

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. Naturforsch. 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°C auf $6,63 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 175°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°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 machen¹. 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°C bestrahlt. Dabei war der Fluß der schnellen Neutronen $10^7 \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$. Die Dosisleistung der begleitenden γ -Strahlung betrug laut Angaben etwa 10^6 rad/h , so daß während der Neutronenbestrahlung gleichzeitig auch eine teilweise strahlenchemische Aus-

heilung der gebildeten Rückstrahlfragmente verlaufen konnte.

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

b) Thermisches Ausheilen

In der Regel wurden Proben von etwa 50–60 mg neutronenbestrahltem Kaliumsulfat, in einem Wäagegläschen 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^{2,3}. Der als Sulfit vorhandene ^{35}S wurde demnach aus einer kochenden salzsauren Lösung als SO_2 abgetrieben und mittels eines Stickstoffstromes in eine alkalische H_2O_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 salzsauren 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-

* Chemische Laboratorien, Universität Tokio, Japan.

** Österreichische Studiengesellschaft für Atomenergie GmbH, Wien.

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

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

³ N. GETOFF u. M. NISHIKAWA, Mitt. Inst. Radiumforsch. Nr. 547 a, 121 [1961].



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}P und ^{33}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.⁴ 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 Spannungsfälle 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 Stdn. wurden die Papierstreifen getrocknet und die Verteilung der Phosphoraktivität mittels eines GM-Zählrohrs mit vorgeschaltetem Al-Absorber mit 2 mm-Schlitz gemessen. Zur Absorption der ^{35}S -Aktivität wurde ein Al-Absorber von 40 mg/cm² 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/cm²) 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 gezeigt³, ist die Rückstoßenergie bei dem $^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$ -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 K_2SO_4 79% der entstandenen ^{35}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%^{2,3}. 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 γ -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 K_2SO_4 geht jedoch die Sulfitmenge naturgemäß zurück. In Abb. 1 ist die Abnahme des in trägerfreier Form abtrennbaren ^{35}S in Abhängigkeit von der Temperatur bei einer Erhitzungsdauer von 24 Stunden dargestellt.

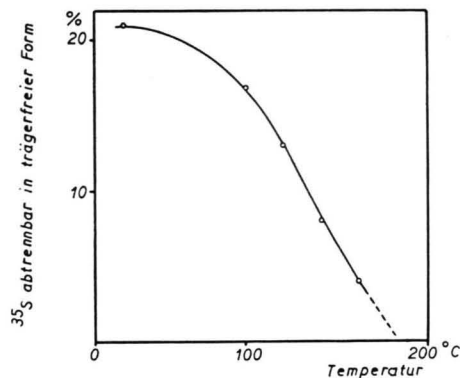


Abb. 1. Abnahme des in trägerfreier Form abtrennbaren Radioschwefels als Funktion der Ausheilungstemperatur.

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

⁴ 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_∞) erreicht.

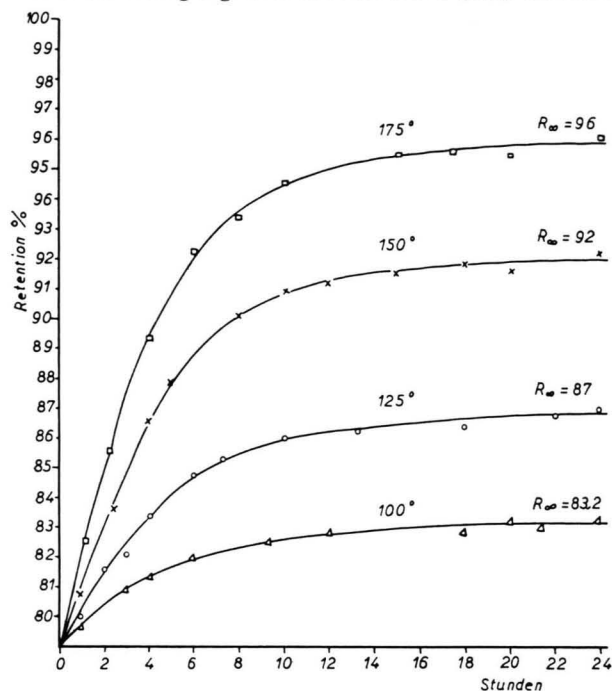


Abb. 2. Thermische Ausheilung von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat bei verschiedenen Temperaturen

Durch graphische Darstellung des Logarithmus der Differenz aus dem Sättigungswert der Retention R_∞ 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_∞ und dem Anfangswert R_0 veranschaulicht (siehe Tab. 1).

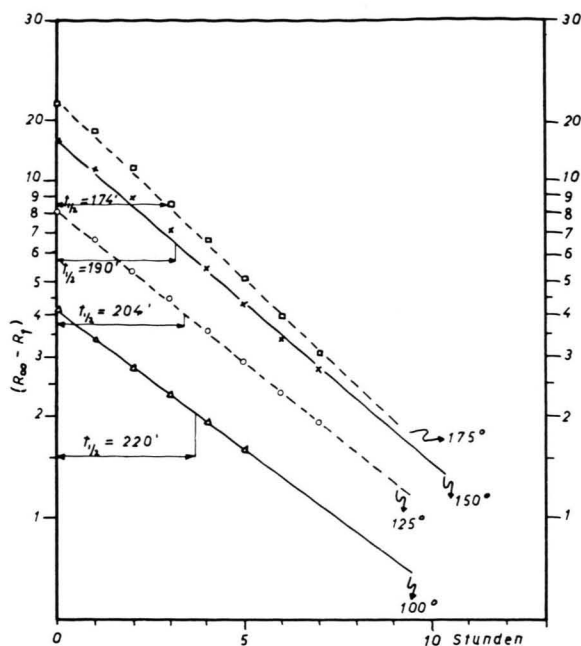


Abb. 3. Kinetik des thermischen Ausheilungsprozesses von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat.

Temperatur °C	R_∞ %	$R_\infty - R_0$ %	$t_{1/2}$ min	k 10^{-5} 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 (ARRHENIUSsche 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 PRIMAK⁵ 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-

⁵ W. PRIMAK, Phys. Rev. **100**, 1677 [1955].

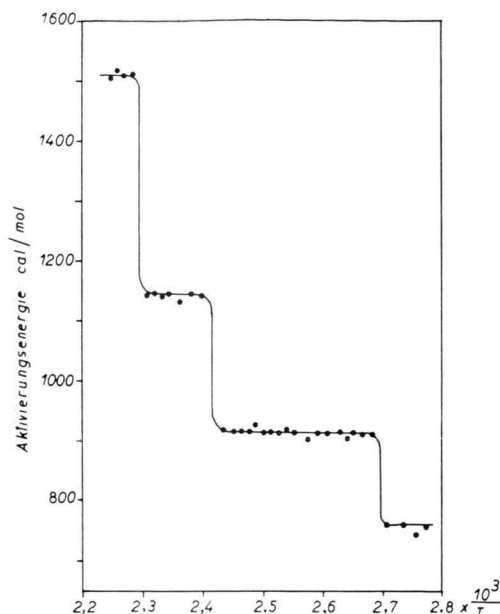


Abb. 4. Aktivierungsenergie als Funktion der Temperatur bei der Ausheilung von neutronenbestrahltem Kaliumsulfat.

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 eV = 23 040 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 °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 β - und α -AgJ

Von R. GROTH und K. WEISS

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

Die Phasenumwandlung β -AgJ \rightarrow α -AgJ bei etwa 145 °C^{1,2} ist mit einer beträchtlichen Erhöhung der Ionenleitfähigkeit verbunden³. Verantwortlich dafür sind die Ag⁺-Ionen, die im α -AgJ weitgehend statistisch über das kubisch-raumzentrierte J⁻-Teilgitter verteilt sind⁴. Die Phasenumwandlung ist auch mit einer Änderung der optischen Eigenschaften verbunden. So beobachtet man schon rein visuell am Umwandlungspunkt eine Farbänderung von gelb (β -AgJ) auf hellorange

(α -AgJ). Man wird vermuten, daß dieser Farbumschlag durch eine Änderung des Bandabstandes am Umwandlungspunkt zustande kommt.

Die gelbe Farbe von β -AgJ ist durch die im sichtbaren liegende Absorptionskante bedingt⁵. Um nun zu entscheiden, ob die Farbänderung am Umwandlungspunkt durch den verschiedenen Bandabstand ΔE beider Phasen oder durch zusätzliche Störstellenabsorption im α -AgJ hervorgerufen wird, wurde ΔE zwischen Raumtemperatur und 300 °C bestimmt.

Für die Messungen wurde das AgJ-Pulver auf einem versilberten Kupferblock aufgetragen. Die Untersuchungen erfolgten in N₂-Atmosphäre. Im Vakuum verliert AgJ bei Temperaturen über 200 °C soviel Jod, daß im Gebiet vor der Bandkante eine unerwünschte Störstellen-

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

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

³ C. TUBANDT, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. XII 1, S. 384 ff.

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

⁵ B. BARSCHEWILJ, J. Exp. Theor. Phys. USSR **20**, 862 [1950].