r. acad. sci. Paris* 232, 602 (1951).
 [201] Smales A. A.: *Genfer Atomenergiekonferenz 1955*, Bericht 770.
 [202] Grillot E.: *C. r. acad. sci. Paris* 234, 1775 (1952).
 [203] Szekeley G.: *Anal. Chem.* 26, 1500 (1954).
 [204] Alimarin I. P., Jakowlew Ju. W. und Schabin A. J., in: *Anwendung markierter Atome in der analytischen Chemie (Sammelband)*, Moskau 1955, S. 58.
 [205] Brown H. und Goldberg E.: *Science* 109, 347 (1949).
 [206] Smales A. A. und Brown L. O.: *Chemistry & Industry* 1950, 441.
 [207] Smales A. A. und Pate B. D.: *Anal. Chem.* 24, 717 (1952).
 [208] Smales A. A. und Pate B. D.: *Analyst* 77, 22, 188 (1952).
 [209] Griffon H. und Barbaud J.: *C. r. acad. sci. Paris* 232, 1455 (1951).
 [210] Götte H. und Hattemer J. A.: *Z. Naturforsch.* 10b, 343 (1955).
 [211] James J. A. und Richards D. H.: *Nature* 175, 769 (1955).
 [212] Pfann H. F., Salley D. J. und Mark H.: *J. Amer. Chem. Soc.* 66, 983 (1944).
 [213] Winterringham F. P. W.: *Nature* 168, 153 (1951).
 [214] Winterringham F. P. W., Loveday P. M. und Harrison A.: *Nature* 167, 106 (1951).
 [215] Winterringham F. P. W.: *Analyst* 75, 627 (1950).
 [216] Daudel R.: *C. r. acad. sci. Paris* 218, 234 (1944).
 [217] Daudel P.: *Rev. sci.* 84, 462 (1946).
 [218] Hamson G. E. und Raymond W. H. A.: *J. Nucl. Energy* 1, 290 (1953); *Genfer Atomenergiekonferenz 1955*, Bericht 448.
 [219] Meinke W. W. und Anderson R. E.: *Anal. Chem.* 25, 778 (1953).
 [220] Berlman I. B.: *Nucleonics* 11 (2), 70 (1953).
 [221] Berlman I. B., Lucas H. F. und May H.: *Rev. Sci. Instr.* 24, 396 (1953).
 [222] Hudgens J. R. und Nelson L. N.: *Anal. Chem.* 24, 597, 1472 (1952).
 [223] Hudgens J. E. und Cali P. J.: *Anal. Chem.* 24, 171 (1952).
 [224] Sue P.: *Bull. soc. chim. France* 18, 90 (1951).
 [225] Hevesy G. und Levi H.: *Danske Vid. Math. Fys. Medd.* 14, No. 5 (1936); 15, No. 11 (1938).
 [226] Goldschmidt B. und Djourkevitch O.: *Bull. soc. chim. France* 6, 718 (1939).
 [227] Bothe W.: *Z. Naturforsch.* 1, 173, 179 (1946).
 [228] Kohn H. W. und Tompkins H. R.: *Bericht der Oak Ridge Laboratorien* Nr. 390 (1949).
 [229] Meinke W. W. und Anderson R. E.: *Anal. Chem.* 26, 907 (1954).
 [230] Eichholz G. G.: *Nucleonics* 10 (12), 58 (1952).
 [231] Long J. V. P.: *Analyst* 76, 644 (1951).
 [232] Döpel R. und Döpel K.: *Phys. Z.* 44, 261 (1943).
 [233] Grinberg A. A. und Filinow F. M.: *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 31, 453 (1944).
 [234] Tobias C. A. und Dunn R. W.: *Science* 109, 109 (1949).
 [235] Brown H. und Goldberg E.: *Anal. Chem.* 22, 308 (1950).
 [236] Freedman M. S.: *J. Chem. Phys.* 20, 1040 (1952).
 [237] Lévêque P. und Goenvec H.: *Bull. soc. chim. France* 1955, 1213.
 [238] Aten A. H. W.: *Nederl. Tijdschr. Naturkunde* 10, 257 (1943).
 [239] siehe Feldman C.: *Anal. Chem.* 21, 1211 (1949).
 [240] Morrison G. H. und Cosgrove J. F.: *Anal. Chem.* 27, 810 (1955).
 [241] Schmeiser K. und Jerchel D.: *Angew. Chem.* 65, 366, 490 (1953).
 [242] Montariol F., Albert P. und Chaudron G.: *C. r. acad. sci. Paris* 235, 477 (1952).
 [243] Turner S. E.: *Anal. Chem.* 28, 1457 (1956).
 [244] Hudgens J. E. und Dabagian H. J.: *Nucleonics* 10 (5), 25 (1952).
 [245] Broda E. und Rohringer G.: *Naturwiss.* 40, 337 (1953).
 [246] Smales A. A.: *Analyst* 77, 778 (1952).
 [247] Fisher C. und Beydon J.: *Bull. soc. chim. France* 1953, C 102.
 [248] Facchini U. und Orsoni L.: *Nuovo Cimento* 6, 241 (1949).
 [249] Curie I. und Faraggi H.: *C. r. acad. sci. Paris* 232, 959 (1951).
 [250] Seyfang A. P. und Smales A. A.: *Analyst* 78, 394 (1953); 80, 74 (1955).
 [251] Macklin R. L. und Lykins J. H.: *J. Chem. Phys.* 19, 844 (1951).
 [252] Wanke H. und Monse E. U.: *Z. Naturforsch.* 10a, 667 (1955).
 [253] Picciotto E. und Styvendaël M. V.: *C. r. acad. sci. Paris* 232, 855 (1951).
 [254] Janssens P.: *C. r. acad. sci. Paris* 232, 825 (1951).
 [255] Faraggi H., Kohn A. und Doumerc J.: *C. r. acad. sci. Paris* 233, 714 (1952).
 [256] Hilbert M.: *Nature* 168, 39 (1951).
 [257] Mayr G., Bruner H. D. und Brucer M.: *Nucleonics* 11 (10), 21 (1953).
 [258] Herr W.: *Z. Naturforsch.* 8a, 305 (1953).
 [259] Glueckauf E., Barker K. H. und Kitt S. P.: *Disc. Faraday Soc.* 7, 199 (1949).
 [260] Kaplan L. und Wilzbach K. E.: *Anal. Chem.* 26, 1797 (1954).
 [261] Ardenne M. und Bernhard F.: *Z. Physik* 122, 740 (1944).
 [262] Curie I.: *J. phys. rad.* 13, 497 (1952).
 [263] Curie I.: *Bull. soc. chim. France* 1953, C 94.
 [264] Albert P., Chaudron G. und Sue P.: *Bull. soc. chim. France* 1953, C 97.
 [265] Gaudin A. M. und Pannell J. H.: *Anal. Chem.* 23, 1261 (1951).
 [266] Victor C. P.: *J. phys. rad.* 8, 298 (1947).
 [267] Haigh C. P.: *Nature* 172, 359 (1953); *Radioisotope Conference 1954*, London 1954, Bd. II, S. 101.
 [268] Basile R., Huré J., Lévêque P. und Schuhl C. S.: *C. r. acad. sci. Paris* 239, 422 (1954).
 [269] Broda E. und Schönfeld T., in: *Handbuch der mikrochemischen Methoden* Bd. II, Wien 1955, S. 161—197.
 [270] Meinke W. W.: *Anal. Chem.* 28, 736 (1956).
 [271] Jenkins E. N. und Smales A. A.: *Quart. Rev. (Chem. Soc. London)* 10, 83 (1956).
 [272] Plumb R. C. und Lewis J. E.: *Nucleonics* 13 (8), 42 (1955).



- [273] Govaerts J.: *Experientia* 6, 459 (1950).
- [274] Martelly J. und Sue P.: *Bull. soc. chim. France* 1946, 103.
- [275] Walker R.: siehe [280] und [281].
- [276] Sue P. und Martelly J.: *Bull. soc. chim. France* 1946, 400.
- [277] Ratner A. P., Rik G. R. und Schebaschew A. A., in: *Anwendung markierter Atome in der analytischen Chemie (Sammelband)*, Moskau 1955, S. 70.
- [278] Ford I. H. und Picciotto E. E.: *Nuovo Cimento* 9, 141 (1952).
- [279] Burger L. L. und Rainwater J.: siehe *Nat. Nucl. Energy Ser. 8-1*, 261, New York 1949, und [280].
- [280] Taylor T. I., Anderson R. H. und Havens W. W.: *Science* 114, 341 (1951).
- [281] Taylor T. I. und Havens W. W.: *Nucleonics* 5 (6), 4 (1949); 6 (2), 66 (1950); 6 (4), 54 (1950).
- [282] Brunner E. und Mardock E. S.: *Amer. Inst. Mining metallurg. Engng. techn. Publ. Petroleum Technology* 9, Report 1986 (1946).
- [283] Belcher D. J., Crykendill T. R. und Sack H. S.: *Technical Development Report Nr. 127, Civil Aeronautics Bd., Indianapolis* 1950, siehe auch *Nucleonics* 8 (4), 78 (1951).
- [284] Gardner W. und Kirkham D.: *Soil Sci.* 73, 391 (1951).
- [285] Sharpe J.: *Brit. J. Appl. Physics* 4, 93 (1953).
- [286] Knight A. H. und Wright T. W.: *Radioisotope Conference* 1954, Bd. II, London 1954, S. 111.
- [287] Spinks J. W. T., Lane D. A. und Torchinsky B. B.: *Canad. J. Technol.* 29, 371 (1951).
- [288] Spinks J. W. T.: *Genfer Atomenergiekonferenz* 1955, Bericht 10.
- [289] Bavel C. H. M. van und Underwood N.: *Genfer Atomenergiekonferenz* 1955, Bericht 102.
- [290] Faul H. und Tittle C. W.: *Geophysics* 16, 260 (1951).
- [291] Tittle C. W., Faul H. und Goodman C.: *Geophysics* 16, 626 (1951).
- [292] Blum E.: *Erdöl und Kohle* 6, 133 (1953).
- [293] *Moskauer Atomenergiekonferenz* 1955, Band Technik, S. 228—340 (Berichte verschiedener Autoren).
- [294] Broda E. und Schönfeld T.: *Die technischen Anwendungen der Radioaktivität*, Berlin-München 1956, S. 109—112.
- [295] Smith V. N. und Otvos J. W.: *Anal. Chem.* 26, 359 (1954).
- [296] Jacobs R. B., Lewis L. G. und Piehl F. J.: *Anal. Chem.* 28, 324 (1956).
- [297] Hughes H. K. und Wilczewski J. W.: *Anal. Chem.* 26, 1889 (1954).
- [298] Bogdanow N. A. und Funke W. F.: *Betriebs-Labor. (UdSSR)* 21, 181 (1955).
- [299] Kohl J.: *Chem. Engng. Progr.* 48, 611 (1952).
- [300] Lévêque P., Martinelli P. und Chauvin R.: *Genfer Atomenergiekonferenz* 1955, Bericht 383.
- [301] Broda E. und Schönfeld T.: *Die technischen Anwendungen der Radioaktivität*, Berlin-München 1956, S. 232—234.

Anschrift der Verfasser :

Prof. Dr. Engelbert Broda und Dr. Thomas Schönfeld,
I. Chemisches Institut der Universität, Wien IX, Währingerstr. 42,
(Österreich).