

Der Nachweis von Radiokolloiden mit konzentrierten photographischen Emulsionen.

Von
E. Broda und F. Epstein.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Sept. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

Die sogenannten Radiokolloide werden erzeugt, indem man extrem verdünnte Lösungen radioaktiver Stoffe Reaktionen unterwirft, bei denen sehr schwer lösliche Stoffe entstehen^{1, 2}. Z. B. lassen sich nach Abscheidung (etwa durch Eindampfen) noch 10^{-19} Mol des β -aktiven Bleisotops Thorium B (Halbwertszeit 10,6 Stunden) leicht durch ihre Radioaktivität bestimmen. Man nimmt an^{1, 3}, daß beim Zusatz von Ammoniak zu einer extrem verdünnten Lösung das Blei — offenbar als Hydroxyd — in den kolloidalen Zustand übergeht, obwohl das der Literatur entnommene Löslichkeitsprodukt des Bleihydroxyds bei weitem nicht erreicht wird⁴. Der Kolloidzustand wird unter anderem durch die Adsorbierbarkeit² und durch die Zentrifugierbarkeit⁶ des Radiobleis, durch seinen verminderten Diffusionskoeffizienten⁷ und durch seine Unfähigkeit, durch Dialysierschläuche zu diffundieren¹, nachgewiesen. Obwohl plausible Hypothesen vorliegen³, wie die Kolloidbildung in extrem verdünnten Lösungen zustande kommt, kann die Frage noch nicht als endgültig gelöst angesehen werden. Jedenfalls aber darf man annehmen, daß die Radioaktivität nicht die Kolloidbildung verursacht, sondern nur zu ihrem Nachweis dient. Ohne Zweifel tritt die gleiche

¹ Paneth, Kolloid-Z. 6, 1, 297 (1913).

² Godlewski, J. Radium 10, 250 (1913).

³ Haissinsky, Les Radiocolloïdes. Paris. 1934.

⁴ Broda, Mh. Chem. 80, 765 (1949).

⁵ Siehe Haissinsky, Acta physicochim. URSS 3, 517 (1935).

⁶ Chamié und Guillot, C. R. Acad. Sci. Paris, 190, 1187 (1930).

⁷ Hevesy und Paneth, Kolloid-Z. 6, 1, 297 (1913).

Kolloidbildung auch in hochverdünnten inaktiven Lösungen auf, kann aber dort nicht nachgewiesen werden.

Besonders anschaulich lassen sich die von α -strahlenden Atomen gebildeten Radiokolloide nach einer photographischen Methode nachweisen. Diese Methode^{4,8} beruht darauf, daß jeder α -Strahl entlang seiner geradlinigen Bahn Bromsilberkörner entwickelbar macht, das heißt eine Spur erzeugt. β -Strahlen erzeugen zwar auch Spuren; sie sind aber wegen der geringeren Ionisationskraft und der starken Streuung der β -Strahlen weniger deutlich.

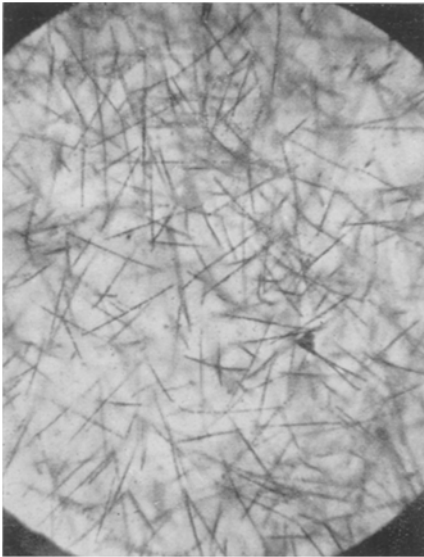


Abb. 1. Poloniumlösung bei $\text{pH}=2$.

Wenn nun eine Platte — 1 qcm genügt für ein Experiment — in einer ionendispersen Lösung eines α -Strahlers gebadet wird, quillt die Gelatine und nimmt aktive Substanz auf. Durch Adsorption ist die Konzentration der aktiven Substanz in der Gelatine wesentlich höher als in der Lösung⁹. Sodann wird die Platte nach raschem oberflächlichen Abspülen trocken gelassen und einige Tage oder Wochen liegen gelassen (exponiert). Sobald der aktive Körper ein latentes Bild einer hinreichenden Anzahl von Spuren erzeugt hat, wird die Platte entwickelt und fixiert. Die Spuren können nun unter dem Mikroskop beobachtet werden. Wenn, wie bei den

hier zu beschreibenden Experimenten, eine Emulsion des Bremsvermögens 1600 (bezogen auf Luft) verwendet wird, sind die Spuren meistens (je nach der Energie) zirka 15 bis 30 Mikron lang. Wenn die aktive Substanz ionendispers vorliegt (z. B. Polonium in saurer Lösung), so werden einzelne Ionen in die Emulsion eingelagert und auch die Spuren erscheinen einzeln. Wenn sich aber in der Lösung kolloide Teilchen gebildet hatten, so werden auch diese von der Emulsion aufgenommen. Es gehen dann von jedem Teilchen viele Spuren aus, das heißt, es werden „Sterne“ gebildet. Darnach läßt sich unmittelbar durch Spurenzählung ein Anhaltspunkt für die Anzahl und Größe der Kolloidteilchen in der Lösung gewinnen. Während also nach den

⁸ Siehe *Yagoda*, *Radioactive Measurements with Nuclear Emulsions*. New York. 1949.

⁹ *Broda*, *Nature* (London) **160**, 231 (1947).

älteren Methoden, z. B. der Methode der Diffusionsgeschwindigkeit, nur ein integraler Gesamteffekt der Kolloidbildung gemessen werden konnte, lassen sich nach der photographischen Methode grundsätzlich „differentielle“ Aussagen machen. Bei der Deutung der Messungen ist allerdings die ernste Schwierigkeit zu berücksichtigen, daß die Eindringungsfähigkeit der Teilchen verschiedener Größe in die Emulsion verschieden ist. Mindestens im Prinzip aber lassen sich auf diese Weise sowohl das Gleichgewicht zwischen ionendisperser und kolloidaler (kondensierter) Substanz als auch die Kinetik der Phasenbildung bestimmen.

Die photographische Methode der Untersuchung von Radiokolloiden wurde von Frl. *Chamié*¹⁰ eingeführt. Allerdings waren die ursprünglich verfügbaren Emulsionen insofern wenig geeignet, als wegen ihres geringen Bromsilbergehalts ($\sim 10\%$ des Gewichts der Emulsion) die Einzelspuren recht undeutlich waren („Punktreihen“). Erst seit 1946 sind „konzentrierte“ (zirka 80%ige) Emulsionen erhältlich^{11, 12}, bei deren Verwendung eine verlässliche Zählung der Einzelspuren möglich ist. Diese Platten sind bereits zu dem Nachweis verwendet worden, daß Radiokolloidbildung in Alkohol und in Aceton schwerer als in Wasser erfolgt¹³.

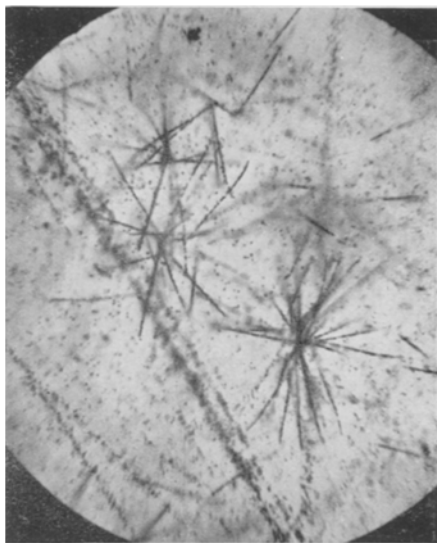


Abb. 2. Neutralisierte Poloniumlösung nach 7 Tagen.

Die Abb. 1 bis 3 wurden von uns mit konzentrierten Emulsionen der Firma *Ilford* erhalten. Infolge der geringen Tiefenschärfe des Mikroskops sind nur horizontale Spuren in ihrer ganzen Länge gleichzeitig scharf. Die Platte 1 wurde $\frac{1}{2}$ Stunde in einer stark verdünnten Lösung von Poloniumchlorid bei $\text{pH} = 2$ gebadet und 6 Stdn. exponiert.

¹⁰ *Chamié*, C. R. Acad. Sci. Paris **184**, 1243 (1927); J. Physique Radium **7**, 345 (1946).

¹¹ *Powell, Occhialini, Livesey* und *Chilton*, J. sci. Instruments **23**, 102 (1946).

¹² *Powell* und *Occhialini*, Nuclear Physics in Photographs. Oxford. 1947.

¹³ *Bouissières, Chastel* und *Vigneron*, C. R. Acad. Sci. Paris **224**, 43 (1947).

(Alle pH-Werte wurden kolorimetrisch bestimmt.) Die durch die α -Strahlen des Poloniums (Energie: 5,3 MeV; Bahnlänge in der Emulsion: 22 Mikron) erzeugten Spuren erscheinen sämtlich isoliert und zeigen dadurch an, daß das Po zur Gänze in ionendisperser Form vorliegt. Wenn nun eine derartige hochverdünnte saure Poloniumlösung vorsichtig mit Ammoniak auf $\text{pH} > 5$ abgestumpft wird, erfolgt zunächst noch keine Änderung des erhaltenen Spurenbildes. Läßt man aber die neutrale Lösung altern oder erhitzt sie, so bilden sich zunächst kleinere Gruppierungen von Poloniumhydroxyd

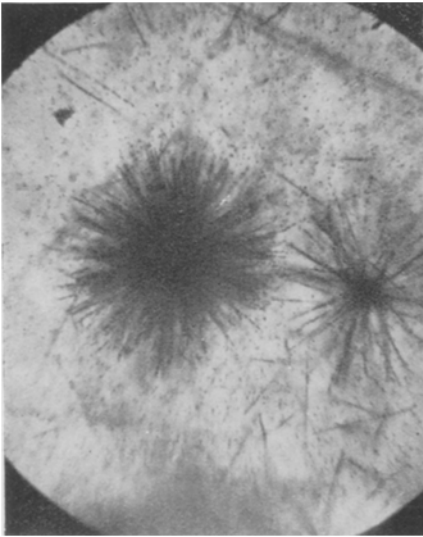


Abb. 3. Neutralisierte Poloniumlösung, aufgeköcht.

(Abb. 2; nach einer Woche bei $\text{pH} = 7$ gemessen), schließlich aber massive Aggregate von Molekülen (Abb. 3; kurz aufgeköcht).

Die zu diesen Versuchen verwendete Lösung war aus dem langlebigen Niederschlag von Radon (einer abgeklungenen Radonbirne) durch Auflösen in Säure gewonnen worden¹⁴. Sie enthielt daher neben Po (Radium F) auch die mit ihm im radioaktiven Gleichgewicht stehenden Mengen an aktivem Blei (Radium D) und aktivem Wismut (Radium E). Dieser Umstand dürfte aber die Radiokolloidbildung von Po kaum beeinflussen. Selbst wenn aber die

Kolloidteilchen auch noch Pb und Bi enthalten sollten, würde das die Erscheinung zwar in quantitativer Hinsicht komplizieren, aber an ihrem Wesen nichts ändern. Experimente mit einem einheitlichen Radioelement (Thorium B) sind im Gange¹⁵.

Sternbildung ist nur insoweit möglich, als der Abstand der Ursprungspunkte der Bahnspuren kleiner als das Auflösungsvermögen des Systems ist. Dieses ist durch die Korngröße des Bromsilbers (Durchmesser $\sim 0,5$ Mikron) begrenzt. Dies führt dazu, wie die folgende Überlegung zeigen soll, daß bei langlebigen Radioelementen, z. B. beim natürlichen Uran, keine Sternbildung auftreten kann. Die Zahl n der Atome, die während der Expositionszeit der Platte zerfallen, beträgt

$$n = N \cdot \lambda \cdot t,$$

¹⁴ Epstein, Dissertation, Wien 1948.

¹⁵ Broda und Schönfeld, unveröffentlicht.

solange die Halbwertszeit viel größer als die Expositionszeit t ist. Dabei ist N die Gesamtzahl der aktiven Atome und λ die Zerfallskonstante. Das Verhältnis $N, n (= 1/\lambda t)$ gibt die Zahl der unzerfallenen Atome an, die je zerfallenes Atom vorhanden sind. Die Atome seien der Einfachheit halber in einem kubischen Gitter mit der Gitterkonstante d angeordnet gedacht. Dann ist im Mittel jedes zerfallene Atom (Ursprung einer Bahnspur) von einem Würfel des Volumens $d^3/\lambda t$ umgeben. Der mittlere Abstand der Bahnursprünge ist dann von der Größenordnung $d (\lambda t)^{-1/3}$. Wenn nun die von einem Teilchen des Niederschlages ausgehenden Spuren als ein Stern erscheinen sollen, darf offenbar der mittlere Abstand nicht größer sein als das Auflösungsvermögen, das heißt als der mittlere Korndurchmesser $5 \cdot 10^{-5}$ cm:

$$d (\lambda t)^{-1/3} < 5 \cdot 10^{-5}.$$

Wenn für d und t beispielsweise die Werte $3 \cdot 10^{-8}$ cm und 10^6 sec. (Expositionsdauer ~ 12 Tage) eingesetzt werden, erhält man etwa

$$\lambda > 2 \cdot 10^{-16}.$$

Zum Vergleich sei angeführt, daß die Zahlenwerte von λ bei Thorium etwa $1,6 \cdot 10^{-18}$, bei Uran $5 \cdot 10^{-18}$, bei Ionium $2,6 \cdot 10^{-13}$, bei Radium $1,4 \cdot 10^{-11}$ und bei Polonium $5,7 \cdot 10^{-8}$ betragen. Man erkennt, daß ganz unvernünftige Expositionszeiten notwendig wären, um die Kolloide langlebiger Radioelemente (Thorium oder natürliches Uran) durch Sternbildung nachweisen zu können. Das gleiche trifft zu, wenn kurzlebige Radioelemente isotop verdünnt werden, also z. B. Thorium B durch inaktives Blei; dabei wird die effektive Zerfallskonstante im Ausmaß der Verdünnung herabgesetzt. Andererseits sollte es möglich sein, Radiokolloidbildung an verhältnismäßig kurzlebigen Uranisotopen, z. B. dem Uran 234 (abgetrenntem U II), zu beobachten.

Zusammenfassung.

Konzentrierte photographische Emulsionen mit 80% Bromsilber wurden zum Studium der Radiokolloidbildung in sauren bis neutralen hochverdünnten Poloniumlösungen verwendet. In gealterten oder erwärmten, annähernd neutralen Lösungen bilden sich kolloide Teilchen, die sich in der Emulsion durch sternförmig verbundene Bahnspuren abzeichnen.

Eine Formel wird abgeleitet, durch die die Fähigkeit zur Sternbildung mit der Zerfallskonstante des Radioelements verknüpft wird.

Auf die Möglichkeit der quantitativen Untersuchung des Gleich-

gewichtetes zwischen hochverdünnten Lösungen und Bodenkörpern und der Kinetik der Phasenbildung in solchen Lösungen mit Hilfe der Photoplatte wird hingewiesen.

Wir danken Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* für vielfache Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. *F. Hernegger* (Institut für Radiumforschung) für freundliche Überlassung der abgeklungenen Radionbirne.