

# Thermisches Ausheilen von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat

Von NIKOLA GETOFF, MASARU NISHIKAWA \* und PETER MEINDL \*\*

Aus dem Institut für Radiumforschung und Kernphysik  
der Österreichischen Akademie der Wissenschaften, Wien

(Z. Naturforschg. 17 a, 533—536 [1962]; eingegangen am 17. April 1962)

Es wurde die thermische Ausheilung von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat bei verschiedenen Temperaturen studiert. Dabei konnte festgestellt werden, daß 21% des Radioschwefels als Sulfit und der Rest als Sulfat vorlag. Die Geschwindigkeitskonstante des Ausheilungsprozesses der Rückstoßfragmente stieg von  $5.25 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei  $100^\circ\text{C}$  auf  $6.63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  bei  $175^\circ\text{C}$  an. Ferner wurde die ARRHENIUSsche Gleichung auch für feste Stoffe als gültig angenommen und die Aktivierungsenergie der Ausheilung der gebildeten Fragmente berechnet. Diese steigt stufenartig mit der Temperatur an und erreicht bei  $175^\circ\text{C}$  einen Wert von 1,5 kcal/mol.

Außerdem wurde die chemische Verteilung des bei dem (n,p)-Prozeß entstandenen radioaktiven Phosphors untersucht. Der größte Teil des Radiophosphors lag in einer unbekannten Form vor. Nur 3,3% der Gesamtmenge wurden als Orthophosphat isoliert. Durch thermische Behandlung des bestrahlten Materials wandelt sich die unbekannte Phosphor-Verbindung zu 2,5% in Orthophosphat und zu 10% in Pyrophosphat um.

Die bei Kernreaktionen durch den Kernrückstoß hervorgerufenen chemischen Änderungen in einer festen Verbindung lassen sich in den meisten Fällen teilweise oder ganz durch Erhitzen (thermisches Ausheilen), durch Einwirkung ionisierender Strahlung (strahlenchemisches Ausheilen) und manchmal sogar durch Bestrahlung mit UV-Licht (photochemisches Ausheilen) rückgängig machen<sup>1</sup>. Dabei kann der Ausheilungsverlauf, beispielsweise eines neutronenbestrahlten Feststoffes, durch die Angabe der *Retention* (Verhältnis aus der Aktivität der unveränderten chemischen Form der Verbindung zu der gesamten Aktivität) studiert werden.

In der vorliegenden Arbeit wird über das thermische Ausheilen von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat berichtet.

## 1. Durchführung

### a) Ausgangsmaterial und Neutronenbestrahlung

In einem Plastikbehälter wurde kristallines Kaliumsulfat (p. A. Merck) drei Wochen lang in der thermischen Kolonne des BEPO-Reaktors in Harwell mit thermischen Neutronen ( $10^{10} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ ) bei einer Temperatur unter  $50^\circ\text{C}$  bestrahlt. Dabei war der Fluß der schnellen Neutronen  $10^7 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$ . Die Dosisleistung der begleitenden  $\gamma$ -Strahlung betrug laut Angaben etwa  $10^6 \text{ rad/h}$ , so daß während der Neutronenbestrahlung gleichzeitig auch eine teilweise strahlenchemische Aus-

heilung der gebildeten Rückstrahlfragmente verlaufen konnte.

Neben dem entstandenen  $^{35}\text{S}$ , gemäß  $^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$ , waren auch die gleichzeitig gebildeten  $^{32}\text{P}$  und  $^{33}\text{P}$ , nach  $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$  bzw.  $^{33}\text{S}(n,p)^{33}\text{P}$ , von Interesse.

### b) Thermisches Ausheilen

In der Regel wurden Proben von etwa 50—60 mg neutronenbestrahltem Kaliumsulfat, in einem Wägeläschchen eingewogen, verwendet. Das thermische Ausheilen wurde dann in Anwesenheit von Luft in einem Trockenschrank bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

### c) Sulfit-Sulfat-Trennung

Der Radioschwefel lag in dem neutronenbestrahlten Kaliumsulfat zu 21% als Sulfit und der Rest als Sulfat vor. Die Abtrennung des Sulfits vom Sulfat wurde schon beim Ammoniumsulfat ausführlich beschrieben<sup>2,3</sup>. Der als Sulfit vorhandene  $^{35}\text{S}$  wurde demnach aus einer kochenden salzauren Lösung als  $\text{SO}_2$  abgetrieben und mittels eines Stickstoffstromes in eine alkalische  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung eingeleitet und oxydiert. Hierauf wurden 20 bis 30 mg inaktiver Sulfatträger zugesetzt, mit Salzsäure angesäuert und in der Hitze als Bariumsulfat gefällt.

In der salzauren Ausgangslösung blieb ein Teil des aktiven Schwefels in der Sulfatform zurück und konnte unter Anwendung von inaktivem Phosphat als Rückhalteträger für den Radiophosphor ebenfalls als Bariumsulfat isoliert werden. Der Niederschlag wurde mehrmals mit 1-proz. HCl und zum Schluß mit destil-

<sup>1</sup> Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. 1 und 2, herausgegeben von IAEA, Wien 1961.

<sup>2</sup> N. GETOFF u. M. NISHIKAWA, Nature, Lond. **192**, 61 [1961].

<sup>3</sup> N. GETOFF u. M. NISHIKAWA, Mitt. Inst. Radiumforschg. Nr. 547 a, 121 [1961].

\* Chemische Laboratorien, Universität Tokio, Japan.

\*\* Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie GmbH, Wien.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

liertem Wasser gut gewaschen, verlustlos auf ein gewogenes Aluminiumschälchen gebracht und getrocknet. Dabei wurde stets getrachtet, daß das Bariumsulfat, zwecks genauer Erfassung der Selbstabsorption, gleichmäßig auf dem Schälchen verteilt war.

*d) Trennung der Rückstoßfragmente von  $^{32}\text{P}$  und  $^{33}\text{P}$*

In einer Reihe von Versuchen wurde die Möglichkeit zur Trennung der einzelnen Radiophosphor-Verbindungen, die bei dem (n,p)-Prozeß durch Rückstoß entstanden waren, untersucht. Für diesen Zweck wurden die Methoden der Papierchromatographie und Elektrophorese angewendet. Die Papierchromatographie ergab keine befriedigenden Ergebnisse. Doch konnten verschiedene aktive Phosphate durch Elektrophorese nach SATO et al.<sup>4</sup> getrennt werden. Die Trennung erfolgte in einem 0,1-*m*. Milchsäurepuffer, dem etwas Zinkacetat zugefügt wurde, um elementaren Phosphor und die Pyrophosphorsäure am Start zurückzuhalten. Das Spannungsgefälle betrug 15–20 V/cm. Es wurden Papierstreifen (J. C. Binzer 208, bzw. Schleicher & Schüll 2043 b) von 5 cm Breite und 20 cm Länge verwendet. Nach einer Dauer der Elektrophorese von etwa 8 Std. wurden die Papierstreifen getrocknet und die Verteilung der Phosphoraktivität mittels eines GM-Zählrohres mit vorgesetztem Al-Absorber mit 2 mm-Schlitz gemessen. Zur Absorption der  $^{35}\text{S}$ -Aktivität wurde ein Al-Absorber von 40 mg/cm<sup>2</sup> verwendet. Die meisten Streifen wurden außerdem nach dem Kontaktverfahren autoradiographiert. Hierauf wurden die gleichen Papierstreifen zur Kontrolle der Phosphatzonen auch chemisch behandelt. Dabei bediente man sich eines Sprühreagens, welches Ammoniummolybdat in salzsaurer Lösung enthielt. Der mit diesem Reagens gleichmäßig besprühte Papierstreifen wurde 10 min bei 70 °C im Trockenschrank getrocknet und anschließend 10 min mit Schwefelwasserstoff begast. Nach dieser Behandlung erschien das Orthophosphat als gelber Fleck, alle anderen Phosphate als blaue Flecken.

*e) Aktivitätsmessungen*

Sämtliche Proben wurden mit einem GM-Zählrohr mit dünnem Fenster (ca. 1 mg/cm<sup>2</sup>) bei einer Standardabweichung von weniger als 1% gemessen. Die Meßwerte wurden bezüglich der Selbstabsorption und dem zeitlichen Abfall der Aktivität korrigiert. Die angegebenen Meßpunkte sind Mittelwerte aus mehreren Messungen.

## 2. Diskussion der experimentellen Ergebnisse

Wie schon früher gezeigt<sup>3</sup>, ist die Rückstoßenergie bei dem  $^{34}\text{S}(\text{n},\gamma)^{35}\text{S}$ -Prozeß bedeutend größer als die chemische Bindungsenergie, die etwa 1 bis 5 eV beträgt und zum Abbruch einer S–O-Bindung

notwendig ist. Theoretisch sollten daher die gebildeten radioaktiven Schwefelatome nicht mehr als Sulfat, sondern in einer anderen chemischen Form vorliegen. Tatsächlich wurden aber in neutronenbestrahltem  $\text{K}_2\text{SO}_4$  79% der entstandenen  $^{35}\text{S}$ -Atome als Sulfat und bloß 21% als Sulfit nachgewiesen. Bei der Bestrahlung von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit Neutronen unter gleichen Bedingungen betrug die Sulfitausbeute 40%<sup>2,3</sup>. Es wird daher angenommen, daß in beiden Fällen der größte Teil der gebildeten Rückstoßfragmente bereits im Reaktor durch die dort herrschende Temperatur und die Wirkung der  $\gamma$ -Strahlung in die ursprüngliche Sulfatform zurückkehrt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß sich ein Teil der Rückstoßfragmente in einem metastabilen Zustand befindet und erst beim Auflösen in Wasser, zwecks Durchführung der analytischen Operation, in Sulfat bzw. Sulfit umwandelt. Durch Abtrennung des Sulfits vom Targetmaterial läßt sich der Radioschwefel in trägerfreier Form gewinnen. Dies kann zur Herstellung von Präparaten hoher spezifischer Aktivität dienen und von großer praktischer Bedeutung sein. Beim Erhitzen des neutronenbestrahlten  $\text{K}_2\text{SO}_4$  geht jedoch die Sulfitmenge naturgemäß zurück. In Abb. 1 ist die Abnahme des in trägerfreier Form abtrennbaren  $^{35}\text{S}$  in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Erhitzungsdauer von 24 Stunden dargestellt.

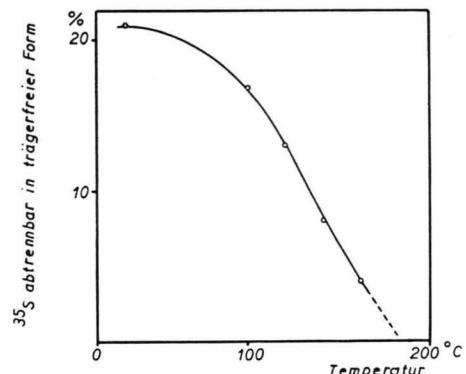


Abb. 1. Abnahme des in trägerfreier Form abtrennbaren Radioschwefels als Funktion der Ausheilungstemperatur.

Die Kurve zeigt zugleich den Verlauf des Ausheilungsprozesses bei verschiedenen Temperaturen. Daraus ist ersichtlich, daß für den gleichen Zeitraum bei einer Temperatur von etwa 200 °C eine volle Umwandlung in Sulfat stattfinden wird, was auch in der Tat der Fall ist.

Die experimentellen Ergebnisse der thermischen Ausheilung von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat

<sup>4</sup> T. R. SATO, P. A. SELLERS u. H. H. STRAIN, Inorg. Nucl. Chem. **11**, 84 [1959].

bei verschiedenen Temperaturen sind in Abb. 2 gezeigt. Die Kurven weisen einen typischen Verlauf auf. Bei einer Erhitzungsdauer von 24 Stunden wird fast der Sättigungswert der Retention ( $R_\infty$ ) erreicht.

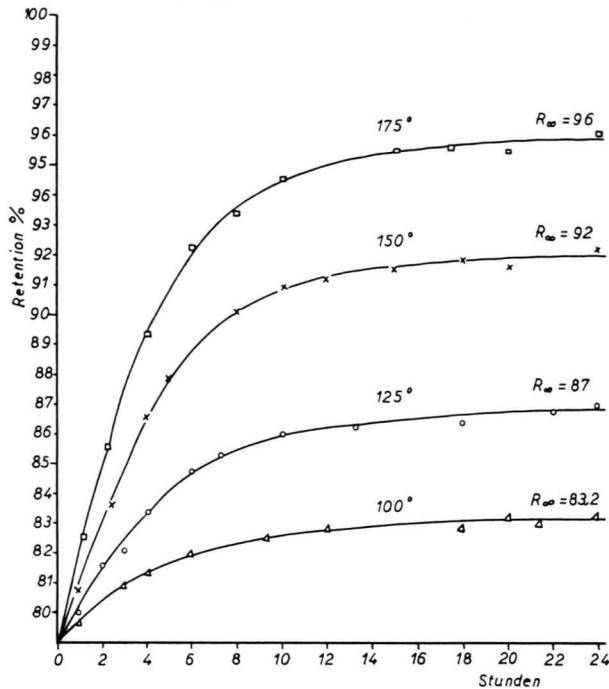


Abb. 2. Thermische Ausheilung von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat bei verschiedenen Temperaturen

Durch graphische Darstellung des Logarithmus der Differenz aus dem Sättigungswert der Retention  $R_\infty$  und der Retention bei verschiedener Erhitzungsdauer  $R_t$  als Funktion der Erhitzungsdauer  $t$  (s. Abb. 3) wurde die Halbwertszeit  $t_{1/2}$  des Reaktionsverlaufes ermittelt und daraus die Geschwindigkeitskonstante  $k$  nach folgender Formel

$$k = 0,693/t_{1/2} \quad (1)$$

berechnet. Die Geschwindigkeitskonstante hat für den Ausheilungsprozeß bei gegebener Temperatur einen charakteristischen Wert. Sie wächst mit steigender Temperatur. Die  $k$ -Werte bei den verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Linearität der einzelnen Kurven in Abb. 3 deutet darauf hin, daß die Ausheilung der Rückstoßfragmente nach einer Reaktion 1. Ordnung verläuft.

Der Anstieg der Retention mit der Temperatur ist auch durch die Differenz aus dem Sättigungswert  $R_\infty$  und dem Anfangswert  $R_0$  veranschaulicht (siehe Tab. 1).

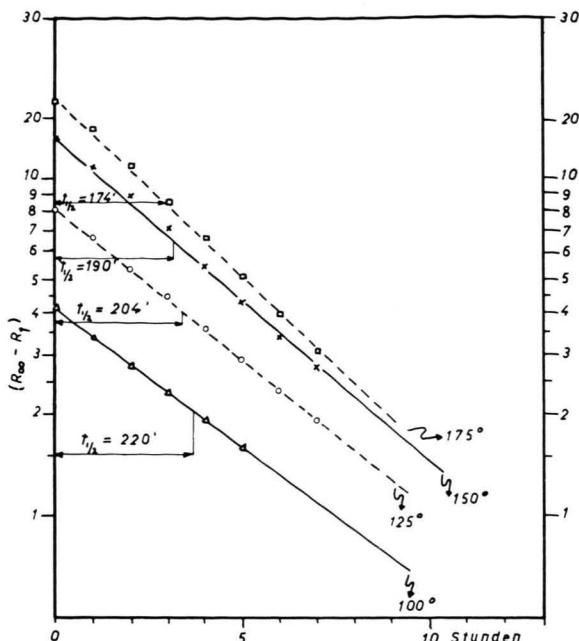


Abb. 3. Kinetik des thermischen Ausheilungsprozesses von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat.

Temperatur °C	$R_\infty$ %	$R_\infty - R_0$ %	$t_{1/2}$ min	$k$ $10^{-5} \text{ s}^{-1}$
100	83,2	4,2	220	5,25
125	87,0	8,0	204	5,66
150	92,0	13,0	190	6,08
175	96,0	17,0	174	6,63

Tab. 1. Experimentelle Daten bei der thermischen Ausheilung von neutronenbestrahltem  $K_2SO_4$ .

Aus der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (ARRHENIUSCHE KURVE) wurde die Verteilung der Aktivierungsenergie ( $A$ ) der thermischen Ausheilung berechnet. Dabei wurde die *Arrheniussche Gleichung*

$$\log \left( \frac{k_1}{k_2} \right) = \frac{A}{4,574} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

gemäß der Annahme von PRIMAK<sup>5</sup> auch für Reaktionen in festen Stoffen als gültig angenommen. In Abb. 4 ist die Aktivierungsenergie in Abhängigkeit von dem reziproken Wert der Temperatur des Ausheilungsprozesses dargestellt. Interessanterweise wurde mit der Temperaturerhöhung ein stufenweiser Anstieg der Aktivierungsenergie festgestellt. Dies bedeutet offenbar, daß die im Reaktor nicht ausgeheilten Rückstoßfragmente in einige Gruppen ein-

<sup>5</sup> W. PRIMAK, Phys. Rev. **100**, 1677 [1955].

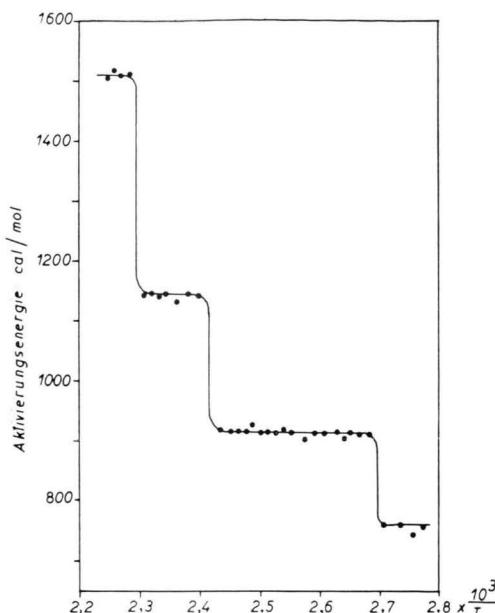


Abb. 4. Aktivierungsenergie als Funktion der Temperatur bei der Ausheilung von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat.

geteilt werden können. Dabei erfordert jede Gruppe eine charakteristische Aktivierungsenergie, um sich in die Sulfatform umzuwandeln. Die Tatsache, daß die Aktivierungsenergie verhältnismäßig sehr gering ist und unter 1 eV liegt ( $1 \text{ eV} = 23\,040 \text{ cal/mol}$ ), spricht dafür, daß man es bei dem Ausheilungspro-

zeß von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat nicht mit echten chemischen Umsetzungen, sondern mit metastabilen Zuständen zu tun hat.

Bei dem Studium der Verteilung der gebildeten Phosphor-Rückstoßfragmente und ihrer Ausheilung konnte festgestellt werden, daß der infolge des (n,p)-Prozesses gebildete Radiophosphor in verschiedenen chemischen Formen vorliegt. Mit Bestimmtheit wurde Orthophosphat (3,3%) nachgewiesen, während sich die Hauptaktivität des Phosphors (96,7%) in einer zur Zeit noch nicht aufgeklärten chemischen Form befindet. Diese Form ist instabil und geht bei thermischer Behandlung des neutronenbestrahlten Kaliumsulfates bei  $200^\circ\text{C}$  während 14,5 Stdn. zu 10% in Pyrophosphat und 2,5% in Orthophosphat über.

Es wird daher angenommen, daß die chemischen Bindungen zwischen dem entstandenen Radio-Phosphor und Sauerstoff in Phosphat durch die Rückstoßenergie des Kernprozesses gesprengt werden. Die entstandenen Fragmente führen zur Bildung eines Gemisches aus Phosphorverbindungen, die schwer zu trennen sind.

Für die Förderung und das rege Interesse an der vorliegenden Arbeit möchten wir Frau Prof. Dr. B. KARLIK besonders danken. Einer von uns (M. N.) dankt dem Österreichischen Bundesministerium für Unterricht für die Erteilung eines Stipendiums.

## NOTIZEN

### Über den Bandabstand von $\beta$ - und $\alpha$ -AgJ

Von R. GROTH und K. WEISS

Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aachen  
(Z. Naturforsch. 17 a, 536—537 [1962]; eingegangen am 28. April 1962)

Die Phasenumwandlung  $\beta\text{-AgJ} \rightarrow \alpha\text{-AgJ}$  bei etwa  $145^\circ\text{C}$ <sup>1, 2</sup> ist mit einer beträchtlichen Erhöhung der Ionenleitfähigkeit verbunden<sup>3</sup>. Verantwortlich dafür sind die  $\text{Ag}^+$ -Ionen, die im  $\alpha\text{-AgJ}$  weitgehend statistisch über das kubisch-raumzentrierte J-Teilgitter verteilt sind<sup>4</sup>. Die Phasenumwandlung ist auch mit einer Änderung der optischen Eigenschaften verbunden. So beobachtet man schon rein visuell am Umwandlungspunkt eine Farbänderung von gelb ( $\beta\text{-AgJ}$ ) auf hellorange

( $\alpha\text{-AgJ}$ ). Man wird vermuten, daß dieser Farbumschlag durch eine Änderung des Bandabstandes am Umwandlungspunkt zustande kommt.

Die gelbe Farbe von  $\beta\text{-AgJ}$  ist durch die im Sichtbaren liegende Absorptionskante bedingt<sup>5</sup>. Um nun zu entscheiden, ob die Faränderung am Umwandlungspunkt durch den verschiedenen Bandabstand  $\Delta E$  beider Phasen oder durch zusätzliche Störstellenabsorption im  $\alpha\text{-AgJ}$  hervorgerufen wird, wurde  $\Delta E$  zwischen Raumtemperatur und  $300^\circ\text{C}$  bestimmt.

Für die Messungen wurde das AgJ-Pulver auf einem versilberten Kupferblock aufgetragen. Die Untersuchungen erfolgten in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre. Im Vakuum verliert AgJ bei Temperaturen über  $200^\circ\text{C}$  soviel Jod, daß im Gebiet vor der Bandkante eine unerwünschte Störstellen-

<sup>1</sup> C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. phys. Chem. **87**, 513 [1914].

<sup>2</sup> W. JOST, H. J. OEL u. G. SCHNIEDERMANN, Z. phys. Chem. N.F. **17**, 175 [1958].

<sup>3</sup> C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII 1, S. 384 ff.

<sup>4</sup> L. W. STROCK, Z. phys. Chem. **B 25**, 441 [1934].

<sup>5</sup> B. BARSCHEWKIJ, J. Exp. Theor. Phys. USSR **20**, 862 [1950].