

# Der Szilard-Chalmers-Effekt an den Sauerstoffsäuren des Arsens.

Von  
H. Müller und E. Broda.

Aus dem II. Physikalischen Institut und dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 2. Sept. 1950. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Okt. 1950.)

Die Ausbeute beim *Szilard-Chalmers*-Effekt am Permanganation ist durch die Sekundärreaktionen bestimmt<sup>1, 2</sup>. Die Sekundärreaktionen erfolgen definitionsgemäß, nachdem die Verteilung von Masse, Ladung und Energie auf die Bruchstücke des Ions beendet ist. Wir haben nun untersucht, ob dies auch für Arsenat- und Arsenition zutrifft. In einer Arbeit *Libbys*<sup>1</sup> findet sich ein kurzer Hinweis, daß dies nicht der Fall ist. Vielmehr soll nach *Libby* die Verteilung des Radioarsens ( $\text{As}^*$ ) auf eine 3- und eine 5wertige Fraktion von dem pH-Wert der Lösung unabhängig sein; die Sekundärreaktionen müßten sich aber durch eine Änderung der chemischen Bedingungen beeinflussen lassen, unter denen die Bestrahlung stattfindet. Wir haben nun nicht nur *pH-Wert*, sondern auch *Konzentration* und *Temperatur* variiert.

Wir bestrahlten Arsenit ( $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_4$  oder  $\text{As}_2\text{O}_3$ ) und Arsenat ( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ) mit Neutronen aus einer Radium-Beryllium-Birne von 200 Millicuries Radon-Beryllium-Äquivalent. Das natürliche Arsen, das nur aus dem Isotop  $^{75}\text{As}$  besteht, geht durch Einfang in das  $\beta$ -aktive Isotop  $^{76}\text{As}$  (Halbwertszeit 26,75 Stdn., Strahlungsenergie 3,14 MeV) über. Bei allen Versuchen mit wäßrigen Lösungen überwog bei weitem der Einfluß der langsamen Neutronen.

Das Arsenat in der bestrahlten wäßrigen Lösung wurde in eine  $\text{As}^{\text{V}}$ - und eine  $\text{As}^{\text{III}}$ -Fraktion geteilt<sup>3</sup>. Das  $\text{As}^{\text{V}}$  wurde, gegebenenfalls nach Zusatz

<sup>1</sup> *W. F. Libby*, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1930 (1940).

<sup>2</sup> *W. Rieder, J. Erber* und *E. Broda*, Mh. Chem. **81**, 657 (1950).

<sup>3</sup> *J. N. Wilson* und *R. G. Dickinson*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1358 (1937).

von inaktivem Arsenat als Träger, mit Magnesiainxur ausgefällt und dann nach Abheben vom Filter durch Glühen in Pyroarsenat übergeführt. In dieser Form wurde mit dem *Geiger-Müller*-Zählrohr und Verstärker die Aktivität gemessen. Die vom  $\text{As}^{\text{V}}$  befreite Lösung konnte mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydiert werden und dann ebenfalls mit Magnesiainxur behandelt werden; auf diese Weise konnte der Teil des  $\text{As}^*$  bestimmt werden, der nach der Bestrahlung in 3wertigem Zustand vorlag. In anderen Fällen wurde die Aktivität des  $\text{As}^{\text{V}}$  mit der in einem anderen Teil der Lösung bestimmten Gesamtaktivität  $\text{As}^{\text{V}} + \text{As}^{\text{III}}$  verglichen. Bei Experimenten mit festen Substanzen wurden diese nach der Bestrahlung in destilliertem Wasser aufgelöst und dann wie beschrieben aufgearbeitet. Die Gewichte der zur Messung gelangenden Präparate (1 g/3,14 cm<sup>2</sup>) waren innerhalb  $\pm 5\%$  konstant, doch wurde eine kleine empirische Korrektur für die mit dem Gewicht wechselnde Selbstabsorption der  $\beta$ -Strahlung angewendet. Die Versuchsergebnisse werden durch die „Retention“ ausgedrückt. Diese ist als der Bruchteil der Gesamtaktivität definiert, der in der ursprünglichen Oxydationsstufe des zur Bestrahlung kommenden As verbleibt.

In wäßriger Lösung findet selbst bei 100° C kein Austausch Arsenit-Arsenat statt<sup>3</sup>. Dagegen können die Resultate durch strahlungschemische Oxydation von gewichtslosem  $\text{As}^{*\text{III}}$  — durch die Gammastrahlung des Radiums — verfälscht werden. Die Oxydation kann aber durch Zusatz einer kleinen Menge (zirka 1% des As) von inaktivem  $\text{As}^{\text{III}}$ , das dann als Antioxydans wirkt, völlig unterbunden werden<sup>4</sup>. Dagegen erfolgt, wie besondere Versuche zeigten (Stehenlassen der bestrahlten Lösung an der Luft), innerhalb der Genauigkeit der Versuche keine Oxydation von gewichtslosem Arsen durch Luftsauerstoff. Auch *Haissinsky* und *Lefort*<sup>5</sup> haben gefunden, daß (wägbare Mengen) Arsenit durch (massive Dosen) Röntgenstrahlen strahlungschemisch oxydiert werden.

Wir fanden im Einklang mit *Libby*, daß die Retention bei Verwendung von Arsenit- bzw. Arsenatlösungen nur wenig von den Versuchsbedingungen (Konzentration, pH-Wert, Temperatur) abhängt (Tabelle 1, Abb. 1, 2). Allerdings stimmen unsere Zahlenwerte nicht immer mit denen *Libbys* überein, insbesondere nicht für  $\text{As}^{\text{V}}$ -Lösung. Auffällig ist, daß bei Bestrahlung von Lösungen die Retentionen beim  $\text{As}^{\text{III}}$  und  $\text{As}^{\text{V}}$  nach unseren Ergebnissen anscheinend komplementär sind, das heißt, daß in beiden Fällen ein gleicher Bruchteil an  $\text{As}^{*\text{III}}$  (85%) bzw.  $\text{As}^{*\text{V}}$  (15%) erscheint. Aus der Unempfindlichkeit der Retention gegen die Versuchsbedingungen ist zu schließen, daß über die Wertigkeit des  $\text{As}^*$  schon entschieden ist, bevor die Bruchstücke des

Tabelle 1.

Konzentration	Retention (%)	
$\text{As}^{\text{V}}$ 0,015 m	14,4	
	0,05 m	15,4
	0,15 m	15,4
	0,40 m	16,3
	0,75 m	15,6
$\text{As}^{\text{III}}$ 0,032 m	87,4	
	0,24 m	88,5

<sup>4</sup> *E. Broda* und *H. Müller*, Mh. Chem. 81, 458 (1950).

<sup>5</sup> *M. Haissinsky* und *M. Lefort*, C. r. Acad. Sci. Paris 230, 534 (1950).

Ions mit umgebenden Molekülen zur Reaktion kommen. Im Gegensatz zum Fall des  $\text{MnO}_4^-$  ist also hier die *Primärreaktion* ausbeutebestimmend.

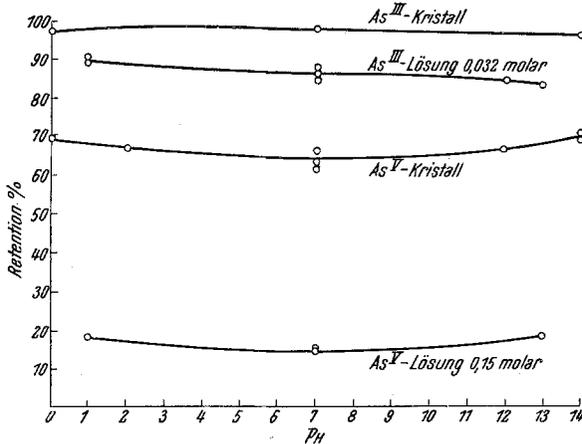


Abb. 1. Retention als Funktion des pH-Wertes. Langsame Neutronen. (pH wurde durch Zusatz von  $\text{HNO}_3$  bzw.  $\text{NaOH}$  eingestellt.)

Wenn tatsächlich die Primärreaktion retentionsbestimmend ist, muß auch erwartet werden, daß die Retention — wieder im Gegensatz zum Falle des  $\text{MnO}_4^-$  — von der Energie der Primärreaktion abhängt<sup>2, 6, 7</sup>.

Diese Energie kann nun durch Verwendung schneller Neutronen um mehrere Größenordnungen gesteigert werden<sup>8</sup>.

Zur Nachprüfung wurde die *Riedersche* Anordnung benützt<sup>6</sup>. Die schnellen Neutronen von der Quelle trafen innerhalb eines mit Cadmium und Bor ausgekleideten Behälters unmittelbar auf Preßlinge aus festem Natriumarsenit bzw. -arsenat. Nach der Bestrahlung wurden sie in Wasser gelöst. Die Lösung wurde, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Daß tatsächlich die Aktivierung unter diesen Bedingungen auf schnelle Neutronen zurückgeht, wird durch mehrere Befunde gestützt:

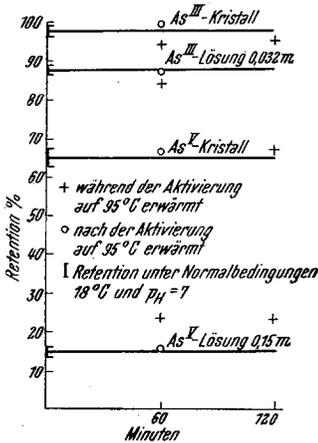


Abb. 2. Retention als Funktion der Temperatur und der Erwärmungsdauer. Langsame Neutronen.

<sup>6</sup> W. Rieder, Acta phys. Austr., 4, 290 (1950).

<sup>7</sup> E. Broda und W. Rieder, J. chem. Soc. London 1949, S 356.

<sup>8</sup> E. Broda, J. Chim. physique 45, 196 (1949).

1. Die Aktivität nahm (für mittlere Entfernungen Quelle—Preßling von 1,2 bis 2,5 cm) mit dem Quadrat der Entfernung von der Quelle ab, das heißt, die wirksamen Neutronen waren nicht von den Wänden usw. reflektiert worden; unter den die Quelle verlassenden Neutronen befinden sich aber nur sehr wenige langsame Neutronen<sup>9</sup>.

2. Zwischenschaltung eines As-Metallfilters (4,9 g As/cm<sup>2</sup>) setzte die Aktivierung nicht merklich herab, das heißt, Resonanzneutronen waren praktisch abwesend.

Tabelle 2.

	Retention (%)	
	As <sup>III</sup>	As <sup>V</sup>
Langsame Neutronen...	99,0	65,0
Schnelle Neutronen . . . .	90,0	74,5

3. Eine grobe Abschätzung des Absolutwertes des mittleren Einfangquerschnittes der Neutronen aus dem Absolutwert der Aktivität und der Zahl der von der Quelle emittierten Neutronen ergab  $22,6 \times 10^{-27}$  cm<sup>2</sup>; dieser Wert ist mit dem von *Hughes, Spatz* und *Goldstein*<sup>10</sup> für Neutronen von 1 MeV erhaltenen Wert von  $23 \times 10^{-27}$  identisch und liegt jedenfalls weit unterhalb des für thermische Neutronen geltenden Wertes von  $4,2 \times 10^{-24}$ .

Wenn man aber immerhin doch nicht ganz in Abrede stellen will, daß ein Teil der Aktivierung durch langsame Neutronen verursacht ist, so müßte man annehmen, daß der Unterschied der wahren Retention bei schnellen Neutronen gegenüber der Retention bei langsamen Neutronen in Wirklichkeit größer ist als in Tabelle 2. Bemerkenswert ist, daß die Ausbeute an As<sup>V</sup> sowohl bei Bestrahlung von As<sup>III</sup> als auch bei Bestrahlung von As<sup>V</sup> mit schnellen Neutronen vergrößert ist.

Die Sauerstoffsäuren des As stehen also in bezug auf ihr Verhalten beim *Szilard-Chalmers*-Effekt durchaus im Gegensatz zur Permangan-säure.

### Zusammenfassung.

Die Verteilung des Radioarsens über seine beiden Oxydationsstufen nach Bestrahlung von gelöstem und festem Arsenit und Arsenat mit langsamen Neutronen wurde bestimmt.

Diese Verteilung erwies sich bei Bestrahlung von Lösungen der beiden Ionen als praktisch unabhängig von der Konzentration, dem pH-Wert und der Temperatur.

<sup>9</sup> *E. Giegerl* und *E. Broda*, *Nature* (London), im Erscheinen.

<sup>10</sup> *D. J. Hughes*, *W. D. B. Spatz* und *N. Goldstein*, *Physical Rev.* **75**, 1781 (1949).

Dagegen ergab sich ein vergrößerter Anteil an Radio-As<sup>V</sup>, wenn festes Arsenat oder Arsenit mit schnellen statt langsamen Neutronen aktiviert wurde.

Es wird geschlossen, daß im Gegensatz zu den Verhältnissen beim Permanganation die Wertigkeit des Radioarsens bereits in der Primärreaktion bestimmt wird, das heißt, während der Explosion des Ions nach Einfang des Neutrons.

Wir danken Frau Prof. *B. Karlik* für die bereitwillige Überlassung der Neutronenquelle, Herrn Prof. *L. Ebert* und Herrn Prof. *K. Pržibram* für ihr Interesse an unserer Arbeit und Frä. *E. Giegerl* für freundliche Hilfe bei den Experimenten.