

KFK-41

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

JANUAR 1961

KFK 41

INSTITUT FÜR RADIOCHEMIE

RADIOCHEMISCHE DEMONSTRATIONSVERSUCHE

ABTRENNUNG KURZLEBIGER NUKLIDE

NACH VERSCHIEDENEN METHODEN

[Falks]

[Lindner]

[Lisela]

W. SEELMANN-EGGEBERT, C. KELLER (TH KARLSRUHE), G. ZUNDEL



KERNREAKTOR

BAU- UND BETRIEBS-GESELLSCHAFT M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt.

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor.

KERNREAKTOR

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

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1961

KFK 41

Institut für Radiochemie

RADIOCHEMISCHE DEMONSTRATIONSVERSUCHE

Abtrennung kurzlebiger Nuklide
nach verschiedenen Methoden

zusammengestellt von:

W. Seelmann-Eggebert
C. Keller (TH Karlsruhe)
G. Zundel

KERNREAKTOR
Bau- und Betriebs-Gesellschaft m.b.H.
Zentralbücherei

Kernreaktor Bau- und Betriebs-Gesellschaft m.b.H.
Karlsruhe

V O R W O R T

In dieser Broschüre sind 13 Versuche zur Abtrennung kurzlebiger Nuklide zusammengestellt, die sich zur Demonstration in Vorlesungen oder als Praktikumsaufgaben gut eignen. Diese Versuche werden u. a. in den Vorlesungen über Radiochemie an der Technischen Hochschule Karlsruhe verwendet. Die Versuchsvorschriften sind aus den Praktikumsaufgaben hervorgegangen, welche im Verlauf der radiochemischen Isotopenkurse im Institut für Radiochemie durchgeführt werden. Sie geben einen Einblick in die verschiedenen Arbeitsmethoden. Bei ihrer speziellen Überarbeitung im Hinblick auf ihre Verwendung zu Demonstrationszwecken wurde den besonderen Gegebenheiten der Vorführung vor einem Zuhörerkreis Rechnung getragen.

Alle Versuche sind in einem Zeitraum von 5 - 20 Minuten durchführbar. In einer doppelten Vorlesungsstunde (90 Minuten) lassen sich daher bequem 3 - 5 Versuche durchführen. Die verwendete Aktivität liegt - außer bei den Versuchen mit den radioaktiven Kühlen - unter der Freigrenze für offene Präparate der 1. Strahlenschutzverordnung laut Bundesgesetzblatt Nr. 31 vom 30. Juni 1960 Teil I.

Die Herausgeber sind für weitere Anregungen sowie Vorschläge zur Verbesserung der Versuche immer dankbar.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1) Abtrennung des Rh-106 von Ru-106	1
2) Abtrennung des Ba-137 ^m von Cs-137	5
a) Trennung durch Fällung von Ba-137 ^m mit Ba-Träger und Cs-Rückhalteträger	7
b) Trennung des Cs-137/Ba-137 ^m durch Kationenaustauscher	8
c) Fällung des Cs-137 und Messung des Anstiegs von Ba-137 ^m im Niederschlag	10
3) Versuche mit der ThB (AcB)-Kuh	17
a) Trennung des Tl-208 (207) von Pb-212 (Pb-211) und Bi-212 (Bi-211) durch α -Rückstoß	20
b) Trennung des Tl-208 (Tl-207) von Pb-212 (Pb-211) und Bi-212 (Bi-211) durch Fällung	21
c) Trennung des Tl-208 (Tl-207) von Pb-212 (Pb-211) und Bi-212 (Bi-211) durch Extraktion	23
d) Trennung des Tl-208 von Bi-212 durch Anionenaustauscher	25
e) Trennung des Bi-211 von Pb-211 durch elektrochemischen Austausch	27
4) Abtrennung des Pa-234 ^m von Uran und Th-234	31
a) Trennung durch Fällung mit nichtisotopem Träger	32
b) Trennung durch Extraktion des trägerfreien Pa-234 ^m	34
c) Trennung durch Kationenaustauscher	36

Nach Trennmethoden geordnete tabellarische Zusammenstellung der beschriebenen Versuche

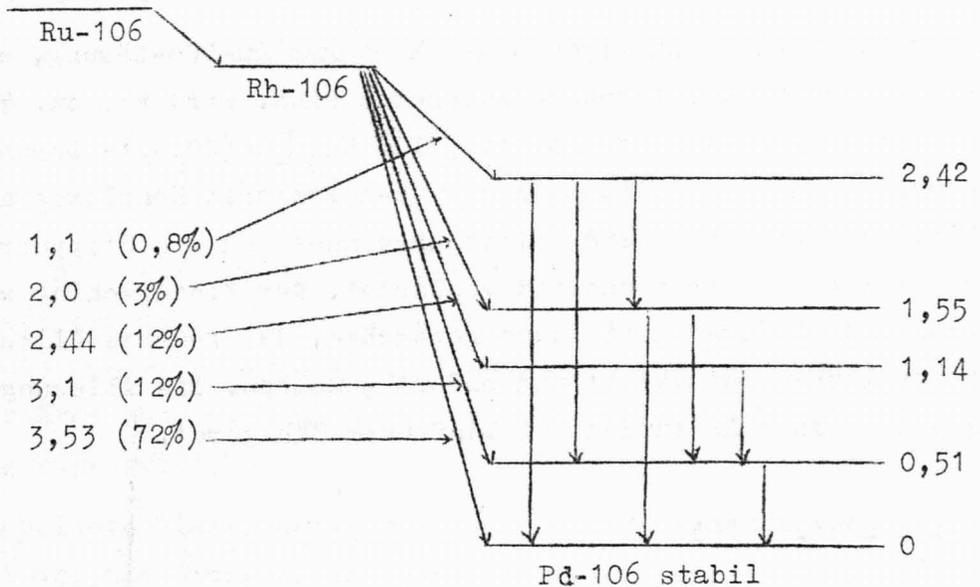
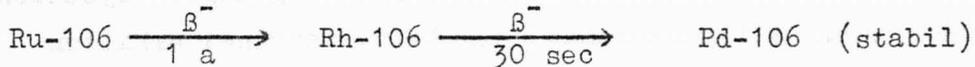
1) Abtrennung des Rh-106 von Ru-106

Aufgabenstellung:

Abtrennung des Rh-106 von Ru-106 durch Fällung mit einem nicht-isotopen Träger. Aufnahme der Abfallskurve, Bestimmung der Halbwertszeit des Rh-106 und des Trennfaktors der Trennung Ru/Rh.

Einführung:

Ru-106 ist ein Uranspaltprodukt mit einer kumulativen Spaltausbeute von 0,38 %. Es ist ein reiner β -Strahler und zerfällt mit einer Halbwertszeit von einem Jahr in Rh-106, das mit 30 sec Halbwertszeit in das stabile Pd-106 übergeht.



In einer Ruthenlösung, die vor nicht zu langer Zeit aus frischer Spalturanlösung hergestellt wurde, ist neben Ru-106 auch Ru-103 vorhanden, das eine Halbwertszeit von 40 Tagen besitzt und mit einer größeren kumulativen Spaltausbeute (3 %) gebildet wird.

Ist die Lösung jedoch bereits ein Jahr alt oder älter, so ist der Gehalt an Ru-103 im Verhältnis zu Ru-106 sehr klein. Bei der Abtrennung von Rh-106 wird bei Gegenwart von Ru-103 auch Rh-103^m (HWZ = 50 min) mitgefällt. Die beim Übergang des Rh-103^m in den Grundzustand des stabilen Rh-103 ausgesandten γ -Strahlen werden im GM-Zähler nur mit einem geringen Wirkungsgrad gemessen, während die durch die γ -Strahlen hervorgerufenen Konversionselektronen ($e_K/\gamma = 40$, $E = 23,2$ keV) infolge ihrer geringen Energie im Niederschlag und im Fenster des GM-Zählrohres bereits vollständig absorbiert werden.

Die Gewinnung einer Spaltruthenlösung aus bestrahltem Uran geschieht durch Destillation des leichtflüchtigen Ruthentetroxyds RuO₄, das in schwefel- oder salpetersaurer Lösung durch Oxydation mit Kaliumbromat, Kaliumdichromat oder Kaliummanganat erhalten werden kann.

Versuchsbeschreibung:

Zu der kaliumnitriethaltigen schwach sauren Ru-106-Lösung, der einige mg Ru-Rückhalteträger zugesetzt sind, wird bei ca. 50° 1 ml Natriumhexanitritocobaltat (III) Na₃ [Co(NO₂)₆]-Lösung gegeben und so das Kaliumsalz des Co-hexanitrit Komplexes ausgefällt. Nach Umrühren wird sofort abgesaugt und die Stoppuhr bei der mittleren Filtrationszeit gestartet. Der Niederschlag wird einmal mit 10 %iger Essigsäure gewaschen, das feuchte Filter mit Klebecellophan aufgeklebt und sofort gemessen. Die Ablesung erfolgt in kurzen Abständen bei laufendem Zählgerät.

Vorsichtsmaßnahmen:

Da nur 0,2 μ C Ru-106 verwendet werden, sind keine Strahlenschutzmaßnahmen erforderlich. Wegen der relativ langen Halbwertszeit des Ru-106 von einem Jahr muß sauber gearbeitet werden, um einer lang anhaltenden Kontamination vorzubeugen. Es ist daher ratsam, den Versuch in einer Schale als Unterlage durchzuführen.

Materialien:

Ru-106-Lösung (0,2 $\mu\text{C}/\text{ml}$)
RuCl₃-Lösung (10 mg Ru/ml)
KNO₂[Co(NO₂)₆]-Lösung (20 mg/ml, frisch hergestellt)
Eisessig
Essigsäure (10%ig)
Becherglas 50 ml
Meßzylinder 5 ml
Hahn'sche Nutsche 4 cm ϕ mit Saugflasche
Membranfilter
Klebecellophan
Stoppuhr
log. Papier (3 Pot.)
 β -Detektor

Hinweis:

Bei der Rh-106-Abtrennung ist eine gute Vorbereitung erforderlich, da Rh-106 eine Minute nach der Abtrennung bereits zu 75 % zerfallen ist. Es muß also möglichst eine halbe Minute nach der Abtrennung mit der Messung begonnen werden.

Ausführung:

1. Zu 1 ml Ru-106-Lösung werden ein Tropfen RuCl₃-Lösung als Rückhalteträger, 5 ml 2n KNO₂-Lösung sowie 3-5 Tropfen (0,5 ml) Eisessig gegeben. Die gesamte Lösung wird auf etwa 50° erwärmt und ca. 1 ml einer frisch bereiteten Na₃[Co(NO₂)₆]-Lösung zugetropft.
2. Der gebildete Niederschlag wird über ein Membranfilter abfiltriert und die Stoppuhr bei der mittleren Filtrationszeit gestartet. Nach Waschen mit 5 ml 10%iger Essigsäure wird das Filter montiert und zur Messung gebracht.
3. Aus dem Filtrat kann die Abtrennung des Rh-106 nach 5 Minuten wiederholt werden. Es muß lediglich Na₃[Co(NO₂)₆]-Lösung erneut zugegeben werden. Sollte noch Niederschlag nachgefallen sein, so wird das Filtrat vor der Trennung noch einmal filtriert. Es ist jedoch ratsam, nach 3-4 Abtrennungen des

Rhodiums die Lösung einzuengen und erneut mit KNO_2 zu versetzen.

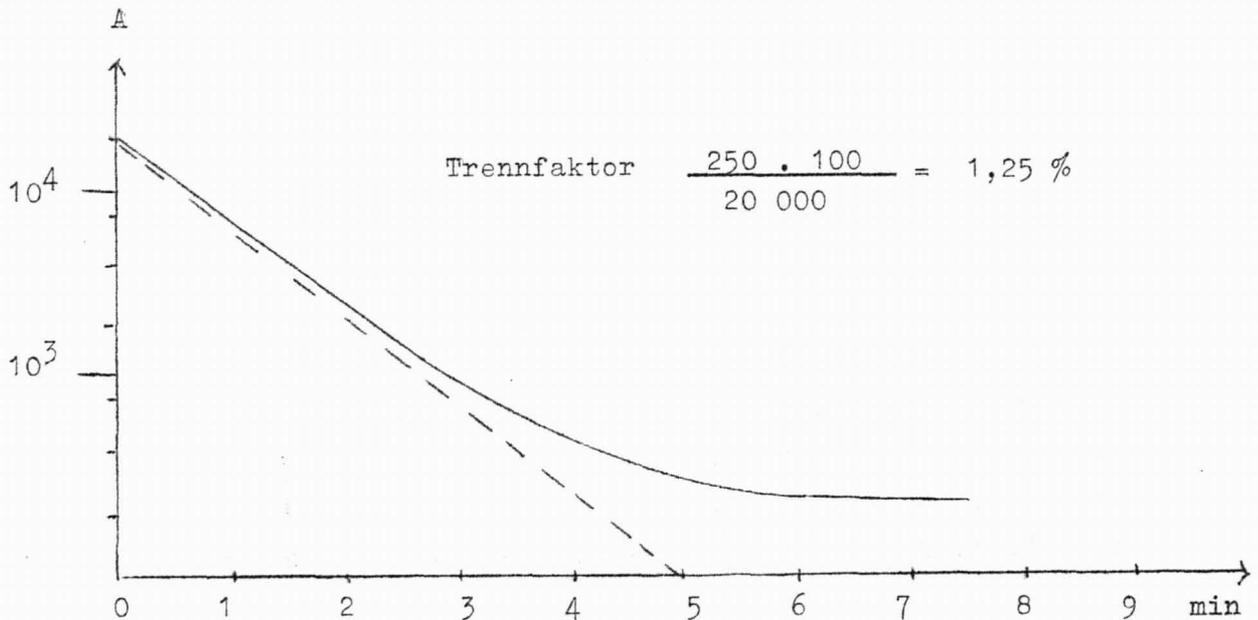
Messung und Auswertung:

Die Messung erfolgt bei laufendem Zählgerät zunächst alle 15 sec. Solange die Zählrate hoch ist, werden nur die Tausender und Hunderter notiert. Nach 3 min wird etwa alle 30 sec abgelesen. Nach 5 min wird die Restaktivität (mitgefälltes Ru₁₀₆) bestimmt. Die erhaltenen Meßwerte werden nach Abzug der Nullrate bei der mittleren Meßzeit (mittlerer Zeitpunkt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen) auf halblog. Papier aufgetragen und nach der Kurvenanalyse die Halbwertszeit des Ru-106 abgelesen und der Trennfaktor bestimmt.

Unter dem Trennfaktor versteht man das Verhältnis der Endaktivität zur Anfangsaktivität in Prozenten ausgedrückt. Eine Trennung mit einem guten Trennfaktor besitzt deshalb eine kleine Prozentzahl.

Literatur:

- W. Seelmann-Eggebert, Zeitschrift für Kernforschung 2a, 569 (1947)
W. Seelmann-Eggebert, Fiat Review of German Science during the War, Vol. Inorg. Chem. 108
W. E. Grummit, G. Wilkinsen, Nature 158, 163 (1946)
L. E. Glendenin, E. P. Steinberg, NNES-PPR-9, 793 (1951) in C. D. Coryell, N. Sugarman, Radiochemical Studies: The Fission Products Book 2



2) Abtrennung des Ba-137^m von Cs-137

Aufgabenstellung:

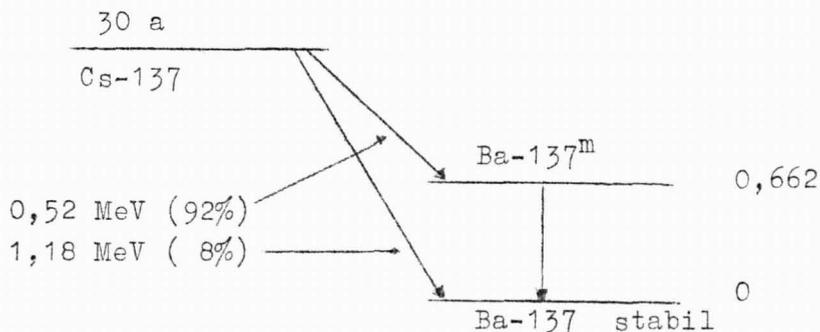
Abtrennung eines kurzlebigen Tochternuklids durch Fällung der Mutteraktivität bzw. der Tochteraktivität. Messung der Abfallskurve der Tochter bzw. der Anstiegskurve der Tochter in der abgetrennten Muttersubstanz.

- a) Fällung der Tochter unter Zusatz von Träger und Rückhalteträger,
- b) Abtrennung der trägerfreien Tochter durch Kationenaustauscher,
- c) Fällung des Cs-137 unter Zusatz von nichtisotopem Träger und Messung der Nachbildung der Tochteraktivität im Niederschlag sowie der Abfallskurve der Tochter im Filtrat der Fällung.

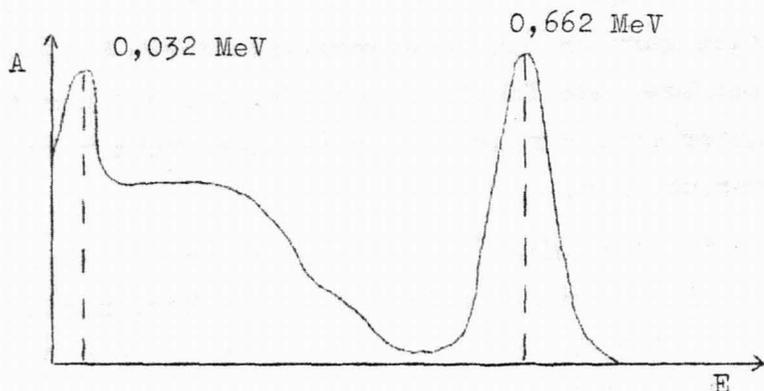
Einführung:

Cs-137 ist ein Uranspaltprodukt mit einer kumulativen Spaltausbeute von 6,15 %. Es wird von Uran und den anderen Spaltprodukten durch Ionenaustauschverfahren oder durch Fällung als Cäsiumperchlorat, Cäsiumhexachloroplatinat bzw. Cäsiumsilicowolframat abgetrennt.

Cs-137 zerfällt mit einer Halbwertszeit von 30 Jahren unter β^- -Emission in Ba-137, jedoch führen nur 8% der Zerfälle zum Grundzustand des Ba-137. Die übrigen 92% gehen mit einer β -Maximalenergie von 520 keV in den metastabilen Zustand Ba-137^m über, der mit einer Halbwertszeit von 2,6 min unter Emission von γ -Strahlung mit einer Energie von 662 keV zum Grundzustand des stabilen Ba-137 führt. Die γ -Strahlen sind zu etwa 9% konvertiert ($e_K/\gamma = 0,098$), d. h. in 9% der Zerfälle werden K_α -Röntgenstrahlen des Bariums mit einer Energie von 32 keV (Differenz der Bindungsenergien eines Elektrons der K- und L-Schale) und monoenergetische Elektronen von 630 keV ausgesandt.



Ein γ -Spektrum eines Cs-137 + Ba-137^m- Präparats mit einem NaJ-Kristall, einem Dumont-Fotoverstärker und einem Telefunken-Einkanal aufgenommen, hat folgendes Aussehen:



Als Ordinate ist die Aktivitätsrate in Imp/min, als Abszisse die γ -Energie aufgetragen.

Die Nachbildung der Tochteraktivität in der Muttersubstanz nach der Abtrennung der Tochter läßt sich beim System Cs-137 + Ba-137^m besonders gut beobachten. Die Halbwertszeit der Tochter ist groß genug, um in einer begrenzt vorgegebenen Zeit einen Anstieg messen zu können. Ist dagegen die Halbwertszeit der Tochter im Verhältnis zur Trennzeit klein, so ist der Aktivitätsanstieg, der direkt nach der Abtrennung sehr hoch ist (nach einer Halbwertszeit sind bereits wieder 50% der Sättigungsaktivität erreicht) meßtechnisch nicht gut zu verfolgen. Für die Anstiegsmessung ist außerdem günstig, daß Cs-137 ein reiner β -Strahler ist, während Ba-137^m vorwiegend γ -Strahlen aussendet. Verwendet man daher einen γ -Detektor, so wird nur das Ba-137^m gemessen. Wenn die Aktivität der Mutter mitgemessen wird, ist ein Aktivitätsanstieg maximal auf den doppelten Wert zu erwarten, vorausgesetzt, daß die Empfindlichkeit des Detektors für beide Strahlungen gleich ist.

Vorsichtsmaßnahmen: -

Bei der verwendeten Cs-137-Aktivität sind keine Strahlenschutzmaßnahmen erforderlich. Wegen der langen Halbwertszeit des Cs-137 sind jedoch Kontaminationen zu vermeiden. Die bei Versuch c) verwendeten γ -Szintillationsdetektoren sollten deshalb durch Überzug einer Plastikhülle geschützt werden.

a) Trennung durch Fällung von Ba-137^m als BaSO₄
=====

Versuchsbeschreibung:

Eine Lösung von Cs-137 in verdünnter Schwefelsäure wird mit CsCl als Rückhalteträger versetzt und in der Siedehitze durch Zugabe von BaCl₂-Lösung BaSO₄ gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und im GM-Zähler die Abfallskurve des Ba-137^m aufgenommen.

Materialien:

Cs-137-Lösung 0,5 µC/ml
H₂SO₄ (1n)
BaCl₂-Lösung (5 mg Ba/ml)
CsCl-Lösung (10 mg Cs/ml)
2 Bechergläser 50 ml
Meßzylinder 5 ml
Saugflasche mit Hahn'scher Nutsche 4 cm Ø
Membranfilter 4 cm Ø
Lipetten 1 ml und Peleusball
Präparateschieber
Klebecellophan
Stoppuhr
halblog. Papier 3 Pot.
β- oder γ-Detektor

Ausführung:

1. In ein 50 ml Becherglas werden 1 ml Cs-137-Lösung, 1 ml CsCl-Lösung als Rückhalteträger, 3 ml H₂SO₄ (1n) und 5 ml Wasser gegeben, und die gesamte Lösung zum Sieden erhitzt.
2. Die siedende Lösung wird mit 1 ml BaCl₂-Lösung versetzt und der entstandene BaSO₄-Niederschlag durch ein Membranfilter abfiltriert. Wenn die Hälfte der Lösung filtriert ist, wird die Stoppuhr in Gang gesetzt (Trennzeit gleich mittlere

Filtrationszeit). Der Niederschlag wird anschließend dreimal mit je 3 ml heißem Wasser gewaschen, wobei beim letzten Waschen der Ring der Hahn'schen Nutsche abgenommen wird. Das Filter wird danach mit Klebecellophan auf einen Präparateschieber montiert und die Abfallskurve des Ba-137^m aufgenommen.

Hinweis:

Im Filtrat der Fällung kann beliebig oft wieder Ba-137^m abgetrennt werden. Ein weiterer Zusatz von CsCl ist nicht mehr erforderlich. Evtl. muß die Lösung nach mehreren Trennungen wieder eingeengt werden. Messung und Auswertung des Versuchs siehe Seite 11.

b) Trennung Cs-137/Ba-137^m durch Kationenaustauscher

Versuchsbeschreibung:

Auf einen mit Na⁺ beladenen Kationenaustauscher wird 1 µC Cs-137 aufgegeben. Das im Gleichgewicht mit Cs-137 befindliche Ba-137^m wird mit 0,2%iger Komplexonlösung (Äthylendiaminotetraessigsäure) von p_H 11 eluiert. Das Eluat wird in einem Flüssigkeitszählrohr aufgefangen und die Abfallskurve des Ba-137^m gemessen.

Materialien:

Cs-137-Lösung 1 µC/ml

starksaurer Kationenaustauscher, mit Na⁺ beladen (Amberlite IR 120, Dowex 50 oder Merck I)

Austauschersäule mit Hahn, siehe Abb. 3.

Komplexon (II)- Lösung (0,2%ig, mit verdünnter Natronlauge auf p_H 11 eingestellt)

Pipette und Peleusball

Stoppuhr

Flüssigkeitszählrohr

halblog. Papier 3 Pot.

Ausführung:

1. Die Ionenaustauschmasse wird etwa 10 cm hoch in die Säule eingefüllt.
2. Es wird 1 ml Cs-137-Lösung (1 μC) auf die Säule gegeben, danach wird der Trichter aufgesetzt und die Säule mit etwa 20 ml destilliertem Wasser durchgespült.
3. In den Trichter werden 15 ml Komplexon (II) - Lösung (0,2%ig, $\text{pH} 11$) gefüllt. Man öffnet den Hahn, wobei gleichzeitig die Stoppuhr gestartet wird und läßt das Eluat mit dem Ba-137^m in das Flüssigkeitszählrohr fließen. Sobald das Flüssigkeitszählrohr gefüllt ist, wird mit der Messung begonnen.

Hinweis:

Sollte der Austauscher noch nicht in Na^+ Form vorliegen, so läßt man so lange NaCl-Lösung (10%ig) durch die Säule laufen, bis das Eluat neutral reagiert (Indikatorpapier). Danach wird mit destilliertem Wasser nachgewaschen bis das Eluat chloridfrei ist (prüfen mit verdünnter salpetersaurer AgNO_3 -Lösung). Die Flüssigkeit soll stets mindestens 1 cm über der Austauschermasse stehen, damit sich keine Luftblasen bilden, die die Durchlaufgeschwindigkeit verringern. Ein einmal mit Cs-137 beladener Austauscher kann immer wieder für eine Ba-137^m -Abtrennung verwendet werden.

Messung und Auswertung des Versuchs siehe Seite 11.

Literatur:

Tracerlog Nr. 67, 3 (1955)

H. S. Miller and G. E. Kline AECD-2932

Reaction of trace amounts of Cs with ion exchange resins

c) Fällung des Cs-137 und Messung des Anstiegs von Ba-137^m im Niederschlag

Versuchsbeschreibung:

Cs-137 wird nach Zugabe von Kaliumionen als Träger und Bariumionen als Rückhalteträger in schwachsaurer Lösung mit Kalignost (Na-Tetra-phenyloborat) als Kaliumtetraphenyloborat ausgefällt. Die Tochter Ba-137^m bleibt hierbei in Lösung und wird auf diese Weise von Cs-137 getrennt. Bei der Verwendung eines γ -Detektors wird das Cs-137 nicht mitgemessen. Durch fortlaufende Messung der γ -Aktivität im Cs-137-Niederschlag läßt sich die Nachbildung des Ba-137^m verfolgen. Gleichzeitig kann im Filtrat der Cs-137-Fällung der Abfall des Ba-137^m mit einem zweiten γ -Detektor aufgenommen werden.

Materialien:

Cs-137-Lösung (1 $\mu\text{C}/\text{ml}$)
BaCl₂-Lösung (50 mg Ba/ml)
KCl-Lösung (2,5 mg K/ml)
Pufferlösung (10 mg Na-Acetat + 10 mg Essigsäure/ml)
Kalignostlösung (0,1 m ca. 0,1 mg AlCl₃/ml)
Becherglas 25 ml
Pipette 1 ml und Peleusball
Saugfinger mit Hahn ca. 30 cm lang
Hahn'sche Nutsche 4 cm \emptyset
Membranfilter 4 cm \emptyset
3 Meßzylinder 5 ml
2 γ -Szintillationszähler mit dazugehörigen Zählgeräten (möglichst mit Ratemeter)
Schreiber
Stoppuhr
halblog. Papier 3 Pot.

Hinweis:

Die Messungen der Anstiegs- und Abfallskurven des Ba-137^m können auch in getrennten Versuchen einzeln nacheinander durchgeführt werden.

Als Demonstrationsversuch ist die gleichzeitige Aufnahme der Abfallskurve des Ba-137^m und des Anstiegs des Ba-137^m im Cs-137 zu empfehlen. Die experimentelle Anordnung dazu zeigt die Abbildung 1 am Ende dieses Versuches Seite 13.

Da 2,6 min nach der Fällung des Cs-137 wieder 50% der Endaktivität des Ba-137^m vorhanden sind, muß der Versuch gut vorbereitet sein, um wenige Sekunden nach der Fällung des Cs-137 mit der Messung beginnen zu können. Die Meßgeräte müssen deshalb vor Beginn des Versuchs eingestellt werden.

Ausführung:

1. In 1 Becherglas werden 1 ml Cs-137-Lösung (1 μ C), 1 ml KCl-Lösung, 1 ml BaCl₂-Lösung sowie 3 ml der angegebenen Pufferlösung gegeben.
2. Zur Orientierenden Bestimmung des Endausschlags des Ratemeters wird die vorbereitete Lösung auf die bereits montierte Hahn'sche Nutsche gestellt und die Entfernung des Szintillationszählers von der Hahn'schen Nutsche so variiert, daß das Ratemeter bei einem einzustellenden Impulsbereich etwa Maximalausschlag zeigt. Evtl. läßt sich außerdem durch eine kleine Änderung der Hochspannung des Szintillators eine weitere Korrektur erreichen.
3. Die Lösung wird auf 70° C erwärmt (nicht zum Sieden erhitzen), 2 ml Kalignostlösung zugegeben und die Stoppuhr im Augenblick der Fällung gestartet. Der Niederschlag wird sofort über die Hahn'sche Nutsche abfiltriert und mit wenig Wasser nachgewaschen.

Messung und Auswertung:

Messung der Abfallskurve des Ba-137^m

Am Anfang wird mit jeweils 30 sec Meßzeit in Intervallen von 1 min gemessen, nach etwa 5 min mit einer 1 min Meßdauer. Nach 10 min genügt eine Messung pro Halbwertszeit. Der Untergrund wird nach 25-30 min etwa 10 min lang gemessen.

Die Messungen werden nach Abzug der Nullrate bei der mittleren Meßzeit (mittlerer Zeitpunkt zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messungen) auf halblog. Papier (3 Pot., 1 min = 1 cm) aufgetragen, aus der Abfallskurve nach Abzug des Untergrundes die Zerfallsgerade eingetragen und auf ihr die Halbwertszeit von Ba-137^m abgelesen. Zur Bestimmung der Anfangsaktivität, d. h. der Aktivität zur Trennzeit wird die gemessene Abfallskurve bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate verlängert. Aus den Aktivitätswerten des Untergrundes und der Anfangsaktivität wird der Trennfaktor berechnet.

Messung des Ba-137^m- Anstiegs im Cs-Niederschlag

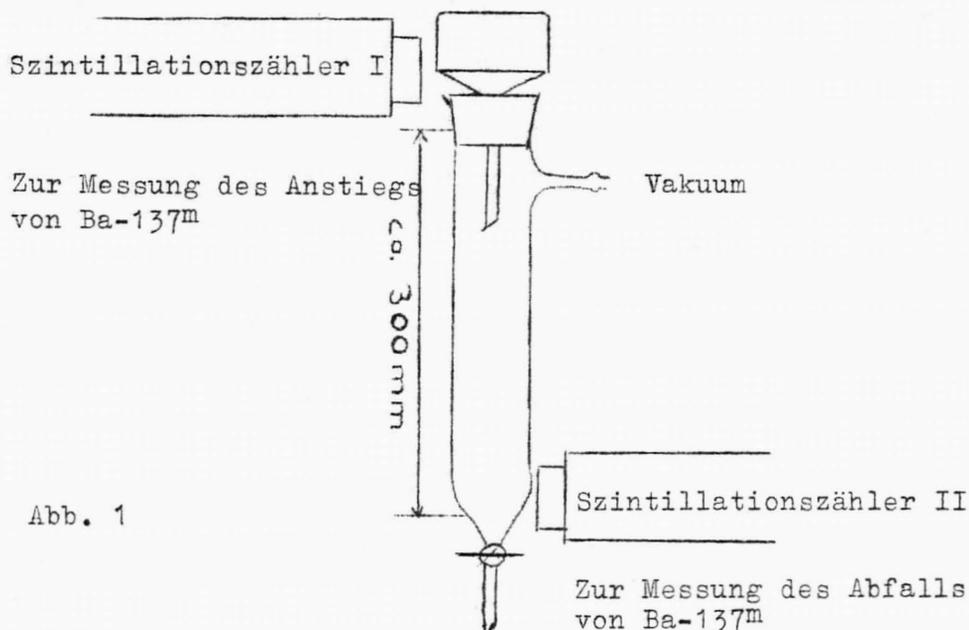
Steht zur Messung des Aktivitätsanstiegs ein Meßgerät mit Ratemeter zur Verfügung, so wird die Impulsrate in den ersten beiden Minuten alle 15 sec abgelesen. Danach kann die Zeit zwischen zwei Messungen auf 30 sec erhöht werden. 6 min nach der Fällung des Cs-137 wird nur noch jede min abgelesen und zwar so lange bis ein nahezu konstanter Wert erreicht ist. Dies ist nach ca. 15 min der Fall.

Besitzt das Zählgerät kein Ratemeter, so wird in den oben angegebenen Zeiten bei laufendem Meßgerät die Aktivitätsanzeige abgelesen. Nach 6 min kann die Messung des Aktivitätsanstiegs in Intervallen von 1-2 min vorgenommen werden. Bei Zeitvorwahl wird 30 oder 60 sec Einstellung empfohlen.

Steht ein Einkanalspektrometer zur Verfügung, so wird die Lage des Kanals auf die γ -Linie des Ba-137^m eingestellt. Die Kanalbreite wird dabei so gewählt, daß die Fotolinie vollständig erfaßt wird.

Die Abfalls- oder Anstiegskurve des Ba-137^m kann durch Anschluß eines Schreibers automatisch registriert werden. Falls eine logarithmische Untersetzung vorhanden ist, ergibt die registrierte Abfallskurve direkt eine Gerade.

Versuchsapparatur zur gleichzeitigen Messung des Ba-137^m-Abfalls
und des Ba-137^m-Anstiegs in Cs-137



Literatur:

Fällung mit Kalignost:

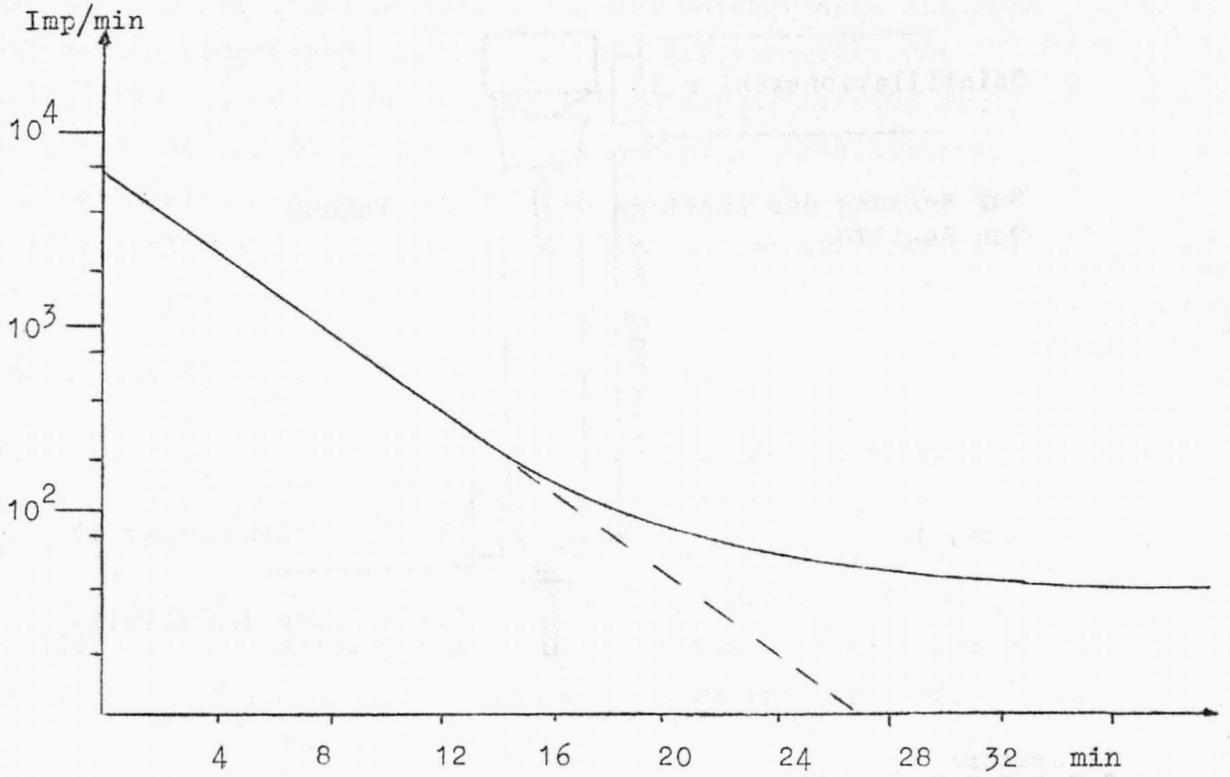
P. Raff u. W. Brotz Zeitschr. f. Analytische Chemie 133, 241 (1951)

H. Flaschka, Zeitschr. f. Analytische Chemie 136, 99 (1952)

W. Rüdorff u. H. Zannier Zeitschr. f. Analytische Chemie 137, 1 (1952)

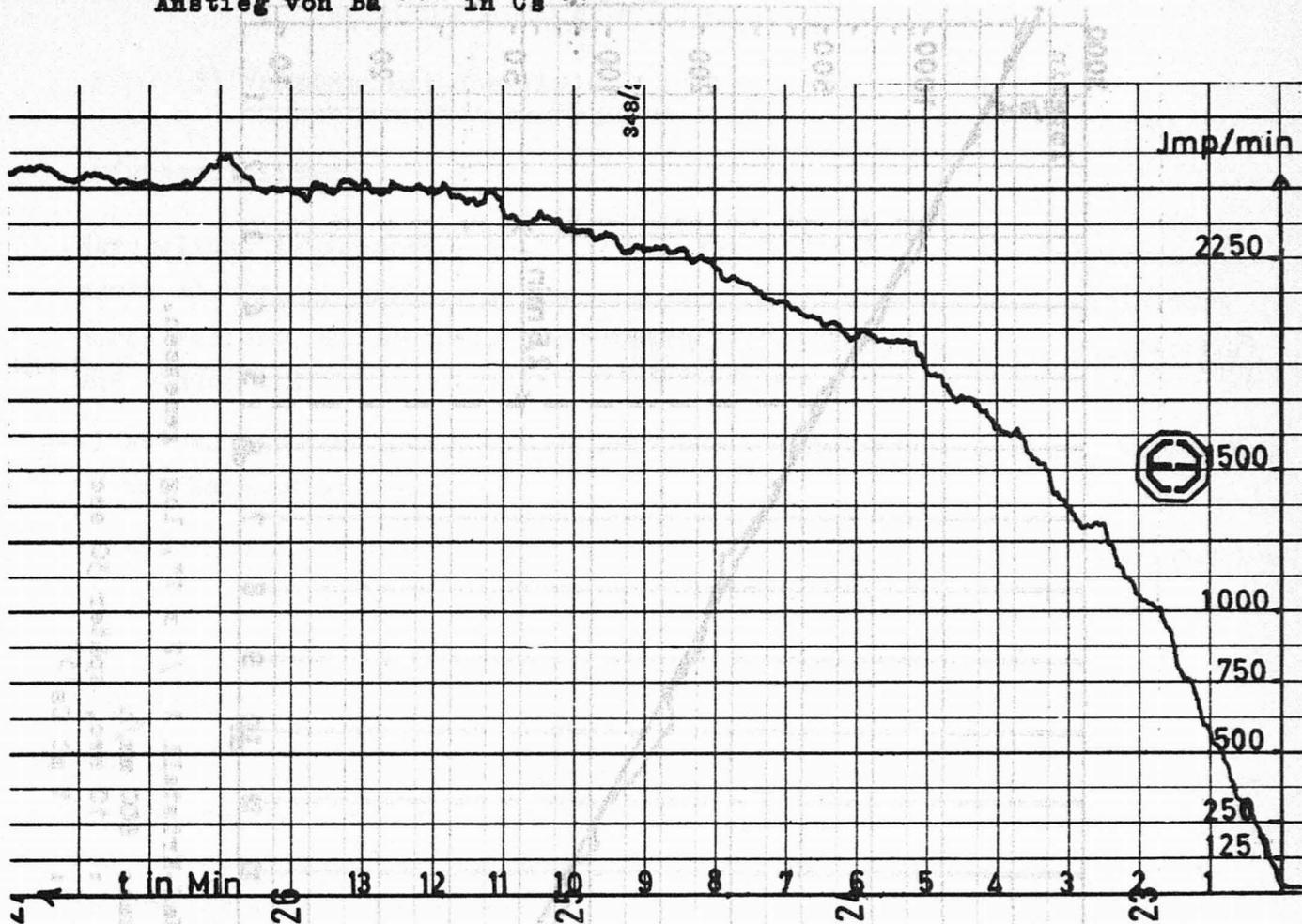
Ergebnisse:

Halbwertszeit des Ba-137^m, Anstieg des Ba-137^m im Cs-137, Trennfaktor
der Trennung Cs-Ba.



Abfallskurve des Ba-137^m

Anstieg von Ba^{137m} in Cs¹³⁷



Aufgenommen mit Telefunken-Einkanalspektrometer mit NaJ-Kristall
1 1/2 x 1", linear gemessen.

Hochspannung: 920 Volt

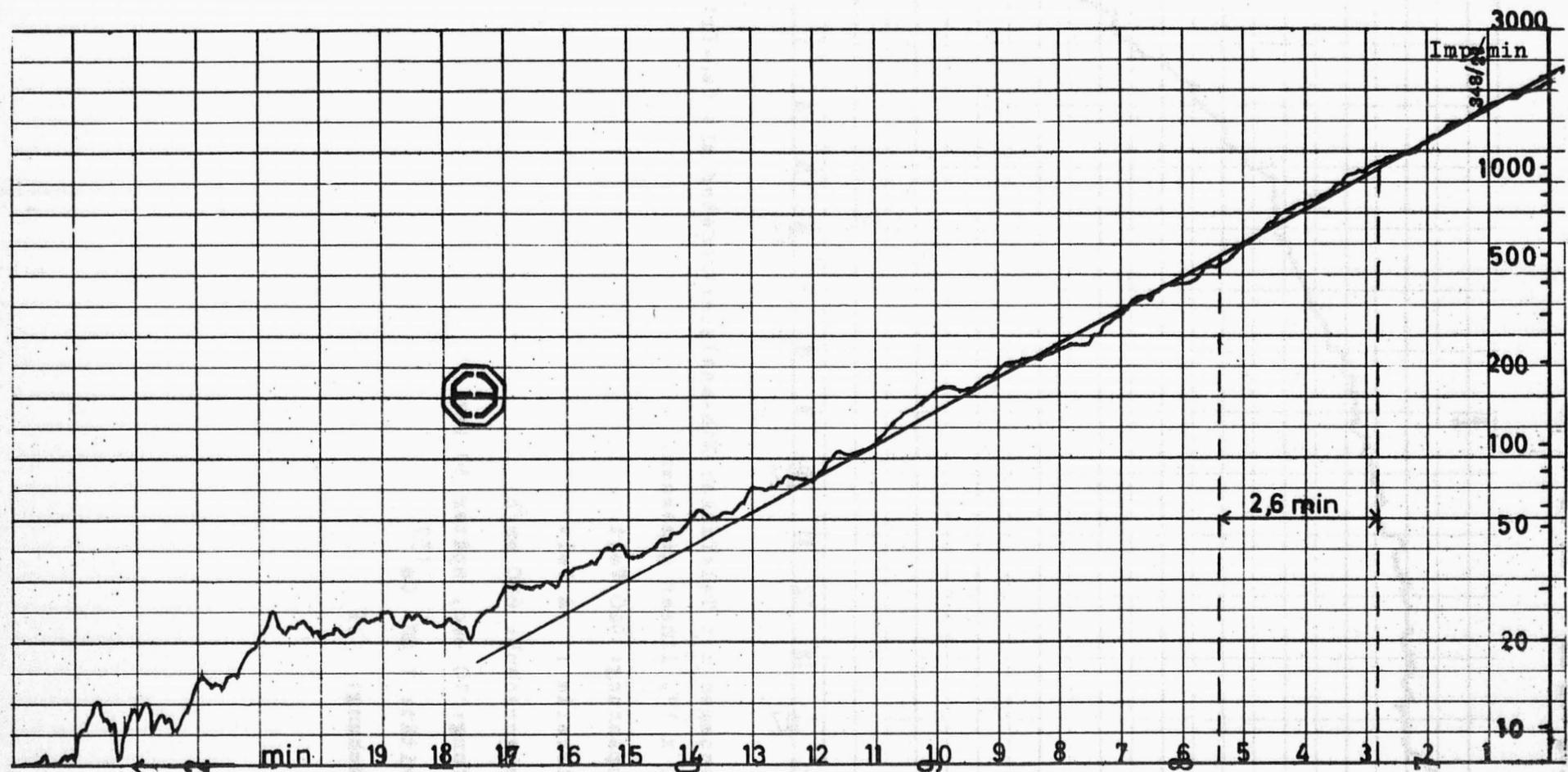
Kanalbreite : 4 Volt

Papiervorschub: 600 mm/h

Dämpfung: 10 sec, später 30 sec

Aktivität: 1 µg Cs¹³⁷

Schwächung: 1:2



Aufgenommen mit Telefunken-Einkanal-Spektrometer mit NaJ-Kristall 1 1/2 x 1", log. gemessen.

Hochspannung: 920 Volt
 Schwächung : 1:2
 Kanalbreite : 2 Volt

Papiervorschub: 600 mm/h
 Dämpfung : 10 sec, später 30 sec
 Aktivität : 1 μC Cs^{137}

3) Versuche mit der ThB (AcB) - Kuh

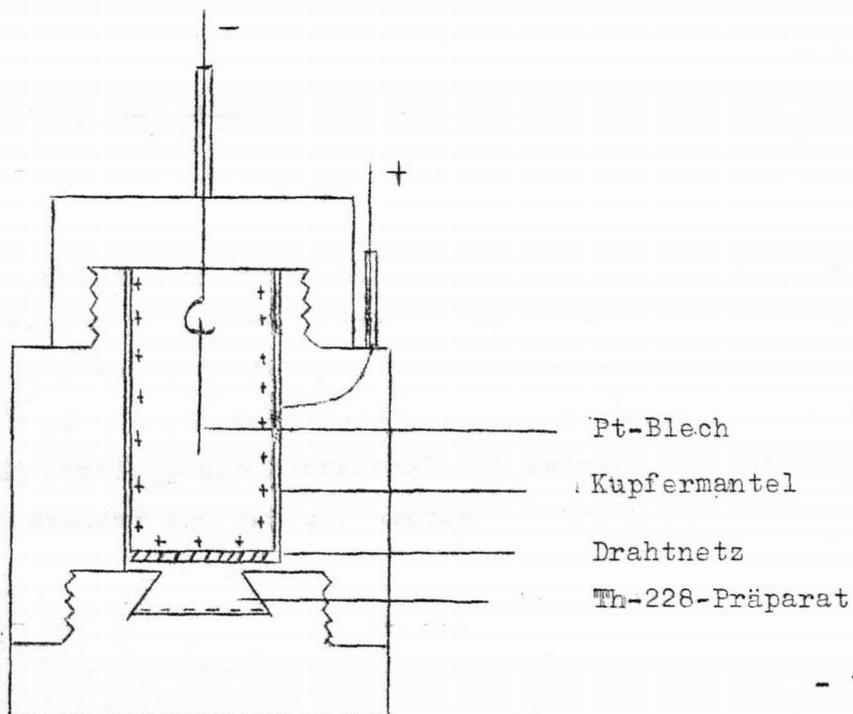
Aufgabenstellung:

Herstellung trägerfreier Pb-212- bzw. Pb-211-Präparate mit Folgeprodukten durch Elektrodeposition. Abtrennung der Folgeprodukte dieser Bleisotope durch Fällung, Extraktion, Ionenaustausch, elektrochemischen Austausch und α -Rückstoß.

- a-d) Abtrennung von Tl-208 bzw. Tl-207 durch α -Rückstoß, Fällung, Extraktion und Ionenaustauscher.
- e) Abtrennung von Bi-211 durch elektrochemischen Austausch und Messung des Anstiegs von Tl-207 in abgetrenntem Bi-211.

Einführung:

Trägerfreie Radionuklide können durch Elektrodeposition der Folgeprodukte der aktiven Edelgase in einer "Kuh" auf einem Metallblech gesammelt werden. Bei den hier beschriebenen Versuchen werden die Folgeprodukte der kurzlebigen aktiven Radonisotope Rn-220 und Rn-219 gesammelt, welche sich aus einem emanierenden Präparat laufend nachbilden. Diese "Kuh", deren Name daher rührt, daß aus ihr laufend "aktiver Niederschlag" entnommen werden kann, hat folgendes Aussehen:



zu der insgesamt im Präparat nachgebildeten Menge eines gasförmigen Nuklids. Die Radonfolgeprodukte entstehen als positiv geladene Ionen in dem das Präparat umgebenden Luftraum, da das Restatom infolge der beim α -Zerfall auftretenden Rückstoßenergie Hüllenelektronen verliert. Diese positiv geladenen Restatome werden an einem negativ geladenen Metallblech abgeschieden, von dem sie später leicht abgelöst werden können.

Das positiv geladene Gitter verhindert, daß Ra-224, welches durch α -Rückstoß in den Gasraum gelangt, an dem negativ geladenen Blech abgeschieden wird.

Die Rückstoßenergie, die ein Kern mit der Masse A bei der Emission eines α -Teilchens erhält, errechnet sich nach folgender Formel:

$$E_A = \frac{m_\alpha}{A} E_\alpha$$

E_A = Rückstoßenergie

m_α = Masse des α -Teilchens

A = Masse des Restkerns

E_α = kinetische Energie des emittierten α -Teilchens

Die Rückstoßreichweite der Restkerne beim α -Zerfall beträgt etwa 0,1 - 0,2 mm in Luft.

Bei längerer Exposition $t \gg T_{1/2}$ Bi-212 bzw. Bi-211 befindet sich das System im radioaktiven Gleichgewicht. Exponiert man jedoch nur kurze Zeit, so kann sowohl mit dem β -Detektor als auch mit dem α -Detektor ein Anstieg der Aktivität beobachtet werden, der von der Halbwertszeit der nachgebildeten α - bzw. β -aktiven Folgeprodukte abhängt.

Hinweis:

1. Die Abhängigkeit des Emaniervermögens einer Substanz von der Temperatur gibt Auskunft über Strukturänderungen (Hahn'sche Emaniermethode).
2. Auch die aktiven Folgeprodukte der Spaltgase können in analoger Weise durch Elektrodeposition gesammelt werden.

Vorsichtsmaßnahmen:

Die stark γ -aktive "Kuh" soll in einem Bleibehälter aufbewahrt werden. Das Öffnen der Kuh soll nur bei laufendem Abzug erfolgen. Beim Arbeiten mit den Folgeprodukten ist jedoch kein Strahlenschutz erforderlich und eine evtl. Kontamination durch die aktiven Niederschläge klingt bald ab.

a) Trennung des Tl-208 (207) von Pb-212 (211) und Bi-212 (211) durch α -Rückstoß

Versuchsbeschreibung:

Ein mit Pb-212 und seinen Folgeprodukten beladenes Platinblech, das durch Einhängen in eine "ThB-Kuh" hergestellt wurde, wird auf eine glatte Unterlage gelegt. (Dadurch soll eine Kontamination mit Pb-212 weitgehend verhindert werden). Nach Entfernen des Bleches wird der Abfall des durch den α -Rückstoß von Bi-212 auf der Unterlage niedergeschlagenen Tl-208 gemessen. Außer dem Tochternuklid wird auch eine geringe Aktivität der Mutter mitgerissen, so daß der langlebige Untergrund mit der Expositionszeit ansteigt.

Hinweis:

Der gleiche Versuch läßt sich auch mit dem aus einer "Ac-Kuh" gewonnenen Pb-211 und seinen Folgeprodukten durchführen.

Materialien:

Thorium- bzw. Actinium-Kuh mit ca. 100 μ C

Mit "aktivem Niederschlag" beladenes Pt-Blech (ca. 5x30 mm)

Pinzette

Klebecellophan

Schieber

Stoppuhr

halblog. Papier 3. Pot.

β -Detektor

Ausführung:

Das mit dem "aktiven Niederschlag" beladene Pt-Blech wird auf den mit Klebecellophan beklebten Schieber gelegt. Nach ca. 1 min wird das Pt-Blech entfernt (Trennzeit) und anschließend sofort die Abfallskurve des Tl-208 aufgenommen.

Messung und Auswertung siehe Seite 28.

Literatur:

Herstellung emanierender Präparate:

A.C. Wahl and N. A. Bonner, Radioactivity Applied to Chemistry,
John Wiley Sons Inc. New York, S. 294 (1951)

Gmelin's Handbuch der anorg. Chemie: Thorium und Isotope, S. 369 (1955)

K. E. Zimen, Zeitschr. Physikalische Chemie, Abtlg. A, Bd. 191,1 (1942)

Rückstoß:

G. von Hevesy und F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität, Verlag
J. A. Barth, Leipzig 1923, S. 51 ff. , 150

St. Meyer, E. v. Schweidler, Radioaktivität, Verlag B. G. Teubner,
Leipzig, Berlin 1916, S. 129 ff.

O. Hahn, Phys. Z. 10, 81 (1909)

O. Hahn, L. Meitner, Verh. D. Phys. Ges. 11, 55 (1909)
Phys. Z. 10, 697 (1909)

J. C. McLennan, Nature 80, 490 (1909)

K. Fajans und W. Makower, Phil. Mag. (6) 20, 875 (1910)

b) Abtrennung von Tl-208 (Tl-207) von Pb-212 (Pb-211) und Bi-212 (Bi-211)
durch Fällung

Versuchsbeschreibung:

Der in der Kuh an einem geladenen Blech gesammelte "aktive Niederschlag" wird mit verdünnter Salpetersäure abgelöst und zu dieser Lösung Eisen-III und Thallium-I als Trägerionen zugegeben. In der Siedehitze wird verdünnter Ammoniak zugetropft und Pb-212 (211) und Bi-212 (211) zusammen mit dem Eisenhydroxyd ausgefällt. Im Filtrat wird das Thallium durch Zugabe von Kaliumjodid gefällt und die Abfallskurve gemessen.

Materialien:

Mit "aktivem Niederschlag" beladenes Pt-Blech; siehe Versuch a)

HNO₃ (2n)

NH₃ (6n)

Fe (NO₃)₃- Lösung (10 mg Fe/ml)

TlNO₃ - Lösung (10 mg Tl/ml)

KJ-Lösung (50 mg J/ml)

3 Bechergläser 50 ml

Meßzylinder 5 ml

2 Hahn'sche Nutschen 4 cm Ø

Membranfilter 4 cm Ø

Saugfinger mit Hahn

Saugflasche

Klebecellophan

Stoppuhr

halblog. Papier 4 Pot.

β-Detektor

Ausführung:

1. Das Pt-Blech wird ca. 5 min lang in 2 ml HNO₃ (2n) gelegt, wodurch der aktive Niederschlag abgelöst wird.
2. Zu dieser Lösung werden 3 ml H₂O, 10 Tropfen Fe(NO₃)₃- Lösung und 5 Tropfen TlNO₃- Lösung gegeben.
3. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und solange NH₃(6n) zugetropft, bis sich ein braunroter Fe (OH)₃ - Niederschlag gebildet hat. Es wird noch einmal kurz aufgeköcht und dann über ein Membranfilter in den Saugfinger abfiltriert. Bei der mittleren Filtrationszeit wird die Stoppuhr gestartet.
4. Nach Belüftung des Saugfingers läßt man das Filtrat in ein 50 ml Becherglas laufen, in das man vorher 5 Tropfen KJ-Lösung gegeben hatte. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und zur Messung gebracht.

Messung und Auswertung siehe Seite 28.

c) Abtrennung des Tl-208 (Tl-207) von Pb-212 (Pb-211) und Bi-212 (Bi-211)
durch Extraktion

=====

Versuchsbeschreibung:

Das vom Pt-Blech mit Salzsäure abgelöste Pb-212 mit seinen Folgeprodukten wird mit Thalliumträger sowie mit Blei und Wismut-Rückhalte-träger versetzt und das Tl^+ zu Tl^{3+} oxydiert. Der Chlorokomplex des dreiwertigen Thalliums wird durch Extraktion mit Methylisobutylketon (Hexon) von Blei und Wismut abgetrennt. Die rasche Trennung der beiden Phasen erfolgt durch Filtration über ein mit Wasser angefeuchtetes Faltenfilter, wobei nur die wässrige Phase durchläuft.

Materialien:

Mit aktivem Niederschlag beladenes Pt-Blech; siehe Versuch a)

HCl (8n)

Methylisobutylketon (Hexon)

Pb-Acetatlösung (10 mg Pb/ml)

Bi $(NO_3)_3$ - Lösung (10 mg Bi/ml)

TlNO₃- Lösung (10 mg Tl/ml)

H₂O₂ (30%ig)

2 Weithals-Erlenmeyerkolben 200 ml

2 Trichter 7 cm \emptyset

2 Schütteltrichter 50 ml

2 Faltenfilter 11 cm \emptyset

2 Bechergläser 50 ml

Stoppuhr

halblog. Papier 3 Pot.

Flüssigkeitszählrohr

Ausführung:

1. Das aus der Kuh entnommene Pt-Blech mit dem aktiven Niederschlag wird ca. 5 min lang in 5 ml HCl (8n) gelegt, wodurch das Pb-212 (211) mit seinen Folgeprodukten abgelöst wird. Zu dieser Lösung gibt man je 1 ml Pb-Acetat-Lösung, Bi $(\text{NO}_3)_3$ - Lösung und TlNO₃-Lösung. Man versetzt mit einigen Tropfen H₂O₂ (30%ig) und erhitzt zum Sieden, wobei sich evtl. vorher gebildetes TlCl durch die Oxydation zu Tl³⁺ wieder löst.
2. Die Lösung wird nach dem Abkühlen in einen Schütteltrichter überführt und mit dem gleichen Volumen Hexon versetzt. Es wird ca. 1/2 min geschüttelt, nach Beendigung die Stoppuhr gestartet und die beiden Phasen über ein mit Wasser befeuchtetes Faltenfilter getrennt. Die organische Phase, die das Tl enthält, wird dabei von dem feuchten Filter zurückgehalten. (Siehe auch Seite 35).
3. Nach der Trennung der beiden Phasen wird die organische Phase in den zweiten Schütteltrichter gegossen, der bereits 5 ml HCl (8n) und je 3-4 Tropfen Pb- und Bi-Rückhalteträger zum Waschen enthält. Man schüttelt nochmals ca. 30 sec und trennt die beiden Phasen wieder über ein feuchtes Faltenfilter.
4. Die organische Phase wird nach der Trennung in ein Flüssigkeitszählrohr gefüllt und gemessen.

Messung und Auswertung siehe Seite 28.

Literatur:

A. A. Noyes, W. C. Bray, E. B. Spear, J. Am. Chem. Soc. 30, 516, 559 (1908)

d) Trennung des Tl-208 von Bi-212 durch Anionenaustauscher

Versuchsbeschreibung:

Aus einer Lösung von Pb-212 und seinen Folgeprodukten wird das Bi-208 nach Zugabe von Wismutträger mit Natronlauge gefällt, während das Pb-212 durch Komplexbildung mit Äthylendiamintetraessigsäure in Lösung gehalten wird. Der Wismuthydroxydniederschlag wird in Salzsäure (0,5 n) gelöst und die erhaltene Lösung auf eine mit Cl^- beladene stark basische Anionenaustauschersäule gegeben. Durch Eluieren mit Salzsäure (0,5 n) wird das Thallium von Wismut getrennt und das Kvat in einem Flüssigkeitszählrohr aufgefangen.

Dieser Versuch kann nur mit den Folgeprodukten der ThB-Kuh durchgeführt werden, da das Bi-211 der Actiniumreihe eine für diesen Versuch zu kurze Halbwertszeit besitzt.

Materialien:

Mit Pb-212 beladenes t -Blech aus der ThB-Kuh
stark basischer Anionenaustauscher (Dowex 1) mit Cl^- beladen
Austauschersäule mit Hahn (Länge ca. 150 mm, \varnothing 10 mm, Füllhöhe 100 mm)
 HNO_3 (2n) siehe Abb. 3
 HCl (0,5 n)
 NaOH (10%ig)
 NaOH (1%ig)
Pb-Acetatlösung (10 mg Pb/ml)
 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung (10 mg Bi/ml)
EDTA (Komplexon III)-Lösung (2%ig)
Phenolphthaleinlösung
Hahn'sche Nutsche 4 cm \varnothing
Membranfilter 4 cm \varnothing
Saugflasche
3 Bechergläser 50 ml
2 Meßzylinder 10 ml
Trichter 5 cm \varnothing
Stoppuhr
halblog. Papier 3 Pot.
Flüssigkeitszählrohr

Ausführung:

1. Das der ThB-Kuh entnommene Pt-Blech wird zum Ablösen des Pb-212 und seiner Folgeprodukte ca. 5 min lang in 5 ml HNO_3 (2n) gelegt. Danach werden zu der erhaltenen Lösung 10 Tropfen Pb-Acetatlösung, 5 Tropfen $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung und 5 ml EDTA-Lösung sowie einige Tropfen Phenolphthaleinlösung gegeben.
2. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und das Wismut durch Zutropfen von NaOH (10%ig) bis zur schwachen Phenolphthaleinrotfärbung ausgefällt. Das Blei bleibt dabei durch Komplexbildung in Lösung. Der erhaltene Niederschlag wird über ein Membranfilter abgesaugt und mit NaOH (1%ig), der etwas Komplexonlösung zugesetzt wurde, gewaschen.
3. Der $\text{Bi}(\text{OH})_3$ -Niederschlag wird in 5 ml HCl (0,5 n) gelöst und die Lösung auf die mit Cl^- beladene Austauschersäule gegeben. Nach etwa 10 min hat sich wieder genügend Tl-208 nachgebildet und man eluiert mit HCl (0,5n). Das Eluat wird im Flüssigkeitszählrohr aufgefangen und zur Messung gebracht. Beim Öffnen des Rohrs wird die Stoppuhr gestartet.

Hinweis:

Es ist wichtig, daß die Fällung von $\text{Bi}(\text{OH})_3$ in heißer Lösung vorgenommen wird, da das Wismut sonst nur schlecht ausfällt. Sollte trotzdem kein Niederschlag entstehen, so fügt man 1 mg Ca^{2+} Ionen zu.

Messung und Auswertung siehe Seite

Literatur:

- F. Nelson and K. A. Kraus, J. Am. Chem. Soc. 76, 5916 (1954)
F. W. Lima, A. Abrao, Analyt. Chem. 32, 492 (1960)
K. Glen u. a. , Zeitschr. anorg. allg. Chem. 290, 270 (1957)

e) Abtrennung des Bi-211 von Pb-211 durch elektrochemischen Austausch

Versuchsbeschreibung:

In eine salpetersaure Lösung von Pb-211 und seinen Folgeprodukten, das durch Elektrodeposition in einer "Ac-Kuh" erhalten wurde, wird ein Nickelblech eingelegt, auf dem sich das elektrochemisch edlere Wismut (Bi-211) abscheidet. Durch Messung des Aktivitätsabfalls im α -Detektor erhält man die Abfallskurve des Bi-211. Falls sich das Nickelblech nicht länger als eine halbe Minute in der Lösung befand, erhält man dagegen bei der Messung im β -Detektor einen Aktivitätsanstieg. Dieser Anstieg ist durch die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Bi-211 und Tl-207 bedingt.

Materialien:

Pt-Blech mit aktivem Niederschlag von Pb-211 und seinen Folgeprodukten aus der "Ac-Kuh"

HNO₃ (14n)

HNO₃ (2n)

Pb-Acetat-Lösung (10 mg Pb/ml)

2 Nickelbleche ca. 1 x 1 cm

Becherglas 20 ml

Pinzette

Stoppuhr

halblog. Papier 3 Pot.

β - und α -Detektor

Ausführung:

1. Die beiden Nickelbleche werden durch kurzes Eintauchen in HNO₃ (14n) angeätzt.
2. Der auf dem Pt-Blech befindliche aktive Niederschlag wird mit 2 ml HNO₃ (2n) abgelöst und in diese Lösung 1 ml Pb-Acetat-Lösung als Rückhalteträger gegeben.
3. Man erwärmt die Lösung auf etwa 70° C und taucht das Ni-Blech

ca. 15-20 sec lang ein. Beim Herausnehmen wird die Stoppuhr gestartet, das Blech mit Wasser abgespült, mit Zellstoff abgetupft und sofort im α - bzw. β -Detektor gemessen.

Hinweis:

Sollen die Messungen im α - und β -Detektor gleichzeitig ausgeführt werden, so legt man zwei Ni-Bleche in die Lösung. Werden die Versuche nacheinander ausgeführt, so ist zu beachten, daß die Aktivität der Mutter (Pb-211) mit einer Halbwertszeit von 36 min abnimmt.

Messung und Auswertung:

1. Messung der Abfallskurven des Tl-208 (Tl-207) und des Bi-211

Zu Beginn der Messung wird jeweils 1 min lang mit einem Intervall von 1 min gemessen. Nach etwa 10 min genügt eine Messung pro Halbwertszeit. Der Untergrund wird nach 40 min während eines längeren Zeitraums bestimmt.

Nach Abzug der Nullrate werden die Meßwerte auf halblog. Papier aufgetragen, der Untergrund von der erhaltenen komplexen Kurve abgezogen und die Halbwertszeit und der Trennfaktor abgelesen.

2. Messung der Tl-207-Anstiegskurve im β -Detektor.

Um zu vermeiden, daß bei der Messung der Anstiegskurve noch ein Teil der α -Strahlung des Bi-211 mitgemessen wird, deckt man das Ni-Blech mit einer dünnen Al-Folie (etwa 5-10 mg Al/cm²) ab.

Zu Beginn der Messung wird bei laufendem Zählgerät und laufender Stoppuhr alle 15 sec abgelesen, nach 5 min jede Minute. Nach 10 min genügt eine Messung pro Halbwertszeit.

Nach Abzug der Nullrate und Auftragen der gemessenen Aktivitätsrate auf halblog. Papier erhält man nach der Kurvenanalyse aus dem geradlinigen Teil der Abfallskurve die Halbwertszeit des Tl-207.

Literatur:

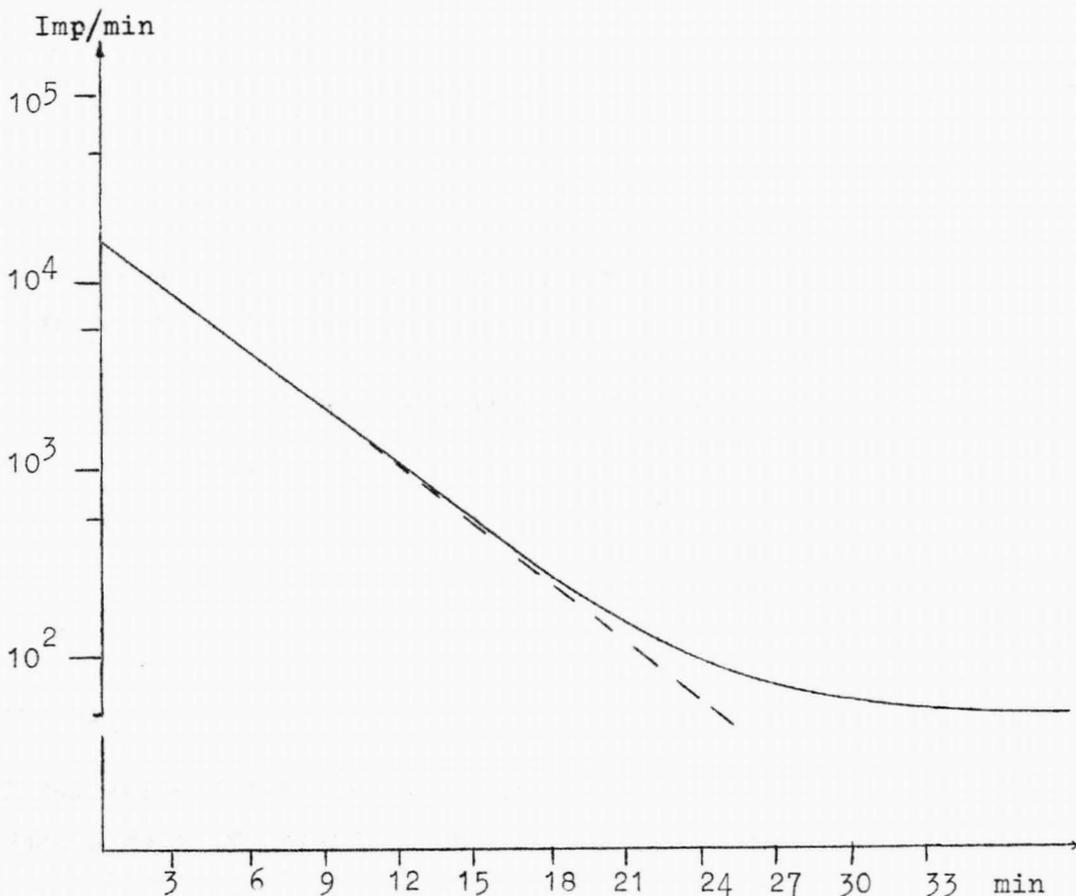
- F. Soddy, Die Chemie der Radioelemente, Verlag J. Ambrosius Barth, Leipzig 1912, S. 153
G. v. Hevesy u. F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität, Verlag J. A. Barth, Leipzig 1923, S. 101, 149
F. v. Lerch, Ann. D. Physik (4) 12, 745 (1903)
Wiener Berichte 114, 553 (1905)

Ergebnisse:

Abfallskurven und Halbwertszeiten von Tl-207 (Tl-208), Trennfaktoren der verschiedenen Tl-Trennungen

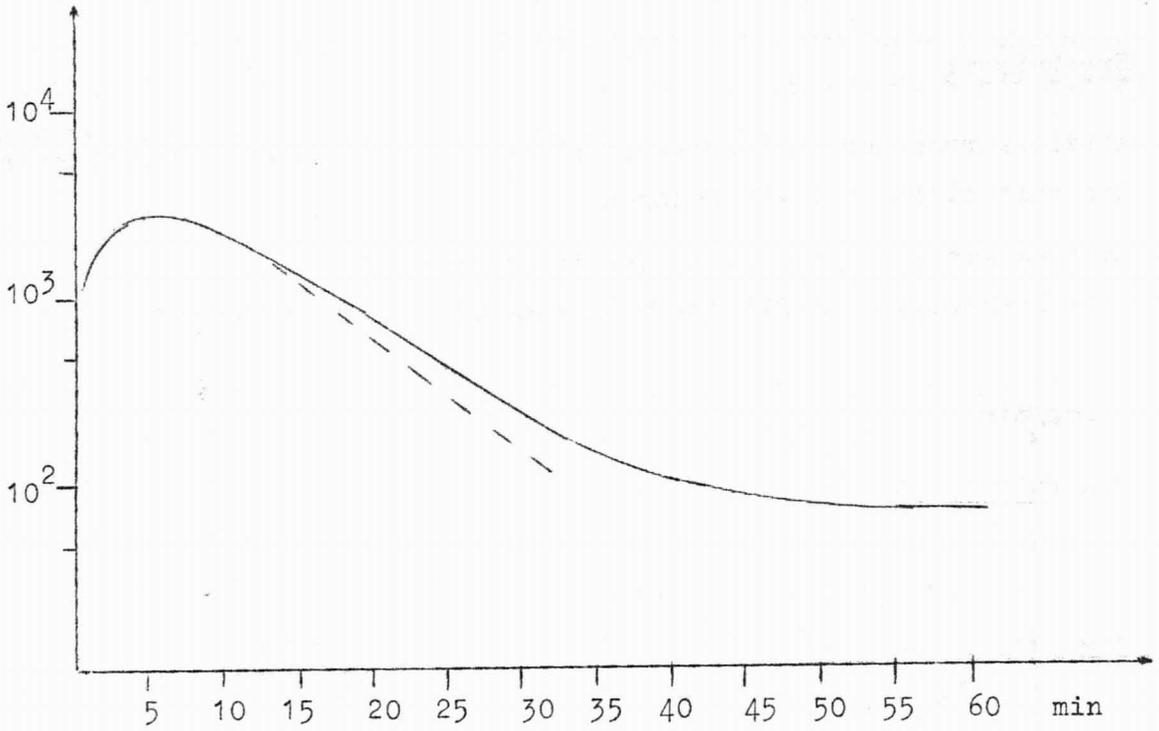
Anstiegskurve des Tl-207 im abgetrennten Bi-211

Abfallskurve des Bi-211 durch Messung mit dem α -Detektor



Abfallskurve des Tl-208

Imp/min



Anstiegskurve des Tl-207 in abgetrenntem Bi-211

4) Abtrennung Pa-234^m(UX₂) von Uran und Th-234 (UX₁)

Aufgabenstellung:

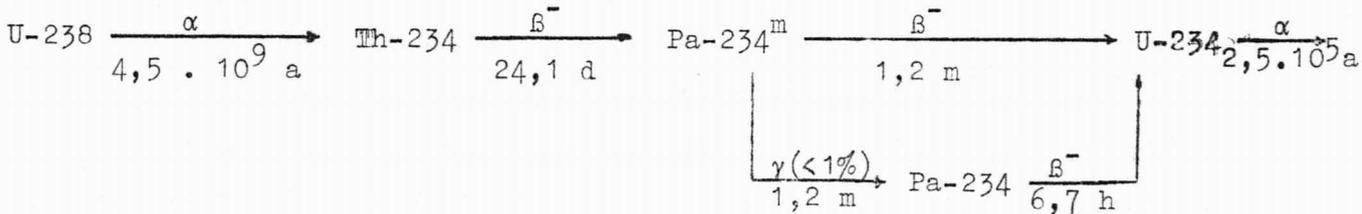
Abtrennung eines kurzlebigen Tochternuklids durch Fällung, Extraktion oder Ionenaustauscher; Messung und Analyse seiner Abfallskurve, Bestimmung der Halbwertszeit und des Trennfaktors.

- a) Fällung mit nichtisotopem Träger. Einfluß der An- bzw. Abwesenheit von Rückhalteträger auf den Trennfaktor (Th/Pa).
- b) Extraktion von trägerfreiem Pa-234^m
- c) Trennung durch Kationenaustauscher ohne Trägerzugabe

Mit den beiden letzten Verfahren ist ein besonders guter Trennfaktor zu erreichen.

Einführung:

U-238 zerfällt unter α -Emission in Th-234 (UX₁), das durch β -Zerfall in Pa-234^m (UX₂) übergeht. **Ca. 99%** des Pa-234^m zerfallen direkt durch β -Zerfall in U-234 (U_{II}), während $<1\%$ (die Angaben in der Literatur schwanken zwischen 0,63% und 0,15%) über den Grundzustand des Pa-234 in U-234 übergehen. Die mitabgetrennte Aktivität des Pa-234 ist deshalb sehr gering.



Hinweis:

Bei dem verwendeten Uran ist darauf zu achten, daß in den letzten 4 Wochen keine Thoriumtrennung vorgenommen worden ist.

Vorsichtsmaßnahmen

Strahlenschutzmaßnahmen sind nicht erforderlich. Wegen der langen Halbwertszeit des Urans besteht jedoch Kontaminationsgefahr. Die Versuche sollten deshalb in einer Schale als Unterlage ausgeführt werden.

a) Trennung durch Fällung mit nichtisotopem Träger

Versuchsbeschreibung:

Aus zwei phosphationenhaltigen, salzsauren Uranylnitratlösungen, von denen eine Thoriumnitrat als Rückhalteträger für Th-234 enthält, wird durch Zugabe einer Zirkonoxychloridlösung Zirkonphosphat gefällt. Durch zeitliche Verfolgung des Abklingens der β -Aktivität und anschließende Kurvenanalyse wird die Halbwertszeit von Pa-234^m abgelesen und der Trennfaktor der Pa-234^m/Th-234-Trennung mit und ohne Rückhalteträger bestimmt.

Hinweis:

Die Abtrennung des Pa-234^m kann aus der gleichen Lösung nach einigen Minuten wiederholt werden, da Pa-234^m sich wegen seiner kurzen Halbwertszeit rasch nachbildet; nach 5 min sind bereits wieder über 95% der Gleichgewichtsaktivität vorhanden. Die zweite Abtrennung liefert meist einen besseren Trennfaktor, da evtl. vorhandene Radiokolloide mit der ersten Fällung entfernt werden.

Materialien:

10 ml Uranalynitratlösung (enthält pro ml 15 mg Uran, 4 mg Thorium, 15 mg Na₂HPO₄ und ist 4 n salzsauer).

10 ml Uranalynitratlösung (wie oben, jedoch ohne Th (NO₃)₄)

ZrOCl₂ (4 mg Zr/ml in 1 n HCl)

HCl (2n)

Hahn'sche Nutsche 4 cm ϕ mit Saugflasche

2 Bechergläser 50 ml

Glasstab

Membranfilter 4 cm ϕ

Klebecellophan

Schieber

Stoppuhr

halblog. Papier 3 Pot.

β -Detektor

Vorbereitung:

Da die Halbwertszeit des Pa-234^m nur 1 min beträgt, muß der Versuch vor der Ausführung der Trennung sorgfältig vorbereitet werden. Es soll spätestens 1 min nach Abtrennung mit der Messung begonnen werden.

1. Nutsche mit Filter auf die Saugflasche montieren
2. Klebecellophanstreifen vorbereiten und Schieber bereitlegen
3. Stoppuhr am Arbeitsplatz bereithalten
4. Das Meßgerät muß zählbereit sein (Zählformular und Bleistift)
5. Etwa 10 ml HCl (2 n) zum Nachwaschen erhitzen

Ausführung:

1. Zu der siedenden thoriumhaltigen Uranlösung gibt man 2-3 Tropfen ZrOCl₂-Lösung und filtriert den kaum sichtbaren Niederschlag durch ein Membranfilter ab. Ist die Hälfte der Lösung durch das Filter gelaufen, wird die Stoppuhr in Gang gesetzt (mittlere Filtrationszeit gleich Trennzeit).
2. Der Niederschlag wird anschließend 2-3 mal mit je 2-3 ml heißer HCl (2n) gewaschen, wobei beim letzten Waschen der Ring abgenommen wird. Das Filter wird sofort feucht mit Klebecellophan auf den Schieber aufgeklebt und gemessen.

3. Aus der zweiten Uranlösung, die kein Th als Rückhalteträger für Th-234 enthält, wird auf die gleiche Weise das Pa-234^m abgetrennt und gemessen.

Sollte ein Versuch mißlingen, so kann er nach 10 min aus dem jeweiligen Filtrat wiederholt werden.

Messung und Auswertung siehe Seite 38.

Literatur:

A. v. Grosse, Naturwiss. 15, 766 (1927)
Berichte 61, 233 (1928)

Zu den Zerfallsschemen:

H. Schneider, F. W. De Lange and J. W. L. De Williers,
Nuovo Cimento, 14, 11, 681 (1959)

O. Hahn, Ber. 54 I, 1131 (1921)

N. Feather and E. Bretscher, Proc. Roy. Soc. (London), 165 A, 530 (1938)

W. L. Zijp, S. J. Tom and G. J. Sizoo, Physica 20, 727 (1954)

I. H. Forest, S. J. Lyle, G. R. Martin and J. J. Maulden,
J. Inorg. Chem. 15, 210 (1960)

b) Trennung durch Extraktion durch trägerfreien Pa-234^m
=====

Versuchsbeschreibung:

Die Extraktion des Protactinium-Chlorokomplexes mit Butylacetat ist aus konzentrierter Salzsäure mit einem guten Trennfaktor möglich, und ist sehr spezifisch für das Protactinium.

Zur Trennung wird eine f n salzsaure Uransalzlösung mit dem gleichen Volumen Butylacetat kurze Zeit geschüttelt. Die wässrige Phase wird verworfen, die organische Phase durch Schütteln mit 8 n HCl gewaschen und anschließend im Flüssigkeitszählrohr gemessen.

Die Trennung der beiden Phasen gelingt am schnellsten durch Filtration über ein mit Wasser angefeuchtetes Faltenfilter, wobei die organische Phase zurückgehalten wird und nur die wässrige Phase durchläuft.

Materialien: _

UO₂ (NO₃)₂- Lösung (250 mg U/ml in 8 n HCl)
HCl (8n)

n-Butylacetat

2 Schütteltrichter 50 ml

2 Weithalserlenmeyer 200ml

2 Trichter 7 cm ϕ

Faltenfilter 11 cm ϕ

Meßzylinder 10 ml

Stoppuhr

halblog. Papier 4 Pot.

Flüssigkeitszählrohr

Ausführung: _

1. Vor Beginn der Abtrennung feuchtet man die Faltenfilter mit Wasser an und füllt in den zweiten Schütteltrichter ca. 5 ml HCl (8n).
2. 5 ml der Uranlösung werden ca. 1/4 min mit dem gleichen Volumen Butylacetat geschüttelt und das Ende des Schüttelns als Trennzeit genommen.
3. Die beiden Phasen werden über ein mit Wasser befeuchtetes Faltenfilter getrennt.
4. Nach vollständigem Ablauf der wässrigen Phase wird das Faltenfilter aus dem Trichter herausgenommen und am oberen Ende so zusammengehalten, daß die organische Phase aus einer Falte in den zweiten Schütteltrichter gegossen werden kann.
5. Man schüttelt erneut kurze Zeit und trennt die beiden Phasen über das zweite Faltenfilter.

6. Die organische Phase wird in das Flüssigkeitszählrohr gegossen und sofort gemessen.

Hinweis:

Soll der Versuch aus der wässrigen, uranhaltigen Phase noch einmal wiederholt werden, so gibt man vor der Extraktion noch 1 ml HCl (12n) zu.

Messung und Auswertung des Versuchs siehe Seite 39.

Literatur:

A. G. Maddock, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 94 (1958)

J. Fleggenheimer, PhD-Arbeit, Cambridge/England (1959)

c) Trennung durch Kationenaustauscher
=====

Versuchsbeschreibung:

Auf einen mit Na^+ beladenen Kationenaustauscher (Amberlite IR 120 oder Dowex 50) wird eine Uranyl-nitratlösung, in der sich Uran im Gleichgewicht mit Th-234 und somit auch mit Pa-234^m befindet, aufgegeben. Anschließend wird das Uran mit Salzsäure (2n) ausgewaschen, während das Thorium unter diesen Bedingungen am Austauscher gebunden bleibt; Pa-234^m wird durch Eluieren mit einer auf p_H 2,5 eingestellten Zitratlösung von Th-234 getrennt und das Eluat im Flüssigkeitszählrohr gemessen.

Materialien:

$\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2$ - Lösung (250 mg U/ml)

stark saurer Kationenaustauscher (Dowex 50, Amberlite IR 120) mit Na^+ beladen
Austauschersäule (ca. 10 mm ϕ , Länge ca. 150 mm) mit G O- Fritte, NS 10
und Hahn (Bohrung 2-3 mm ϕ) siehe Abb. 3

Trichter mit NS 10 (oberer ϕ ca. 60 mm)

HCl (2n)

Zitronensäurelösung (5%ig, mit NH_4OH auf p_H 2,5 eingestellt, enthält zur Konservierung 0,1 mg Salicylsäure⁴ pro ml)

$\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6]$ - Lösung (2,5 g $\text{K}_4 [\text{Fe} (\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ und 1 ml HCl 1n /100 ml)

Natriumacetat fest

Meßzylinder 25 ml

Becherglas 250 ml
Meßpipette 5 ml
Stoppuhr
halblog. Papier 3 Pot.
Flüssigkeitszählrohr

Ausführung: -

1. Die Austauschersäule wird ca. 80 mm hoch mit dem Na^+ - beladenen Austauscherharz gefüllt und anschließend 4 ml Uranyl-nitratlösung (entsprechend 1 g U) bei einer Tropfgeschwindigkeit von ca. 3-4 ml/min auf die Säule gegeben. Danach wird das Uran mit HCl (2n) ausgewaschen, wozu etwa 150 ml HCl erforderlich sind.
2. Um festzustellen, ob alles Uran aus der Säule entfernt worden ist, werden etwa 3 ml des Eluats mit Na-Acetat auf pH 3-4 abgestumpft und 5 Tropfen $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ - Lösung zugetropft. Bei Anwesenheit von Uran entsteht ein Niederschlag bzw. eine braunrote Färbung. Ist das Uran vollständig ausgewaschen, wird nochmals mit 15 ml Wasser nachgespült.
3. Das Pa-234^{m} wird aus der mit Th-234 beladenen Säule mit 15 ml Zitratlösung eluiert. Um das Flüssigkeitszählrohr möglichst rasch zu füllen, wird der Hahn der Säule völlig geöffnet. Gleichzeitig wird die Stoppuhr gestartet. Das gefüllte Flüssigkeitszählrohr wird sofort gemessen.

Hinweis: -

Die Pa-234-Abtrennung kann nach wenigen Minuten wiederholt werden. Es ist zweckmäßig, erst die zweite Trennung auszuwerten, da bei der ersten Trennung die Säule noch nicht vollständig mit Zitratlösung durchmischt ist.

Th-234 kann mit Oxalsäure (0,5 n) eluiert werden.

Messung und Auswertung der Versuche a - c

Das Zählwerk oder das Ratemeter wird 5 min lang alle 30 sec abgelesen ohne die Uhr oder das Zählwerk zu stoppen. Nach 6;8 und 10 min wird nochmals eine weitere Messung durchgeführt mit einer Meßzeit von 1 min. Nach ca.15 min wird der Untergrund 3 - 5 min lang gemessen.

Nach Abzug der Nullrate werden die Meßwerte auf halblog. Papier aufgetragen. Nach Durchführung der Kurvenanalyse wird die Halbwertszeit abgelesen und der Trennfaktor der jeweiligen Trennung bestimmt.

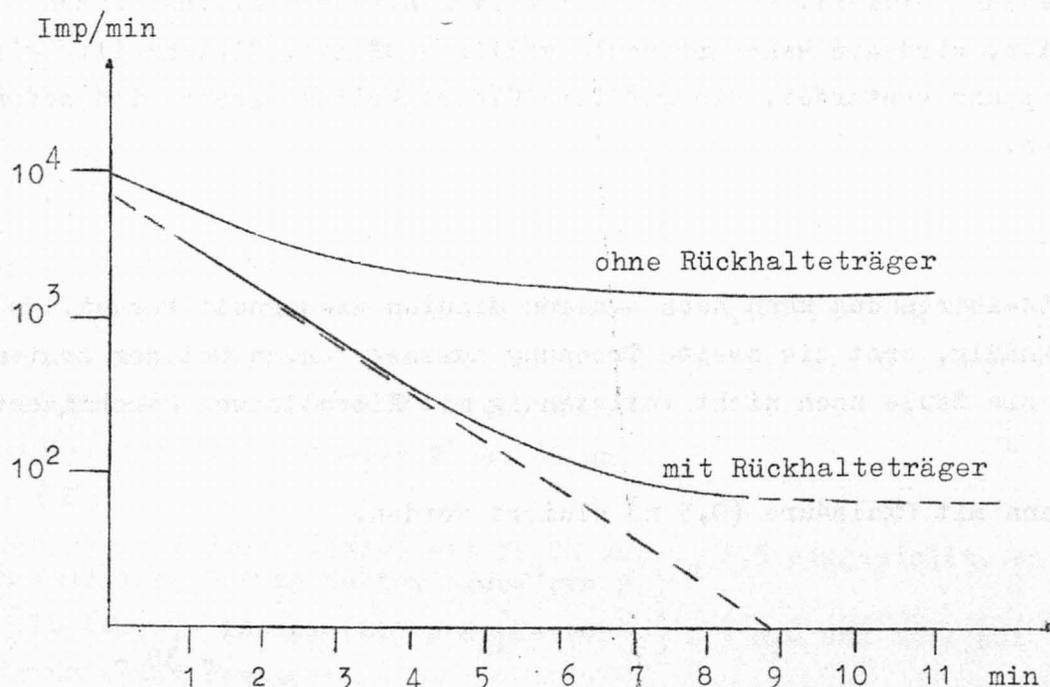
Literatur:

D. Dyrssen, Svensk Kemisk Tidskrift Nr. 7, 153 (1950)

F. Barendregt et S. Tom, Physica 17, 817 (1951)

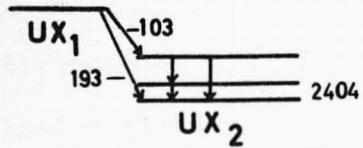
Ergebnisse:

Halbwertszeit des Pa-234^m aus drei verschiedenen Trennverfahren, Trennfaktoren der Pa-234^m/Th-234-Trennung durch Fällung, Extraktion und Ionenaustausch

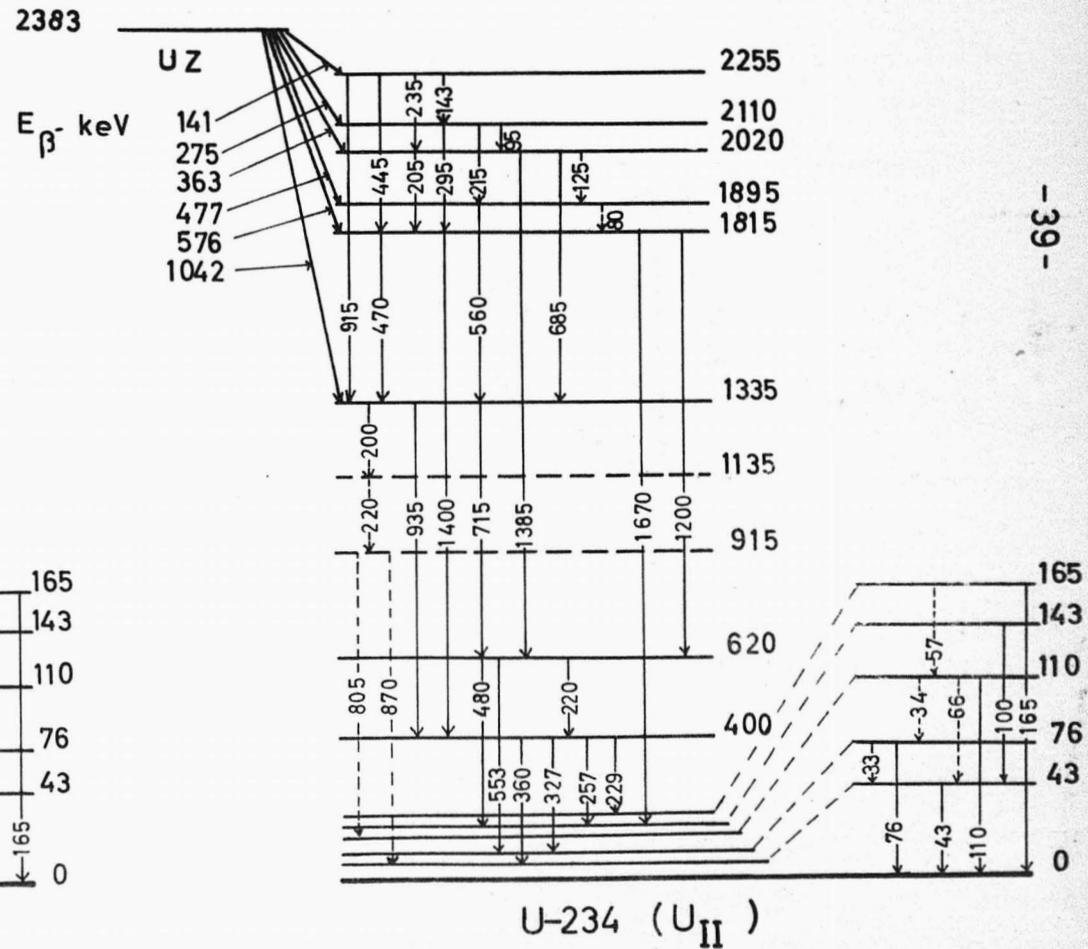
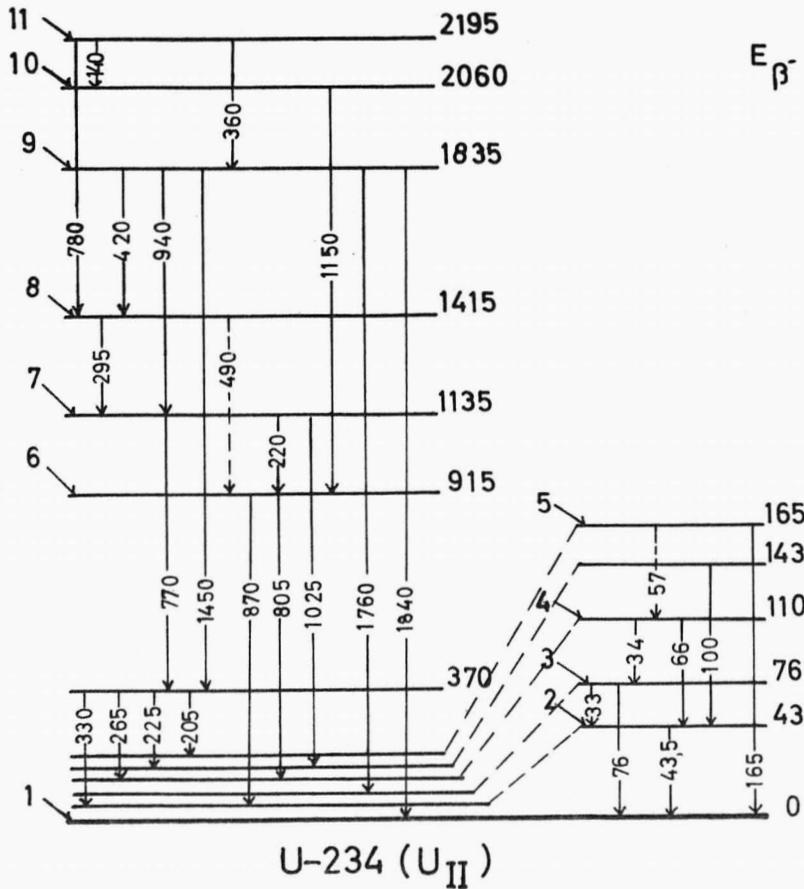


Abfallskurve des Pa-234^m

Zerfallsschemen von Pa-234^m und Pa-234



Nr	E_{β^-} keV	%
1	2405	6,9
2	2356	6,9
3	2328	6,5
4	2290	6,1
5	2234	6,1
6	1535	6,1
7	1277	6,0
8	982	5,3
9	576	5,1
10	352	4,4
11	228	3,6
12	150?	—



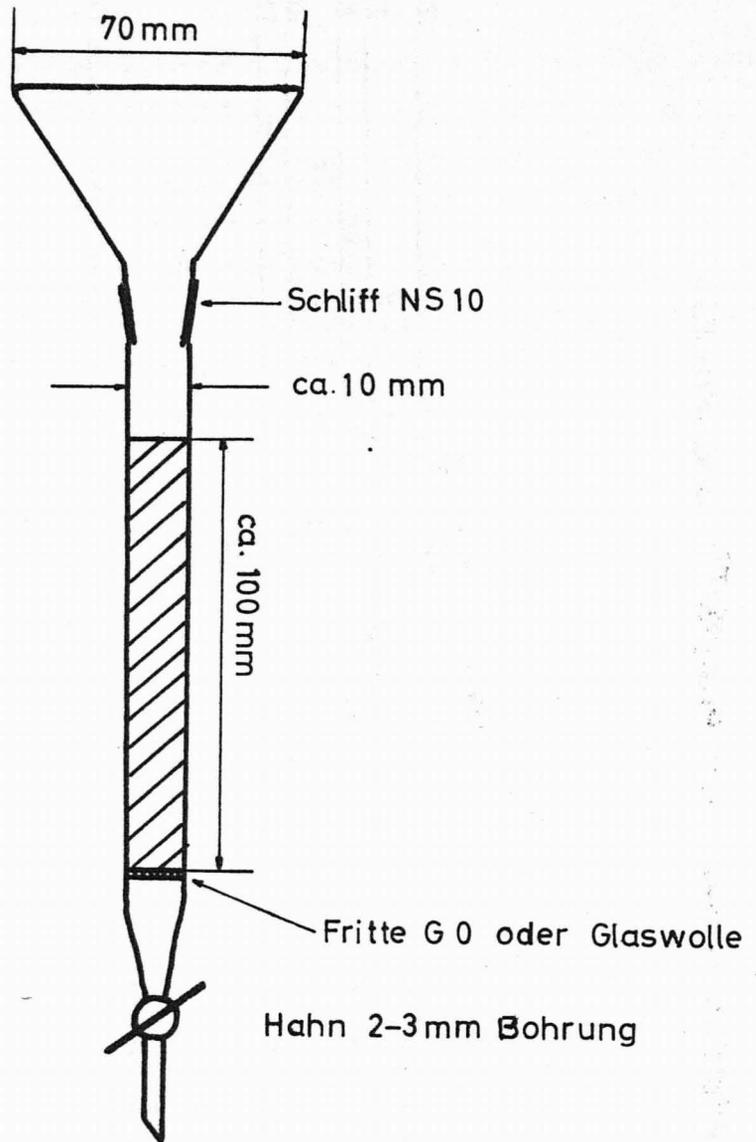


Abb. 3

Tabellarische Zusammenstellung der beschriebenen Versuche

Zu trennende Nuklide	T 1/2	Methode	Detektor
Ru-106/Rh-106	30 s	Fällung mit $\text{Na}_3(\text{Co}(\text{NO}_2)_6)$	Geiger-Müller-Zähler
Cs-137/Ba-137 ^m	2,6 m	a) Fällung mit BaSO_4 b) Fällung mit $\text{Na}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$	γ -Szintillationszähler
Pb-212-Bi-212/Tl-208	3,1 m	Fällung mit $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und anschließender Fllg. mit KJ o. K_2CrO_4	Geiger-Müller-Zähler
Pb-211-Bi-211/Tl-207	4,8 m		"
<u>Trennung durch Ionenaustausch</u>			
U-238-Th-234/Pa-234 ^m	1,2 m	Elution mit Zitratlsg. p_H 2,5	Geiger-Müller-Flüssigkeitsz.
Cs-137/Ba-137 ^m	2,6 m	Elution mit EDTA-Lsg. p_H 11	"
Bi-212/Tl-208	3,6 m	Elution mit 0,5 n HCl	"
<u>Trennung durch Extraktion</u>			
U-238-Th-234/Pa-234 ^m	1,2 m	Extraktion mit Butylacetat	Geiger-Müller-Flüssigkeitsz.
Pb-212-Bi-212/Tl-208	3,6 m	" " Hexon	"
Pb-211-Bi-211/Tl-207	3,8 m	" " "	"
<u>Elektrochemischer Austausch</u>			
Pb-212/Bi-212	60 m	Abscheidung auf Nickelblech	Geiger-Müller-Zähler
Pb-211/Bi-211	2,15 m	" " "	α -Zähler, GM-Zähler für Anstiegskurve Tl-207
<u>Trennung durch α-Rückstoß</u>			
Pb-212-Bi-212/Tl-208	3,1 m	Abscheidung auf einer glatten Unterlage	Geiger-Müller-Zähler
Pb-211-Bi-211/Tl-207	4,8 m	"	"