

KFK-49

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

MÄRZ 1961

KFK 49

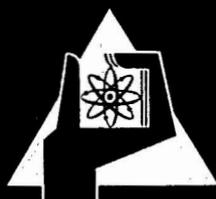
INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE

ZUR KINETIK DER PROTACTINIUMABSCHIEDUNG AUF BLEI

O. GAUTSCH

**KERNREAKTOR**

Reaktor- und Betriebs-Gesellschaft m. b. H.



## Zur Kinetik der Protactiniumabscheidung auf Blei (Kurze Mitteilung)

Von O. Gautsch

Kernreaktor Bau- und Betriebs-GmbH, Karlsruhe, Institut für Radiochemie (Direktor: Prof. Dr. W. Seelmann-Eggebert)

### Experimentelles

Die Protactiniumabscheidung auf Metalloberflächen aus salpetersaurer Lösung ist eine Adsorptionserscheinung, deren Mechanismus dem Abscheidungs Vorgang für leicht hydrolysiere Elemente entspricht [1 bis 10]. Auch die chemischen Eigenschaften von Protactinium [11 bis 15] und die Tatsache, daß es mit Salpetersäure nur schwache Komplexe zu bilden vermag [16, 17], sprechen für eine Adsorption.

Die für die Experimente benötigte salpetersaure Lösung von  $^{234}\text{Th}$  und  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  wurde aus einer Uranyl-nitrat-Lösung nach einem Extraktionsverfahren [18, 19] gewonnen. 0,2 ml der salpetersauren auf rund  $90^\circ\text{C}$  erwärmten Th-Pa-Lösung ( $\text{pH} < 0,5$ ) wurden auf ein abgeschmirgeltes Bleiplättchen aufgetropft und nach einer Minute Einwirkung abgespült. Sofort nach Beendigung der Abscheidung wurde der Abfall der Aktivität des Präparates mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen.

Nach ähnlicher Arbeitsweise wie bei der Abscheidung auf Blei wurde versucht, das Protactinium auf Mangan-Granalien [1] und Mangandioxyd (Merck-Reagens p. a.) abzuscheiden. Dazu wurde jeweils eine Spatelspitze des Metalls bzw. des Oxyds auf eine Hahnsche Nutsche gebracht, 0,5 ml Lösung zugefügt und eine Minute lang einwirken lassen. Danach wurde die Lösung abgesaugt, dreimal mit Wasser nachgespült und sofort der Abfall der Aktivität gemessen.

Im Falle von Mangan schieden sich nur Gleichgewichtsaktivitäten ( $^{234}\text{Th}$  und  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ) ab. Bei der Abscheidung auf Mangandioxyd nach gleicher Arbeitsweise ergab sich aus der Abfallskurve ein Trennfaktor von rund 40%,

der weitaus schlechter ist als der, welchen C. A. Goodall und R. L. Moore [22] für Reinigungsfällung von Protactinium mit Mangandioxyd angeben.

Aus den erhaltenen Abfallskurven für die Abscheidung auf Blei wurden die in Tabelle 1 wiedergegebenen Meßwerte ermittelt.

Der aus den Abfallskurven ermittelte Trennfaktor Th-Pa ( $\frac{A_e}{A_0} \cdot 100\%$ ) beträgt  $(7 \pm 1)\%$ , die Halbwertszeit von  $^{234\text{m}}\text{Pa}$   $1,16 \text{ min} \pm 0,14 \text{ min}$ , was gut mit Literaturangaben [20] übereinstimmt.

### Berechnungen

#### Zeichenerklärung

- $A_0$  = extrapolierte Anfangsaktivität auf dem Bleiblech
- $A_e$  = Untergrundaktivität auf dem Bleiblech
- $D$  = Diffusionskonstante
- $\delta$  = Diffusionsschichtdicke
- $\lambda_M$  = Zerfallskonstante der Muttersubstanz ( $^{234}\text{Th}$ )
- $\lambda_T$  = Zerfallskonstante der Tochtersubstanz ( $^{234\text{m}}\text{Pa}$ )
- $n_a$  = Zahl der abgeschiedenen Teilchen zur Zeit  $t = t$
- $n_t$  = Zahl der abscheidbaren Teilchen in der Lösung zur Zeit  $t = t$
- $n_t^0$  = Zahl der abscheidbaren Teilchen in der Lösung zur Zeit  $t = 0$
- $n_M$  = Zahl der Atome der Mutter der abscheidbaren Substanz zur Zeit  $t = t$  in der Lösung
- $N_M$  = Zahl der Atome der Mutter der abscheidbaren Substanz zur Zeit  $t = 0$  in der Lösung
- $n_t$  = Zahl der zur Zeit  $t = t$  auf dem Blech vorliegenden Teilchen der abscheidbaren Substanz
- $p$  = Abscheidungsgeschwindigkeitskonstante
- $q$  = geometrische Elektrodenoberfläche
- $t$  = Zeit
- $t_d$  = mittlere Aufenthaltsdauer in der Diffusionsschicht
- $V$  = Flüssigkeitsvolumen

Tabelle 1 \*

		Lösung I	Lösung II
Pa-Aktivität der Ausgangslösung	$\frac{\text{Imp}}{\text{min} \cdot 0,2 \text{ ml}} = n_t^0$	$6850 \pm 84$ **	$3210 \pm 57$
Extrapolierte Anfangsaktivität von $^{234\text{m}}\text{Pa}$ und $^{234}\text{Th}$ auf Bleiblech	$\frac{\text{Imp}}{\text{min}} = A_0$	$1830 \pm 43$	$700 \pm 26$
$^{234}\text{Th}$ -Aktivität auf Bleiblech	$\frac{\text{Imp}}{\text{min}} = A_0$	$140 \pm 12$	$40 \pm 6$
	$A_0 - A_e = n_t$	$1690 \pm 41$	$660 \pm 26$
	$\frac{n_t}{n_t^0}$	$0,23 \pm 0,02$	

\* Mittelwerte von 12 Versuchen  
\*\* Standardabweichung

Für Differentialgleichungen der Abscheidung, die den radioaktiven Zerfall berücksichtigen, sind Ansätze und deren explizite Lösungen schon vorhanden [21]. Im vorliegenden Fall scheidet sich die Mutter (Th) praktisch nicht ab, liefert aber die Tochter (Pa), die abgeschieden wird, laufend nach.

Um eine Gleichung für  $n_t = f(t)$  zu finden, bedient man sich folgender Ansätze:

$$\dot{n}_a = p n_t, \quad \dot{n}_t = -p n_t, \quad p = \frac{D \cdot q}{\delta \cdot V} \quad (1)$$

Daraus ergeben sich für die zeitliche Änderung der Abscheidungs-, Zerfalls- und Nachbildungsgeschwindig-

keit folgende Beziehungen, wobei der Zerfall in der Diffusionsschicht nicht berücksichtigt ist:

$$\dot{n}_1 = -p n_1 - \lambda_T n_1 + \lambda_M n_M \quad (2)$$

$$\dot{n}_t = p n_1 - \lambda_T n_t \quad (3)$$

Aus Gleichung (2) bekommt man nach Integration unter Berücksichtigung von  $n_M = N_M e^{-\lambda_M t}$  und  $n_1 = n_1^0$  bei  $t = 0$  den Wert für  $n_1$ . Diesen setzt man in die Gleichung (3) ein und integriert unter der Randbedingung  $n_t = 0$  bei  $t = 0$ . Die auf diese Weise erhaltene Gleichung stellt eine allgemein gültige Lösung dar:

$$n_t = \frac{\lambda_M N_M p}{(\lambda_T - \lambda_M + p)(\lambda_T - \lambda_M)} (e^{-\lambda_M t} - e^{-\lambda_T t}) + \frac{\lambda_M N_M}{\lambda_T - \lambda_M + p} (e^{-(\lambda_T + p)t} - e^{-\lambda_T t}) + n_1^0 (e^{-\lambda_T t} - e^{-(\lambda_T + p)t}) \quad (4)$$

Weil in der verwendeten Ausgangslösung ein dauerndes radioaktives Gleichgewicht vorliegt ( $\lambda_T \gg \lambda_M$ ), vereinfacht sich Gleichung (4) mit  $n_1^0 \lambda_T = \lambda_M N_M$  zu

$$n_t = \frac{n_1^0 p}{\lambda_T + p} (e^{-\lambda_M t} - e^{-(\lambda_T + p)t}) \quad (5)$$

Aus Gleichung (5) erhält man durch Einsetzen der bekannten Werte und bei einer Abscheidungszeit von 1 min die Gleichung

$$0,17 = p - 0,72 p e^{-p} \quad \text{bzw.} \quad (6)$$

$$0,17 = p - 0,72 p \left(1 - p + \frac{p^2}{2} - \dots\right) \quad (7)$$

Unter Vernachlässigung der Glieder mit Potenzen  $\geq 2$  in der entwickelten Reihe ergibt sich daraus:

$$p \cong (0,33 \pm 0,3) \text{ min}^{-1} = 0,57 \lambda_T \quad (8)$$

Die angegebene Standardabweichung wurde aus den experimentellen Fehlern berechnet.

Bei bekanntem  $p$  kann man den Optimalwert der Abscheidungszeit berechnen. Dazu differenziert man Gleichung (5) nach  $t$  und erhält:

$$t_{\text{opt}} = -\frac{1}{\lambda_T + p} \cdot \ln \frac{\lambda_M}{\lambda_T + p}; \quad (\dot{n}_t < 0) \quad (9)$$

Aus Gleichung (9) folgt  $t = 11,6$  Minuten, d. h. der Optimalwert von  $n_t$  tritt nach 10 Halbwertzeiten auf (vergleiche auch Abb. 1). Der Zerfall von  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  in der Diffusionsschicht läßt sich unter der Annahme, daß darin kein  $^{234}\text{Th}$  anwesend ist, wie folgt abschätzen: Mit  $p = 0,33 \text{ min}^{-1}$ ,  $V = 0,2 \text{ ml}$ ,  $q = 3 \text{ cm}^2$  und  $\delta = 4 \cdot 10^{-3}$  [21] ergibt sich die Diffusionskonstante zu [vergleiche Gleichung (1)]:

$$D = 8 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{min}} = 0,12 \frac{\text{cm}^2}{\text{Tag}} \quad (10)$$

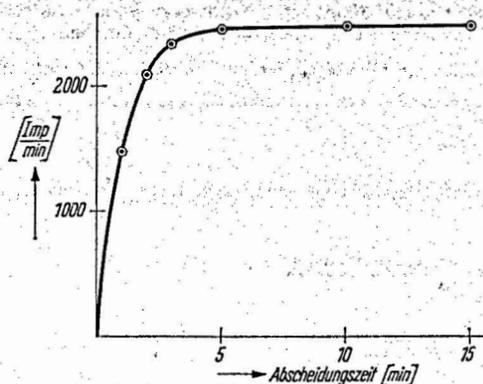


Abb. 1. Abhängigkeit der  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ -Aktivität auf Blei von der Abscheidungszeit. Der spätere Abfall der Kurve erfolgt mit der Halbwertszeit von  $^{234}\text{Th}$

Für makromolekulare Teilchen gilt [21]

$$D = \frac{\delta^2}{2t_d} \quad (11)$$

Daraus erhält man die mittlere Aufenthaltsdauer der Protactiniumteilchen in der Diffusionsschicht  $t_d \cong 6$  Sekunden und somit einen radioaktiven Zerfall von etwa 5%. Da aber  $^{234}\text{Th}$  mit großer Wahrscheinlichkeit auch in die Diffusionsschicht eindringt und dort  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  nachbildet, ist der Abfall der Aktivität vernachlässigbar. Die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in der Diffusionsschicht beträgt auf Grund von Gleichung (11) rund  $0,04 \frac{\text{cm}}{\text{min}}$ .

### Diskussion der Ergebnisse

Aus der Gleichung (9) geht hervor, daß man auch kurzlebige Nuklide, deren Nachbildungsgeschwindigkeit — vergleiche Gleichung (2) — groß ist und deren Abscheidungskonstante — Gleichung (5) bis (8) — von derselben Größenordnung ist wie die Zerfallskonstante, mehrere Halbwertzeiten lang abscheiden kann, ohne durch den raschen Zerfall die Aktivität des Präparates einzubüßen (vergleiche Abb. 1). Die Aktivität des  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  auf dem Bleiblech durchläuft einen langgestreckten Sättigungsbereich und fällt später mit der Halbwertszeit von  $^{234}\text{Th}$  ab. Anhand obiger kinetischer Überlegungen kann man entscheiden, ob sich eine Abscheidung für sehr kurzlebige radioaktive Ionenarten überhaupt lohnt.

Die für die Protactiniumteilchen ermittelte Diffusionskonstante von  $0,12 \text{ cm}^2/\text{Tag}$  stimmt größenordnungsmäßig mit der auf die gleiche Weise berechneten Diffusionskonstanten für Uran  $0,6 \text{ cm}^2/\text{Tag}$  überein. Auch Uran bildet in salpetersaurer Lösung schwache Komplexe, die leicht hydrolysieren.

### Literatur

- [1] Camarcat M., Boussières G., Haissinsky M.: J. chim. phys. 46, 153 (1949)
- [2] Haissinsky M.: Electrochimie des substances radioactives et ses solutions extrêmement diluées. Hermann et Cie, Paris, 1946
- [3] Haissinsky M.: La chimie nucléaire et ses applications. Masson et Cie, Paris, 1957

- [4] Grätias O. A., Collie C. H.: Proc. Roy. Soc. 139, 570 (1934)  
 [5] Fajans K., Göhring O.: Phys. Z. 14, 877 (1913)  
 [6] Danon M. J., Ferradini Chr.: Compt. rend. 234, 1361 (1952)  
 [7] Tödt F.: Z. Phys. Chem. 113, 329 (1924)  
 [8] Fischer H.: Elektrolytische Abscheidung und Elektrokrystallisation von Metallen. Springer-Verlag, Berlin, 1954  
 [9] Dennis L. M., Lemon B. J.: J. Amer. Chem. Soc. 37, 131 (1915)  
 [10] Rogers L. B.: Analyt. Chem. 22, 1386 (1951)  
 [11] Haissinsky M.: J. chim. phys. 44, 234 (1947)  
 [12] Fleggenheimer J.: Dissertation, St. Catharine's College, Cambridge, 1959  
 [13] Spycin V. I., Golutvina M. M.: Atomnaja energija 8, 117 (1960)  
 [14] Maddock, G. A., Miles L. G.: J. Chem. Soc. Suppl. 248 (1949)  
 [15] Balasova N. A.: Z. fiz. him. 32, 2266 (1958)  
 [16] Maddock G. A.: private Mitteilung am 1. 4. 1960  
 [17] Hardy C. J. et al.: J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 257 (1958)  
 [18] Radiochemischer Isotopenkurs, Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1960, Vorschrift Nr. 109  
 [19] Harwell Isotope School, Experiment No. 15  
 [20] Rev. Mod. Phys., Part II, 30, No. 2 (1958)  
 [21] Fahland J., Herrmann G., Strassmann F.: J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 201 (1958)  
 [22] Goodall C. A., Moore R. L.: J. Inorg. Nucl. Chem. 11, 290 (1959)

Anschrift des Verfassers: Dr. O. Gautsch, Brüssel, Rue Beliard 51—53

#### Zur Kinetik der Protactiniumabscheidung auf Blei

Die Kinetik der Abscheidung von Protactinium auf Blei wurde unter Berücksichtigung des radioaktiven Zerfalls rechnerisch behandelt und die Abscheidungsgeschwindigkeit mit der Zerfallsgeschwindigkeit verglichen. Daneben wurde versucht, das Protactinium auch auf Mangan und Mangandioxyd abzuscheiden.

#### The Kinetics of Protactinium Precipitated on Lead

The kinetics of protactinium precipitated on lead were calculated on the basis of radioactive decomposition, and the precipitation rate was compared with the rate of decomposition. In addition, attempts were made to precipitate protactinium on manganese and manganese dioxide.

#### Sur la cinétique de la précipitation du protactinium sur le plomb

La cinétique de la précipitation du protactinium sur le plomb a été traitée par le calcul en tenant compte de la décomposition radioactive, et la vitesse de précipitation a été comparée à la vitesse de décomposition. En plus, on a essayé d'obtenir des précipités de protactinium sur le manganèse et le dioxyde de manganèse.