

Über anomale Retentionen bei der *Szilard—Chalmers-Reaktion* von Chromaten*

Von

H. Marchart

Analytisches Institut der Universität Wien

und

F. Grass

Atominstitut der Österreichischen Hochschulen

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 9. April 1965)

Bei der *Szilard—Chalmers-Reaktion* von Chromaten wird für Ammoniumverbindungen eine anomal kleine Retention gefunden. *Harbottle* nimmt als Erklärung dafür eine Reduktion der Rückstoßfragmente durch das Ammoniumion an. Um die Richtigkeit dieser Hypothese zu prüfen, wurde nach weiteren Chromaten mit anomal kleiner Retention gesucht. Die Tatsache, daß Guanidinchromat von allen bisher untersuchten Chromaten die kleinste Retention ergab, spricht ebenso für die *Harbottlesche* Hypothese wie unsere Versuche, bei denen eine reaktive Matrix simuliert wurde, und zwar durch Neutronenbestrahlung von Gemischen von K_2CrO_4 mit Saccharose, wobei wir die Retention von Null ermittelten. Dies bedeutet, daß wir ein System erhalten hatten, bei dem der Neutroneneinfang mit 100% chemischer Zustandsänderung verbunden war.

Ammonium compounds show abnormal small retention in the *Szilard—Chalmers-reaction* of chromates. *Harbottle* believes that this can be explained by the reduction of the recoil fragments by the ammonium ion. In order to prove the correctness of this hypothesis, a search for additional chromates with abnormally small retention was started. The fact that guanidinium chromate of all as yet investigated chromates shows the smallest retention, is in

* Frau Prof. Dr. *Erika Cremer* mit besten Geburtstagswünschen gewidmet.

favour of the *Harbottle* hypothesis. An other support comes from our experiments, in which a reactive matrix was simulated by neutron-bombardment, of mixtures of K_2CrO_4 with sucrose, which gave the retention zero. This shows that we have found a system in which the neutron capture is in 100% followed by a chemical change of state.

Unter den Fragen, die sich beim Studium chemischer Effekte des Neutroneneinfanges ergeben, ist das Problem besonders interessant, wie die Matrix, in der eine Targetmolekel bestrahlt wird, bestimmend auf die Ausbeute einer *Szilard—Chalmers*-Reaktion einwirkt.

Von *Maddock* und *Vargas*¹ wurde gezeigt, daß die Primärretention* R_0 als Summe folgender vier Terme betrachtet werden muß:

R_n , das sich auf Unwirksamkeit der Kernreaktion infolge zu kleinen Rückstoßmoments bezieht;

R_c , das auf Rekombination der Fragmente im „Käfig“, in dem sie gebildet werden, zurückgeht;

R_r , infolge epithemischer Reaktionen von Fragmenten mit inaktiven Molekeln, und

R_a , das durch Temperreaktionen erhalten wird.

Unter definierten Bestrahlungsbedingungen ist die Primärretention charakteristisch für die bestrahlte Substanz. In einer Studie an kristallisierten Chromverbindungen berichtet *Harbottle*² über relativ hohe Retentionen von Alkalichromaten und -dichromaten (50—90%), während die Retention von Ammoniumchromat und -dichromat tief liegt, nämlich bei 18 bzw. 32%. Eine relativ kleine Retention wurde auch beim Zinkchromat gefunden: 35%. Zur abnorm kleinen Retention der Ammoniumverbindungen stellte *Harbottle*² die Hypothese auf, daß Reduktion der Rückstoßfragmente durch das NH_4 -Ion eintritt. Ähnliche Reduktionsreaktionen wurden von *Getoff* und *Maddock*³ sowie von *Andersen* und *Maddock*⁴ diskutiert. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, zusätzlich Substanzen mit abnorm kleiner Retention aufzufinden, um weitere Hinweise für Reaktionen von Rückstoßfragmenten mit der Matrix zu erhalten.

* Als Retention wird in der Rückstoßchemie der Anteil der Aktivität bezeichnet, der nach der Kernreaktion in der ursprünglichen Form vorliegt.

¹ *A. G. Maddock* und *J. I. Vargas*, in: *Chemical Effects of Nuclear Transformation*, Proceedings Series IAEA (1961), Vol. I, 373—382.

² *G. Harbottle*, *J. Chem. Phys.* **2**, 1083 (1954).

³ *N. Getoff* und *A. G. Maddock*, *Radiochim. Acta* [Frankfurt a. M.] **2**, 90 (1963).

⁴ *T. Andersen* und *A. G. Maddock*, *Radiochim. Acta* [Frankfurt a. M.] **2**, 93 (1963).

Experimenteller Teil

Materialien: Wenn nicht anders vermerkt, wurden p.a.-Substanzen verwendet.

Rb_2CrO_4 und Cs_2CrO_4 (reinste im Handel befindliche Qualität) wurden umkristallisiert. CaCrO_4 , SrCrO_4 und BaCrO_4 wurden durch Fällung aus wässriger Lösung mit $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ erhalten. Die Reinheit der Chromate wurde oxydimetrisch geprüft. MgCrO_4 wurde aus dem Monohydrat durch Entwässern bei 250° im Sauerstoffstrom erhalten. Guanidinchromat wurde durch Eindampfen einer wäbr. Lösung von Guanidincarbonat und CrO_3 im Vak. bereitet. Es wurde über P_2O_5 getrocknet und jodometrisch titriert.

K_2CrO_4 —Saccharose-Mischungen (1:20) wurden durch Verreiben der Substanzen in einer Achatschale hergestellt und die Korngröße des Chromats mikrometrisch abgeschätzt. Die feinstkörnige Mischung wurde durch Fällung erhalten: Saccharose und Chromat wurden in wenig H_2O gelöst und das Wasser durch mehrmaliges Extrahieren mit Aceton entzogen. Hierbei wurde die Lösung immer viskoser und zuletzt fest. Die Fällung wurde dann über P_2O_5 getrocknet. Pulveraufnahmen* zeigten noch unverbreiterte Reflexe des K_2CrO_4 , woraus geschlossen werden kann, daß das Chromat in einer Korngröße von über $0,1 \mu$ vorlag. Eine Reihe wässriger Lösungen, die in Polythekapseln bestrahlt wurden, enthielten $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (100 g Cr/ml) und steigende Konzentrationen von NH_4NO_3 bis zur Sättigung.

Bestrahlung und Tempern

Die Bestrahlung wurde für 1—2 Stdn. in der „Lazy Suzan“ (Isotopendrehkranz) des Reaktors TRIGA MARK II durchgeführt. Proben, deren Retentionen untereinander verglichen werden sollten, wurden im selben oder in benachbarten Bestrahlungsbehältern aktiviert. Der thermische Fluß in der Bestrahlungsposition betrug $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$, die Temperatur war ca. 20° C und der Gammafluß rund 5 Mrad/Stde. Die K_2CrO_4 —Saccharose-Mischungen wurden wie die übrigen Substanzen bestrahlt. Infolge der hohen Gammadosis während der Neutroneneinwirkung trat naturgemäß eine gewisse Reduktion des Chromates durch die Saccharose ein. Dieser Anteil wurde jodometrisch bestimmt. Er betrug nie mehr als 15% und wurde bei der Berechnung der Retention berücksichtigt. Die Ausheizversuche wurden bei konstanter Temperatur im Heizschrank ausgeführt. $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ konnte bis 140° nahezu unzersetzt ausgeheizt werden, wenn die Dissoziation durch Einschmelzen der Substanz in Glasampullen unterbunden wurde. Wegen der sehr kurzen Ausheizzeiten, die für Na_2CrO_4 notwendig waren, konnte diese Substanz nicht im Heizschrank behandelt werden, da die Temperaturangleichung zu langsam erfolgte. Das Chromat wurde in diesem Fall in Aluminiumfolien eingeschlagen und für die gewünschte Anzahl von Sekunden in ein Metallbad konstanter Temperatur getaucht.

Radiochemische Trennung und Aktivitätsbestimmung

Die Retention einiger Proben wurde durch Mitfällung der dreiwertigen ^{51}Cr -Aktivität an $\text{Al}(\text{OH})_3$ bestimmt. Für die Mehrzahl der Proben wurde jedoch die weniger aufwendige und zeitsparende Methode der Flüssigextraktion als Chlorochromsäure verwendet⁵: Einige mg der bestrahlten Substanz

* Für die Pulveraufnahmen und wertvolle Diskussion sei Herrn Prof. A. Preisinger herzlich gedankt.

⁵ G. Dinstl und F. Hecht, Mikrochim. Acta [Wien] 1962, 321.

wurden in 15 ml *n*-HCl gelöst, die Cr³⁺- und Chromatträger enthielt. Der Chromatzusatz diente dazu, die Verluste durch Reduktion minimal zu halten. 5 ml der Lösung wurden entnommen und die ⁵¹Cr-Gesamtaktivität bestimmt. Der Rest der Lösung wurde dreimal mit je 10 ml *MIBK* (Hexon)* extrahiert, wobei das Chromat in die organische Phase geht. Die organische Phase wurde verworfen und 5 ml der wäßr. Phase für die Aktivitätsbestimmung entnommen. Die Wirksamkeit der Extraktionsmethode wurde spektrophotometrisch kontrolliert. Hierbei wurde gefunden, daß die aufzuarbeitende Lösung eine Chromatkonzentration von 2—3 mg/ml aufweisen mußte, damit ein quantitatives Ergebnis erzielt werden konnte, da bei niedrigeren Konzentrationen Verluste durch Spuren reduzierender Substanzen im Lösungsmittel entstanden. Bei den wässrigen Proben und den Chromat—Saccharose-Mischungen wurde die Konzentration an Cr(III) in der wässrigen Phase gesondert bestimmt (bei diesen Proben war kein dreiwertiger Träger zugesetzt worden), und zwar durch Photometrie der CrO₄²⁻-Absorptionsbande bei 375 nm, nach Oxydation mittels KNO₃-Schmelze.

Bei der Retentionsbestimmung der K₂CrO₄—Saccharose-Mischungen wurde auch der geringfügige Fehler berücksichtigt, der dadurch entsteht, daß das Keton in der wässrigen Phase zu einem kleinen Betrag löslich ist und damit das Volumen etwas zunimmt. Die Korrektur wurde durch Markieren der zu extrahierenden Lösung mit ¹³⁷Cs bestimmt, das von *MIBK* unter den angegebenen Bedingungen nicht extrahiert wird, und ergab sich zu 1,3%.

Die Gammaaktivität des ⁵¹Cr (*T*_{1/2} = 27,8 Tage) wurde nach Abklingen der kurzlebigen Aktivitäten ohne Energiediskrimination auf einem NaJ(Tl)-Kristall bestimmt. Die Proben wurden in flüssiger Form in Glasküvetten gezählt. Bei Proben mit störenden Gammaaktivitäten wurde ein 512-Kanal-Impulshöhenanalysator (ND 120)* verwendet und die Aktivität aus der Fläche des 320 keV-Peaks ermittelt.

Resultate und Diskussion

Die Retentionswerte für ⁵¹Cr einer Reihe von Alkali- und Erdalkalichromaten sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Keines dieser Chromate ergab

Tabelle 1. Retentionen verschiedener Chromate

	% R
Na	72,2
K	62,7
Rb	68,5
Cs	62,8
NH ₄	15,6
Guanidin	10,6
Mg	53,5
Ca	74,9
Sr	72,3
Ba	77,2
Pb	73,5

** Äquilibriert mit *n*-HCl.

* Dem Analytischen Institut zur Verfügung gestellt vom Österreichischen Forschungsrat.

abnormal kleine Retentionen. Es wurde jedoch eine Substanz mit extrem kleiner Retention aufgefunden: Guanidinchromat. Dies ist unseres Wissens die kleinste Retention, die für ein Chromat in festem Zustand bisher ermittelt worden ist. Ammoniumchromat und Guanidinchromat haben gemeinsam, daß es sich um Substanzen handelt, die schon bei mäßigen Temperaturen (um 200°C) infolge Redoxreaktion zwischen Anion und Kation instabil werden. Die Tatsache, daß gerade diese Substanzen von allen untersuchten Chromaten außergewöhnlich kleine Retentionen er-

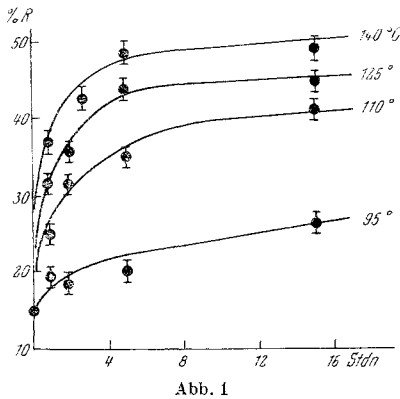


Abb. 1

geben, macht *Harbottles*² Hypothese der Reduktion der Rückstoßfragmente äußerst wahrscheinlich. Für die Rückstoßfragmente aus (n , γ)-

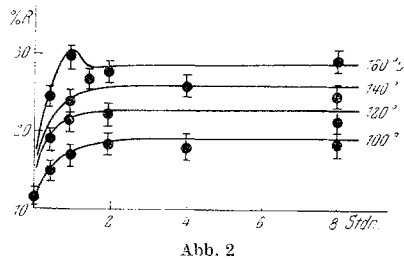


Abb. 2

Reaktionen wird über Energien berichtet⁶, die Temperaturen von mehreren tausend Grad entsprechen. Es wäre schwer verständlich, warum diese sehr heißen Bruchstücke nicht mit der Matrix reagieren sollten, insbesondere wenn man das ansteigende Oxydationspotential der Reihe von Rückstoßfragmenten CrO_3 , CrO_2^{2+} , CrO^{4+} , Cr^{6+} berücksichtigt, die von *Green*, *Harbottle* und *Maddock*⁷ postuliert wurde. Das gleiche gilt, wenn man Fragmente mit niedrigerer als der ursprünglichen Oxydationszahl annimmt, wie es von *Andersen* und *Maddock*⁴ in einer neueren Arbeit vorgeschlagen wurde, da ja Chrom im fünf- und vierwertigen Zustand äußerst instabil ist.

Sowohl in Ammonium- als auch Guanidinchromat wird ein gewisser Anteil des Betrages von $1 - R$ durch andere Mechanismen als Reduktion gebildet. Dies wird aus dem Ausheizdiagramm der beiden Substanzen deutlich (Abb. 1 bzw. 2). In beiden Fällen steigt die Retention um ungefähr einen Faktor 3 bei Ausheiztemperaturen um 150°. Leider ist Ausheizen bei höheren Temperaturen wegen der Zersetzung der Substanzen nicht möglich. Das Maximum in der Ausheizkurve des Guanidinchromats bei 160° zeigt

⁶ G. Harbottle, Brookhaven National Laboratory Report Nr. 7135 (1963).

⁷ J. M. Green, G. Harbottle und A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. **49**, 1413 (1953).

die beginnende chemische Reaktion an. Über ähnliche Maxima wird z. B. von *Getoff*⁸ beim Tempern von $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ berichtet. Es ist denkbar, daß die erhöhte Ausheizgeschwindigkeit links vom Maximum der Kurve

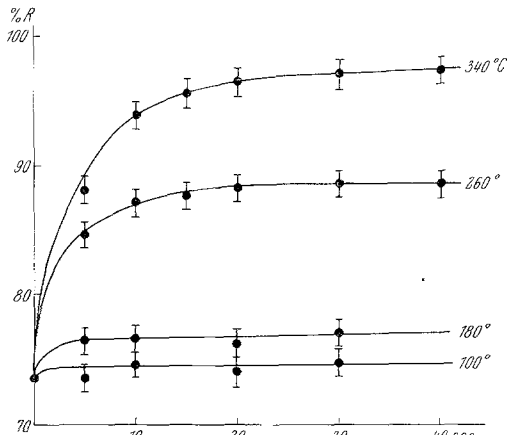


Abb. 3

durch das Entstehen von Gitterdefekten infolge der Zersetzung der Matrix zu erklären ist, ganz analog zur Steigerung der Geschwindigkeit von Festkörperreaktionen in der Nähe kristallographischer Umwandlungstemperaturen, die als *Hedvall*-Effekt bekannt ist. Es wurde auch versucht, den Einfluß einer Gitterumwandlung auf die Kinetik des Ausheizens von Rückstoßdefekten experimentell zu bestimmen, wo-

zu Na_2CrO_4 geeignet schien, das zwischen 392 und 424° C einen Umwandlungspunkt von der rhombischen in die hexagonale Modifikation besitzt.

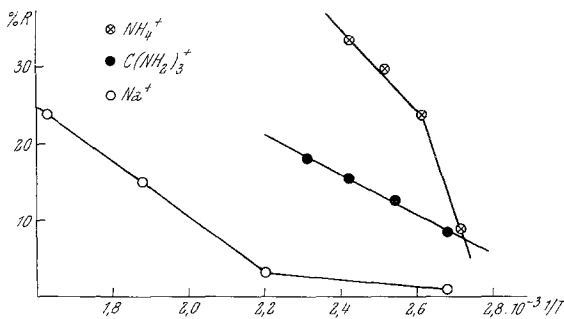


Abb. 4

Ein *Hedvall*-Effekt konnte jedoch wegen der extrem hohen Ausheizgeschwindigkeit, die Na_2CrO_4 über 350° C aufwies, nicht sichergestellt werden. Aus Abb. 3 wird deutlich, daß bei 340° bereits nach 40 sec eine Retention von nahezu 98% erreicht war. Durch den sehr steilen Anstieg der Ausheizkurven unterscheidet sich Na_2CrO_4 wesentlich von K_2CrO_4 , dessen Ausheizschema von *Green*, *Harbottle* und *Maddock*⁷ bestimmt wurde. Auffällig ist auch, daß Na_2CrO_4 die *Maddocksche* Regel nicht befolgt (Abb. 4). Es scheint vielversprechend, systematische Studien über den

⁸ N. *Getoff*, Österr. Chemiker-Ztg. **64**, 330 (1963).

Einfluß des Gittertyps auf die Ausheizkinetik von Rückstoßdefekten anzustellen. Der Anstieg der Plateauretention mit steigender Ausheiztemperatur bei allen drei Substanzen entspricht dem normalen Ausheizverhalten von neutronenbestrahlten Festkörpern und zeigt an, daß ein Spektrum von Aktivierungsenergien auftritt. Abb. 4 zeigt weiters, daß Guanidinchromat der *Maddockschen* Regel gehorcht, Ammoniumchromat aber nur zwischen 110 und 140°. Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die hohe *Szilard—Chalmers*-Ausbeute beider Substanzen durch Reduktion der Bruchstücke zu-

stände kommt, wobei andere Mechanismen mindestens 37% bei $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ und 20% bei Guanidinchromat beitragen, unter der Voraussetzung, daß die Reduktion irreversibel verläuft. Reduktion von Rückstoßfragmenten kann auch in flüssiger Phase angenommen werden. Abb. 5 zeigt die Retentionsabnahme einer Reihe von Chromatlösungen mit steigendem Zusatz von Ammoniumion. Weitere Studien müssen jedoch angestellt

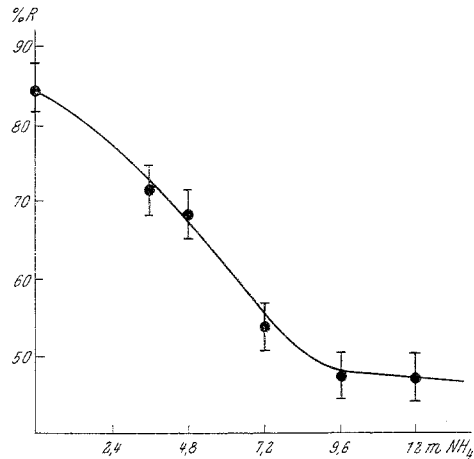


Abb. 5

werden, um zu ermitteln, ob der Effekt ausschließlich auf das NH_4 -Ion zurückgeht oder auch durch andere Faktoren, z. B. Erhöhung der Ionenstärke oder Solvatation, mitbestimmt wird.

Zur Stützung der Reduktionshypothese wurde versucht, die Verhältnisse beim Neutroneneinfang in einer Matrix, die Reduktionsreaktionen der Rückstoßfragmente ermöglicht, dadurch zu simulieren, daß Bestrahlungen von K_2CrO_4 in einem Überschuß von Saccharose ausgeführt wurden.

Dieses System ist stabil genug, daß nicht schon bei Normaltemperatur oder beim Lösen Reduktion eintritt (sonst wäre ja die Retentionsbestimmung unmöglich), aber andererseits noch instabiler als Ammonium- oder Guanidinchromat, was die Reduktion der Rückstoßbruchstücke begünstigt. Tatsächlich fanden wir innerhalb der Fehlergrenze der Abtrennungsmethode eine Retention von 0%, wenn das K_2CrO_4 fein genug in der Saccharose verteilt war. Es wurden Gemische untersucht, in denen das Chromat bei gleicher Konzentration verschieden fein verteilt war.

Aus Tab. 2 geht hervor, daß bis herab zu einer durchschnittlichen Korngröße von rund 6 μ Retentionswerte erhalten wurden, die etwa dem reinen K_2CrO_4 entsprechen. Bei der ausgefällten Mischung dagegen war

offensichtlich das Chromat fein genug verteilt, um quantitative Reduktion der Rückstoßbruchstücke zu bewirken. Dieses Ergebnis stellt den interessanten Fall einer Kernreaktion dar, die mit einer chemischen Reaktion von 100% Ausbeute einhergeht. Daß die Pulveraufnahmen der Fällung noch unverbreiterte Chromatreflexe aufwiesen, deutet darauf hin,

Tabelle 2. Retention von K_2CrO_4 —Saccharose-Gemisch 1:20

Durchschnittl. Korngröße des K_2CrO_4 μ	Retention %
600	63,5
100	64,6
80	63,7
7	61,0
0,1—1 (Fällung)	0,0

daß wahrscheinlich auch eine Diffusion der Bruchstücke an die Korngrenze stattgefunden hatte, da ein Transport der Fragmente aus einem ca. $0,1 \mu$ großen Korn in die Saccharose durch den Gammarückstoß allein nicht möglich scheint. Das Resultat ist auch von Bedeutung hinsichtlich des Terms R_n , der von *Maddock*¹ als der Anteil der Retention definiert wurde, der bei Neutroneneinfang erhalten wird, wenn der Gammarückstoß für die Dissoziation des Moleküls nicht ausreicht. Im Falle von Bestrahlung der Targetmolekel in einer reaktionsfähigen Matrix wird dieser Term nicht nur — wie bisher angenommen — von Kernparametern abhängen, sondern auch von der minimalen Aktivierungsenergie der auftretenden chemischen Reaktionen.