

Einfache Emaniermethode zur Herstellung reiner Radioblei- und Radiowismutlösungen.

Von

E. Broda, H. Fabitschowitz und T. Schönfeld.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 13. Febr. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 28. Febr. 1952.)

Eine einfache Emaniermethode ist zur Herstellung hochverdünnter, überaus reiner Blei- und Wismutlösungen verwendet worden¹. Ein in

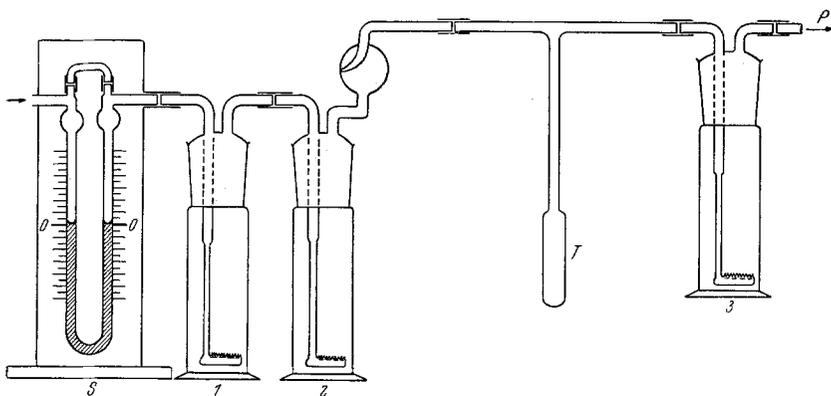


Abb. 1. Anordnung zur Herstellung reiner Radioblei- und Radiowismutlösungen.

S = Strömungsmesser

2 = Vorratsflasche

T = Überlaufgefäß

1 = Vorschaltflasche

3 = Auffangflasche

P = zur Wasserstrahlpumpe

der Vorschaltflasche 1 (Abb. 1) mit Wasserdampf gesättigter Luftstrom wird mit Hilfe einer Glasfritte durch die Vorratsflasche 2 gesaugt, die konzentrierte Thoriumnitratlösung enthält. Der mit der Thoriumemana-

¹ T. Schönfeld und E. Broda, Mikrochem. **36/37**, 537 (1951); Mh. Chem. **81**, 1153 (1950).

tion (Thoron Tn; Halbwertszeit $\tau = 54,5$ Sek.) beladene Luftstrom wird schließlich wieder mit Hilfe einer Fritte durch eine Auffangflasche 3 gesaugt. In der Flüssigkeit in dieser Flasche stellt sich eine stationäre Tn-Konzentration ein. Das Tn zerfällt dort unter Bildung von Thorium B (ThB = ^{212}Pb ; $\tau = 10,6$ Stdn.) und Thorium C (ThC = ^{212}Bi ; $\tau = 1$ Std). Die Lösung enthält sonst grundsätzlich keinerlei Fremdstoffe. Sie eignet sich daher besonders zum Studium des Verhaltens hochverdünnter Elektrolytlösungen. Wir haben nun die Bedingungen zur Herstellung solcher Lösungen hoher Aktivität näher untersucht.

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde die Auffangflasche zur Unterdrückung der Bleiadsorption an den Wänden mit $n/10$ HCl gefüllt. Die jeweils in ihr enthaltene Aktivität wurde bestimmt, indem der ThB-Lösung nachträglich 13 mg Bleinitrat zugesetzt, die Salzsäure mit Natriumazetat abgestumpft, Kaliumchromat zugefügt, aufgeköcht und die Fällung des Bleichromats durch NH_3 -Zusatz vervollständigt wurde. Nach Erkalten wurde durch eine besonders konstruierte Nutsche² filtriert. Schließlich wurde nach Einstellung des radioaktiven Gleichgewichtes ThB/ThC — also nach einigen Stunden — die Intensität der β -Strahlung mit dem Geiger-Zählrohr gemessen. Das Zählrohr spricht auf die weiche Strahlung des ThB nur in geringem Maß an; gemessen wird in der Hauptreihe die harte β -Strahlung, die wegen der Verzweigung der Thoriumreihe an dieser Stelle alternativ entweder vom ThC direkt oder von seiner Tochter ThC' ausgesendet wird; es entspricht also jedem zerfallenen ThB-Atom effektiv ein β -Strahl.

Es wurde experimentell gefunden, daß die erhaltene Aktivität gemäß Abb. 2 von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt. Die Aktivität läßt sich aber unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen auch unabhängig rechnerisch abschätzen. Diese Annahmen sind insbesondere, daß statt der Löslichkeit des Tn in der Nitratlösung (Flasche 2) die bekannte Löslichkeit in Wasser³ eingesetzt wird, und daß sich das Lösungsgleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Gas in den Flaschen 2 und 3 tatsächlich einstellt.

Offenbar muß die je Zeiteinheit aus dem Th gebildete Tn-Menge im stationären Zustand gleich sein der Summe der in der Th-Lösung je Zeiteinheit zerfallenden Tn-Menge und der aus ihr durch den Gasstrom je Zeiteinheit entfernten Tn-Menge, also

$$A \lambda_{\text{Th}} = B' \lambda_{\text{Tn}} + b'. \quad (1)$$

[A = vorhandene Atomzahl Th, B = vorhandene Atomzahl Tn, B' = in der Vorratsflasche vorhandene Atomzahl Tn, λ_{Th} bzw. λ_{Tn} = Zerfalls-

² S. Neumann, Dissertation, in Vorbereitung. — P. Schnitzel, Dissertation, in Vorbereitung.

³ S. Meyer, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa 122, 1281 (1913). — Siehe M. Kofler, Mh. Chem. 34, 389 (1913).

konstanten von Th bzw. Tn ($1,58 \cdot 10^{-18}$ bzw. $1,27 \cdot 10^{-2}$ sec.⁻¹), $b' =$ je Sek. aus der Vorratsflasche entweichende Atomzahl Tn, $V_{LV} =$ Volumen der Vorratslösung, $V_{LA} =$ Volumen der Lösung in der Auffangflasche, $v_g =$ je Sek. durchtretendes Gasvolumen, $\gamma =$ Verteilungskoeffizient zwischen Lösungs- und Gasphase (0,24 bei 20° C)]. Der Wert von B ergibt sich aus der Tatsache des radioaktiven Gleichgewichtes zu

$$B = A \lambda_{Th}/\lambda_{Tn}. \quad (2)$$

Von der pro Sek. entweichenden Menge b' erreicht wegen des Zerfalls im toten Volumen V_t zwischen den beiden Flaschen nur die Teilmenge $b' e^{-V_t \lambda_{Tn}/v_g}$ die Auffangflasche. Für den stationären Zustand in dieser Flasche ergibt sich analog zu (1)

$$b' e^{-V_t \lambda_{Tn}/v_g} = B'' \lambda_{Tn} + b'', \quad (3)$$

wenn B'' die in der Auffangflasche befindliche Tn-Menge und b'' die aus ihr pro Sek. entweichende Tn-Menge ist. B'' ist die zu berechnende Größe.

Dazu müssen die Werte von b' und b'' gefunden werden. Das kann auf Grund des im stationären Zustande bestehenden Verteilungsgleichgewichtes geschehen. Offenbar gilt

$$B'/b' = \gamma V_{LV}/v_g. \quad (4)$$

Aus (1) und (4) erhält man

$$b' = A \lambda_{Th} v_g / (v_g + \gamma V_{LV} \lambda_{Tn}). \quad (5)$$

Analog zu (4) gilt

$$B''/b'' = \gamma V_{LA}/v_g \quad (6)$$

und daher

$$b'' = B'' v_g / \gamma V_{LA}. \quad (7)$$

Aus (3), (5) und (7) folgt dann

$$A \lambda_{Th} v_g / (v_g + \gamma V_{LV} \lambda_{Tn}) e^{-V_t \lambda_{Tn}/v_g} = B'' \lambda_{Tn} + B'' v_g / \gamma V_{LA} \quad (8)$$

oder

$$B'' = [A \lambda_{Th} v_g \gamma V_{LA} / (v_g + \gamma V_{LV} \lambda_{Tn}) (v_g + \gamma V_{LA} \lambda_{Tn})] e^{-V_t \lambda_{Tn}/v_g}. \quad (9)$$

Die zu messende Stoßzahl Y des Tn pro Min. in Flasche 3 ist

$$Y = 60 \varepsilon B'' \lambda_{Tn}, \quad (10)$$

wobei ε die Zählausbeute ist. Da das ThB mit dem Tn in Flasche 3 nach Ablauf mehrerer Halbwertszeiten des ThB im radioaktiven Gleichgewicht steht, gilt Ausdruck (10) dann auch für dieses.

Bei unseren Versuchen betrug $A = 1,17 \cdot 10^{23}$, $V_{LV} = 145$ ccm, $V_t = 145$ ccm und $V_{LA} = 150$ ccm. Die Zählausbeute ε in der verwendeten Anordnung Bleichromat/Zählrohr betrug 1,2%. Sie wurde bestimmt, indem das Radioblei aus einem Teil der Vorratslösung direkt

als Sulfid ausgefällt, in Chromat verwandelt und die Aktivität P in der gleichen Anordnung gemessen wurde. Dann gilt

$$P = 60 \varepsilon A \lambda_{\text{Th}}, \quad (11)$$

da das Radioblei im Gleichgewicht mit dem Th steht. Da dessen Aktivität bekannt ist, kann ε aus dem experimentellen Wert von P (135000) berechnet werden.

In Abb. 2 ist neben der experimentellen auch die berechnete Kurve in Absolutwerten aufgetragen. Die größenordnungsmäßige Übereinstimmung, besonders in der Lage des Maximums, ist in Anbetracht der

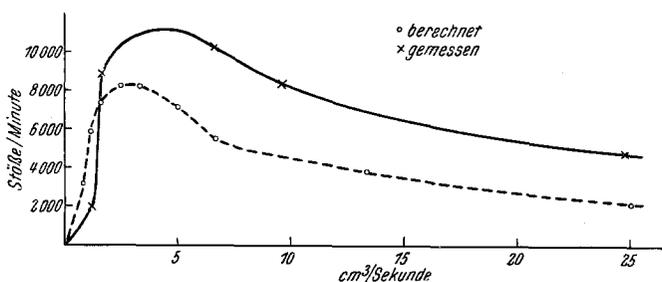


Abb. 2. Abhängigkeit der Ausbeute von der Strömungsgeschwindigkeit.

Grobheit der Annahmen nicht unbefriedigend. Auffallend ist, daß die experimentellen Werte bei höheren Geschwindigkeiten durchwegs zu hoch liegen.

Eine ganz bedeutend verbesserte Ausbeute erhält man, wenn man die Vorratsflasche auf erhöhter Temperatur hält, selbst wenn man die verbesserte Löslichkeit des Th nicht ausnützt. (Übrigens ist der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Th-Nitrats nicht groß^{4, 5}.) So ergab sich in einem Versuch mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 7 cm sec.^{-1} bei etwa 50° C eine auf das 2,5fache gesteigerte Aktivität. Das ist also etwa ein Fünftel der Gesamtaktivität des überhaupt vorhandenen Thorons. Die sehr große Steigerung erklärt sich teilweise aus der hohen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit³ des Tn in der Vorratsflasche ($\gamma_{50} = 0,12$), teilweise aber dadurch, daß die Geschwindigkeit des heißen Gasstroms zwischen der (ebenfalls erwärmten) Vorschaltflasche und der Vorratsflasche größer ist als die des sich abkühlenden Stroms zwischen der letzteren und der Auffangflasche.

Auf Grund der Beziehung (10) läßt sich abschätzen, daß durch zweckmäßig entwickelte Versuchsbedingungen (Verwendung einer fast kochen-

⁴ P. Misciatelli, Gazz. chim. ital. **60**, 833 (1930).

⁵ W. L. Marshall, J. S. Gill und C. H. Secoy, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4991 (1951).

den gesättigten Th-Lösung in der Vorratsflasche, Vergrößerung von Vorratsflasche und Auffangflasche auf das Fünffache, Eiskühlung der Auffangflasche, Verkleinerung des toten Volumens auf ein Drittel, Verwendung einer Zählordnung von 10% Ausbeute) im Bedarfsfall eine Aktivität von mindestens $2 \cdot 10^6$ Stößen pro Min. erhalten werden könnte, ohne noch den Effekt zu berücksichtigen, der sich aus der erwähnten Gasverlangsamung ergibt. $2 \cdot 10^6$ würde etwa einem Drittel der gesamten Gleichgewichtsaktivität des Tn oder ThB entsprechen.

Noch größere Aktivitäten wären zu erwarten, wenn man nicht aus der Lösung des Th, sondern aus der unmittelbaren Muttersubstanz des Tn, des ThX ($\tau = 3,64$ Tage) emaniiert. ThX, ein Radiumisotop, läßt sich nämlich nach Zusatz von Bariumträger durch Fällen des Thorium mit Ammoniak und anschließendes Fällen von Barium und Radium im Filtrat als Karbonat auch aus sehr großen Mengen Th-Lösung leicht und schnell abtrennen. Es kann dann in gelöstem Zustand in eine Emanierflasche von sehr kleinem Volumen eingefüllt werden.

Wir danken der Österreichischen Akademie der Wissenschaften für die Gewährung von Mitteln aus der *Treitl*-Stiftung zum Bau des Zählgerätes.