

Abhandlungen

Nuklidgeneratoren I: Die Thoriumkuh im Experiment

Von ROBERT SCHWANKNER

Mit 8 Abbildungen und 2 Tabellen

Die von Rutherford 1899 beschriebene Thoriumkuh stellt das erste Beispiel eines Nuklidgenerators dar. Die elektrostatische Separierungsmethode wird zur Gewinnung von ^{212}Pb Blei angewendet und dieses als Tracer zur Verifizierung des Hahnschen Fällungssatzes eingesetzt. Es kommen zwischen 62,28 und 88,28% der Freigrenze an natürlichem Thoriumdioxid zur Anwendung. Eine systematische Abhandlung der beschriebenen Experimente gestattet die schrittweise Aufklärung der Thoriumzerfallsreihe.

1. Einleitung

ERNEST RUTHERFORD beschrieb 1899 [1], in der Zeit seines Wirkens an der McGill University, Montreal, eingehend das Phänomen der »induzierten« Aktivität in der unmittelbaren Umgebung von Thoriumverbindungen.

Mit einer Reihe von trickreichen Experimenten förderte er die Natur dieser Erscheinung zutage, für die er die kontinuierliche Abgabe eines kurzlebigen radioaktiven Gases – einer Emanation – verantwortlich machte, die sich in der Nachbarschaft eines Thoriumpräparats »wie Tau niederschlägt« und so für deren scheinbare Aktivierung sorgt.

Heute wissen wir, daß es sich dabei um ^{220}Rn Radon ($T_{1/2} = 55,6\text{s}$) handelt (s. Abb. 1, 2), das als eine unter vielen Komponenten zur natürlichen Strahlenbelastung beiträgt [2].

Mit der in Abbildung 3 wiedergegebenen Anordnung gelang es RUTHERFORD, nicht nur den gasförmigen Charakter der Emanation und damit den Kontaminationsprozeß zu bestätigen, er fand damit auch deren Eigenschaft, sich im elektrostatischen Feld kathodisch niederzuschlagen.

Bei geeigneter Wahl der Strömungsgeschwindigkeit des durch die Apparatur gedrückten Luftstroms und einer angelegten Spannung von $\sim 300\text{V}$ Gleichstrom verzeichnete er eine unterschiedliche »Aktivierung« der Kondensatorplatten A bis D (vgl. Abb. 3). RUTHERFORD bemerkt abschließend:

“... We may conclude from this experiment that the radioactivity is, in some way, due to the ‘emanation’ or to something that accompanies it, but is not caused by the direct action of a radiation from thorium oxide.”

Weitere Untersuchung der emanationsinduzierten Radioaktivität zeigte, daß eines der Folgeprodukte mit MNU XXXV, 7

einer Halbwertszeit von etwa 11 h abklang (^{212}Pb) Blei, $T_{1/2} = 10,6\text{h}$; vgl. Abb. 1).

Es war von Interesse, eine Apparatur zur Gewinnung dieses kurzlebigen Strahlers zu konstruieren; dies war die Begründung der elektrostatischen Nukliddeposition.

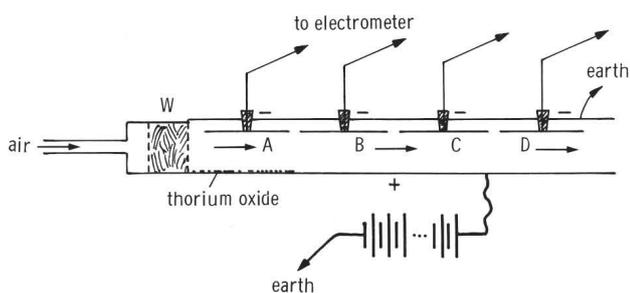
Eine derartige Vorrichtung trägt den Namen Thoriumkuh, da man von ihr ständig ^{212}Pb Blei abmelken kann und so ohne großen Aufwand in die Lage versetzt wird, Ausgangsmaterial für eine Reihe radiochemischer Untersuchungen zu erhalten. Das Kontaminationsrisiko spielt aufgrund der minimalen Mengen der abgetrennten Substanz und ihrer relativ kurzen Halbwertszeit nur eine untergeordnete Rolle, was ^{212}Pb Blei als einen idealen »Praktikumsstrahler« ausweist.

2. Elektrostatische Nukliddeposition

In der Radiochemie hat man es oft mit Ultramikromengen aktiver Körper zu tun, für deren Separierung eine Reihe von Spezialmethoden ausgearbeitet wurden; hierzu zählt die elektrostatische Nukliddeposition.

Bei diesem Trennverfahren nutzt man den Rückstoß aus, den ein Atom (in unserem speziellen Fall ein Gasatom) eines radioaktiven Nuklids bei der Emission eines Alphateilchens erleidet. Ein Blick in die $4n$ -Zerfallsreihe zeigt, daß Thoron (Thoriumemanation = ^{220}Rn Radon) kurz hintereinander zwei Alphazerfälle erleidet, der entsprechende Kern zweimal etwa 2% der gesamten Umwandlungsenergie (dies geht aus nichtrelativistischen Abschätzungen der Impuls- und Energiebeträge hervor, die auf das Paar Alphateilchen/Residualkern angewendet werden können [3]) in Form von Rückstoßenergie übertragen erhält. Durch die Beschleunigung kollidiert das Rückstoßatom mit Molekülen der Luft und erleidet Stoßionisation. Es liegt jetzt für kurze Zeit ein »Kation in der Gasphase« vor [4]. In einem elektrischen Saugfeld schlägt es sich auf der Kathode nieder. Es ist also gelungen, ^{212}Pb Blei als Produkt eines 2α -Prozesses vom »Muttermaterial« abzutrennen. Schon nach kurzer Zeit steht das abgeschiedene ^{212}Pb Blei mit seinen Folgeprodukten (Abb. 4, Tab. 1) im Gleichgewicht; diese Teilreihe endet schließlich beim stabilen ^{208}Pb Blei.

Zum experimentellen Beleg obiger Ausführungen lassen sich Nebelkammeraufnahmen heranziehen: In



	Relative current due to emanation	Relative excited radioactivity
Plate A	I	I
Plate B	0.55	0.43
Plate C	0.18	0.16
Plate D	0.072	0.061

Abb. 3. Ernest Rutherfords Untersuchungsapparatur zum Emaniervermögen von Thorium (IV)-oxid (aus [1]).

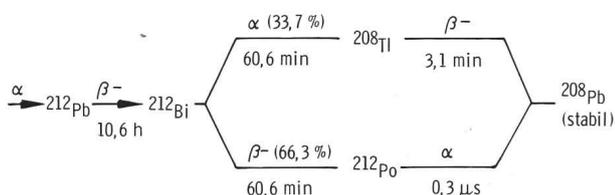


Abb. 4. Ausschnitt aus der Thoriumzerfallsreihe: Folgeprodukte von $[^{212}\text{Pb}]$ Blei.

Ansatz	AgNO ₃ (0,2 mol/l)	KCl (0,2 mol/l)	²¹² Pb in HNO ₃ ml	Impulse/min	Oberflächenladung des Kristalls
A	6(I)	6(III)	2(II)	68	±0
B	10(I)	2(III)	2(II)	75	+
C	2(I)	10(III)	2(II)	687	-
D	10(I)	2(II)	2(III)	45	+
E	2(I)	10(II)	2(III)	423	-

Tab. 1. Reaktionsansätze zur Überschufällung unter Tracerkontrolle. Die in Klammern nachgestellten römischen Ziffern geben die Reihenfolge des Zusammengießens der Lösungen an.

ein Glasröhrchen, das einseitig mit Watte verstopft ist, bringt man 100 mg ThO₂ (MERCK 12373; entspricht 0,88% einer Freigrenze [5]) und verschließt auch die andere Seite mit einem Wattedropf. Am einen Ende befestigt man den Anschluß eines Gummihandgebläses, am anderen einen rd. 20 cm langen Schlauch. Diese Vorrichtung gestattet es, die ständig entstehende Emanation in den empfindlichen Teil der kontinuierlichen Nebelkammer zu drücken.

Abbildung 5a zeigt zunächst eine verwirrende Vielfalt von Spuren. Das Alphafeuerwerk klingt jedoch, bedingt durch die kurze Halbwertszeit von $[^{220}\text{Rn}]$ Radon ($T_{1/2} = 55,6\text{s}$) und die unvermeidliche Gasdiffusion, bald ab (direkte Beobachtung einer Halbwerts-

zeit!) und gestattet so detailliertere Beobachtung. Abbildung 5b zeigt den charakteristischen Spurenverlauf, der durch die unmittelbare Abfolge zweier Alphazerfälle hervorgerufen wird. Der Rückstoß des jeweiligen Kerns nach erfolgter erster Alphaemission fällt bei dieser Auflösung nicht ins Gewicht, da die Rückstoßkerne nur Reichweiten im Bereich von Zehntelmillimetern erreichen [3, 4].

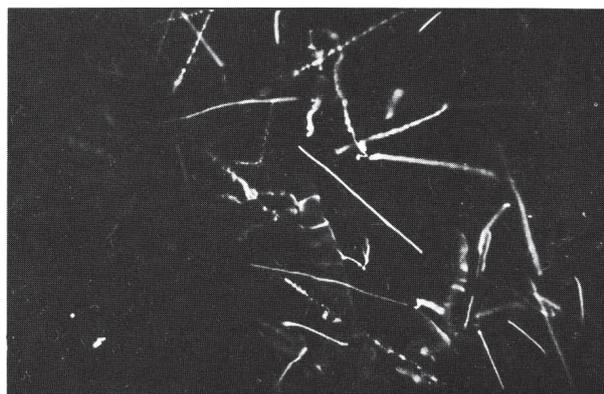


Abb. 5a. Blick in die kontinuierliche Nebelkammer kurz nach Thoroninjektion.

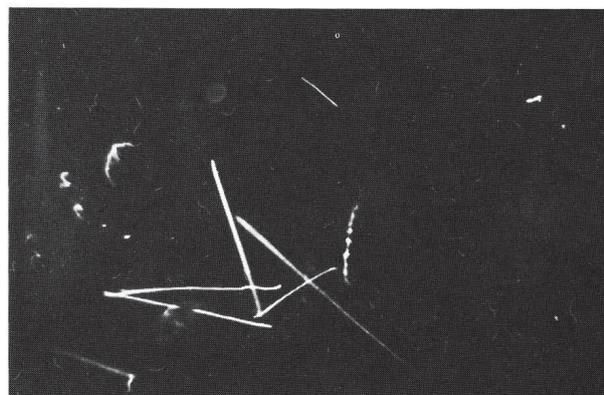


Abb. 5b. Nach 4 Minuten: V-förmige Spurenkonfigurationen, die zweifache, kurz hintereinander erfolgende Alphaemissionen anzeigen.

3. Aufbau einer Thoriumkuh

Abbildung 6 zeigt den schrittweisen Aufbau einer Batterie von Thoriumkühen. Als Gefäße wurden weithalsige Erlenmeyerkolben eingesetzt. Als Anode kommt die gesamte Gefäßinnenwand zur Anwendung, die streifenweise mit Alufolie beklebt wird. Die Kathode besteht aus einem durchbohrten Gummistopfen, in dessen axiale Bohrung ein Bananenstecker eingepaßt wird. Auf diesen kann eine isolierte Krokodilklemme als Elektrodenhalter aufgesteckt werden. Als Kathodenmaterial kommt Platin und Blei in Betracht. Als Hoch-

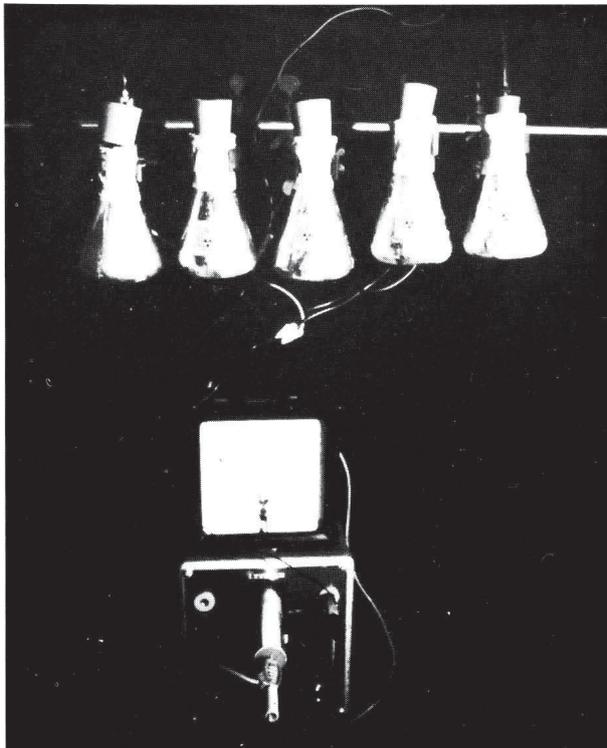
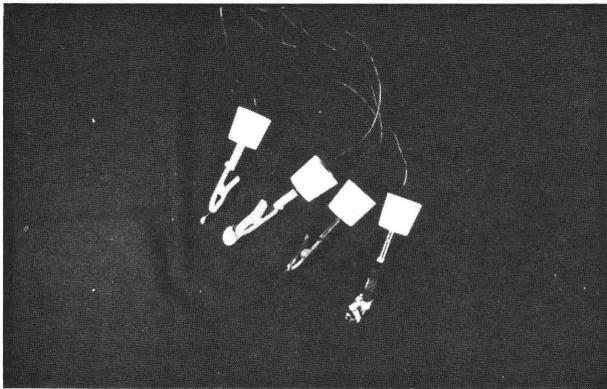
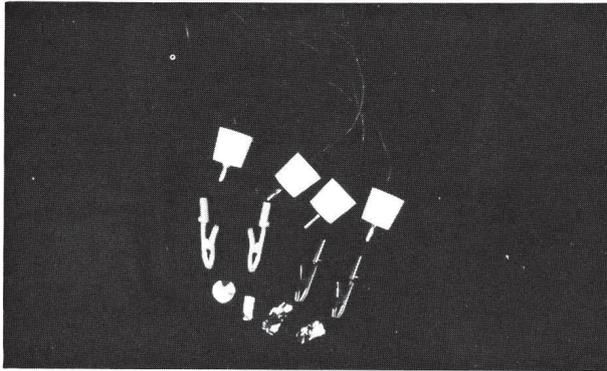


Abb. 6a, b, c. Schrittweiser Aufbau einer Batterie von parallelgeschalteten Thoriumkühen.

spannungsquelle werden handelsübliche Netzgeräte verwendet, wobei ein in Serie geschalteter Schutzwiderstand von $50\text{ M}\Omega$ unerlässlich ist, um Berührungsschutz zu garantieren.

4. Melkverhalten – Gewinnung von trägerfreiem ^{212}Pb Blei

Nach dem Einfüllen von 7 bis 10 g Thorium(IV)-oxid (entspricht 61,4 bis 87,4% der Freigrenze [5]) ist die Apparatur betriebsbereit. Als Elektrodenmaterial eignet sich, wenn es um die Gewinnung von nicht trägerfreiem ^{212}Pb Blei geht, dünnes Bleiblech ($2\text{ cm} \times 3,5\text{ cm}$). Die Expositionsdauer richtet sich nach der individuellen Anordnung und der Vorgeschichte des eingesetzten Thorium (IV)-oxids; zwischen 24 bis 36 h erreicht man 70% des Sättigungswertes. Es hat sich eine Saugspannung von 0,5 bis 0,75 kV bewährt. Eine wesentliche Erhöhung der angelegten Spannung erbringt kaum eine Steigerung der Ausbeute, wirft jedoch Isolationsprobleme auf.

^{212}Pb Blei ist bei der Verwendung einer Geiger-Müller-Zählordnung (etwa LEYBOLD 57545) vor allem durch die Alphaenergien seiner Folgeprodukte, mit denen es im Gleichgewicht steht (s. Abb. 4, Tab. 1) meßtechnisch gut auswertbar. Bei der Abdeckung mit dünner Alufolie (100 mg/cm^2) registriert man die Betaemission von ^{212}Bi Bismut und ^{200}Tl Thallium.

Verfolgt man die Aktivitätsabnahme über eine Woche, subtrahiert den dann verbliebenen Untergrund, der weitgehend auf geringfügige Kontamination der Elektrode mit ThO_2 zurückzuführen ist (Abb. 7), so kann man dem Aktivitäts-Zeit-Diagramm die Halbwertszeit von ^{212}Pb Blei zur Identifikation entnehmen. Verwendet man eine Platinkathode, so besteht die Möglichkeit, trägerfreies ^{212}Pb Blei zu erhalten und experimentell einzusetzen. Eine Anwendungsmöglichkeit von trägerfreiem ^{212}Pb Blei bietet sich bei Traceruntersuchungen frisch gefällter Silberhalogenid-Niederschläge.

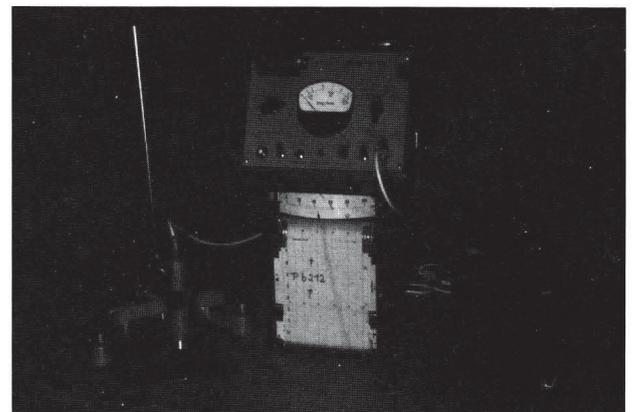


Abb. 7. Automatische Aktivitätsaufzeichnung einer exponierten Blei-Elektrode. Das teilweise sichtbare Diagramm des Fallbügelschreibers deutet das Abklingverhalten an!

5. Anwendung von trägerfreiem $[^{212}\text{Pb}]$ Blei

5.1 Das System AgX

Eine in einer Thoriumkuh obiger Bauart optimal exponierte Elektrode kann eine Aktivität bis $A = 18,5 \cdot 10^3 \text{ Bq}$ ($= 0,5 \mu \text{ Ci}$) $[^{212}\text{Pb}]$ Blei tragen, wie Messungen unter 4π -Geometrie (Absolutbestimmung der Aktivität!) bestätigen. Dies entspricht etwa 10^9 Kernen oder $1,7 \cdot 10^{-15} \text{ mol}$ $[^{212}\text{Pb}]$ Blei. Werden diese, wie im nachfolgenden Experiment beschrieben, in rd. 10 ml Salpetersäure aufgenommen, liegt eine Lösung der Konzentration $1,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol/l}$ an Bleiionen vor. Versucht man, das Blei als Sulfat zu fällen, so stößt man auf beträchtliche Schwierigkeiten, wie folgende Abschätzung zeigt:

$$L(\text{PbSO}_4) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$$

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{1,8 \cdot 10^{-8} \text{ mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}}{1,7 \cdot 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}} = 1,1 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

Es ist deshalb unerlässlich, vor der Fällung der Mikrokomponente einen Träger (carrier) zuzusetzen, damit das Löslichkeitsprodukt (L) überschritten werden kann. Diese Methode der Fällungstrennung hat jedoch geringere Bedeutung als die Trennung durch Adsorption.

Ein Ladungsüberschuß auf der Kristalloberfläche verstärkt die Adsorptionsbereitschaft gegenüber Ionen des anderen Vorzeichens. LOTTERMOSER hatte schon 1905/1906 herausgefunden, daß die Oberfläche von Silberhalogenidniederschlägen das Ladungsvorzeichen des im Überschuß zugesetzten Fällungsions annimmt [6]. Dies bestätigten Versuche von FAJANS und BECKERATH (vgl. auch »Titration nach FAJANS«!), die nachwiesen, daß Thorium-B ($[^{212}\text{Pb}]$ Blei) an mit Halogenidüberschuß

gefälltem Silberhalogenid in starkem Maß adsorbiert wird [7]. Eine Erklärung liefert die Doppelschichttheorie der Kristalloberfläche im Kontakt mit einem Elektrolyten (s. Abb. 8). Die im inneren Teil der bedingt beweglichen Doppelschicht adsorbierten Ionen (dies sind überwiegend die Ionen, die in größerer Konzentration vorgelegt wurden) sind potentialbestimmend und determinieren aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen die Struktur derselben. Eine ordnende Fernwirkung in die Lösung hinein ist nachweisbar [9].

5.2 Verifizierung des Hahnschen Fällungssatzes

Die systematische Untersuchung der verschiedensten Fällungssysteme führte OTTO HAHN zur Aufstellung seiner berühmten Fällungsregel:

»Ein in beliebiger Verdünnung vorliegendes Ion wird an einen Niederschlag dann stark adsorbiert, wenn dieser eine dem Ion entgegengesetzte Ladung trägt und die nach der Adsorption entstandene Verbindung in dem gegebenen Lösungsmittel schwer löslich bzw. wenig dissoziierbar ist.«

Im folgenden Experiment soll trägerfreies $[^{212}\text{Pb}]$ Blei als Indikator zur Untersuchung der Oberflächenladung von Silberchlorid-Niederschlägen, die unter nicht stöchiometrischen Bedingungen gefällt wurden, angewendet werden. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die Versuchsansätze.

Die mindestens zweitägig exponierte Platin-Elektrode wird etwas zusammengerollt und im Reagenzglas mit rd. 11 ml Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) etwa 2 Minuten erwärmt. Nach dem Abkühlen wird in einen Meßzylinder abgegossen und auf 11,0 ml aufgefüllt. Da die geringe Menge an $[^{212}\text{Pb}]$ Blei leicht durch

Kristall	nicht bewegliche Doppelschicht	freie Lösung	Kristall	nicht bewegliche Doppelschicht	freie Lösung
Ag ⁺ Cl ⁻			Ag ⁺ Cl ⁻	Ag ⁺	
Cl ⁻ Ag ⁺	Cl ⁻		Cl ⁻ Ag ⁺	NO ₃ ⁻	
Ag ⁺ Cl ⁻	K ⁺		Ag ⁺ Cl ⁻	Ag ⁺	
Cl ⁻ Ag ⁺	Cl ⁻		Cl ⁻ Ag ⁺	NO ₃ ⁻	
Ag ⁺ Cl ⁻	K ⁺		Ag ⁺ Cl ⁻	Ag ⁺	
Cl ⁻ Ag ⁺	Cl ⁻		Cl ⁻ Ag ⁺	NO ₃ ⁻	
Ag ⁺ Cl ⁻	K ⁺		Ag ⁺ Cl ⁻		
Cl ⁻ Ag ⁺			Cl ⁻ Ag ⁺	Ag ⁺	
Ag ⁺ Cl ⁻			Ag ⁺ Cl ⁻	Ag ⁺	
Cl ⁻ Ag ⁺	Cl ⁻		Cl ⁻ Ag ⁺	NO ₃ ⁻	
Ag ⁺ Cl ⁻			Ag ⁺ Cl ⁻	Ag ⁺	
	↑			↑	
Potentialbestimmender innerer Teil der Doppelschicht					
AgCl ↓ bei KCl im Überschuß			AgCl ↓ bei AgNO ₃ im Überschuß		

Abb. 8. Oberflächenladung von Silberchlorid-Kristallen, die aus Überschußfällung hervorgehen (aus [8]).

Nuklid	$T_{1/2}$	Art	E_{α}	E_{β} max. in MeV
^{212}Pb	10,6 h	β^-	—	0,34; 0,58
^{212}Bi	60,6 min	α (33,7%)	6,09	—
	60,6 min	β^- (66,3%)	—	2,35; 1,55
^{212}Po	0,3 μs	α	8,8	—
^{200}Tl	3,1 min	β^-	—	1,80; 1,25; 1,62

Tab. 2. Emissionsenergien im radiochemischen System [^{212}Pb] Blei und Folgeprodukte (vgl. Abb. 4).

Adsorption verloren gehen kann, empfiehlt es sich, das Reagenzglas und den Meßzylinder vor Gebrauch mit verdünnter Salpetersäure auszuspülen.

Fünf Bechergläser (25 ml) werden mit A bis E gekennzeichnet, und die Ansätze gemäß Tabelle 2 bereitet. Zum Pipettieren wird ein Peleusball verwendet! Nach der Fällung wird kurz umgerührt.

Anschließend wird über mit A bis E gekennzeichneten Filtertiegel gefritten (hervorragend eignen sich auch Goochtiegel, die mit zugeschnittenen Filterpapieren ausgelegt sind) und jeweils mit 10 ml Aceton sowie 2 ml Diethylether nachgespült [8]. Die Messung erfolgt mittels eines Endfensterzählrohrs. Der jeweilige Filtertiegel wird auf einer Hebebühne bis auf 2 mm Abstand zwischen Substanz und Zählrohr herangefahren und dann je 3 Minuten vermessen. Tabelle 1 zeigt typische Resultate, die im folgenden diskutiert werden.

A: Fällung unter stöchiometrischen Bedingungen. Der Kristall trägt keine Nettoladung, es erfolgt keine nennenswerte Adsorption.

B: Der Kristall ist durch Überschuß an Silberionen positiv geladen und nimmt so keine [^{212}Pb]Blei-Kationen an. Die geringfügige Erhöhung der Zählrate gegenüber A ist auf statistische Schwankungen bei der Messung zurückzuführen.

C: Fällt man im Halogenidüberschuß in Gegenwart von [^{212}Pb]Blei so wird der formal negativ geladene Kristall im äußeren Teil der fixierten Doppelschicht bevorzugt [^{212}Pb]Blei-Kationen einbauen; seine Adsorptionskraft steigt aufgrund coulombscher und kovalenter Wechselwirkungen.

D, E: Diese Ansätze entsprechen formal B, C, nur wird der Tracer erst nach der Fällung zugesetzt. Der Trend ist hier der gleiche wie bei B, C, nur zeigt sich, daß hier insgesamt weniger Tracer eingebaut wird. Diese Ergebnisse sind auch für das Bromid- und Iodidsystem verifizierbar, nur ist bei letzterem unter Umständen mit dem Auftreten von [$^{212}\text{PbI}_4$] $^{2-}$ -Ionen im Bereich hoher Iodidkonzentrationen zu rechnen!

6. Die Thoriumkuh und die Strahlenschutzverordnung

Gemäß § 4 Abs. 2 der Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlen-

schutzverordnung – StrlSchV) vom 13. Oktober 1976 ist der Umgang mit offenem radioaktivem Material genehmigungs- und anzeigefrei, wenn in toto nicht mehr als eine Freigrenze für Experimente eingesetzt bzw. gelagert wird. Die Freigrenze beträgt für [^{232}Th]Thorium $37 \cdot 10^3$ Bq (= 1,0 μCi) entsprechend 11,4 g Thorium(IV)-oxid (MERCK 12373).

Eine voll funktionsfähige Thoriumkuh im Sinne des obigen Experiments erhält man bei der angegebenen Bauweise ab 7 g (entsprechend 61,4% einer Freigrenze). Werden auch Experimente mit [^{230}U]Uran beabsichtigt, so können ohne Anzeige- und Genehmigungspflicht 38,6% der [^{230}U]Uran-Freigrenze eingesetzt werden. Sie beträgt $3,7 \cdot 10^6$ Bq (= 100 μCi) entsprechend 300 g Uran. Es können also zusätzlich zu 7 g Thorium(IV)-oxid 244,3 g Uranylнитrat-6-hydrat verarbeitet werden.

Diese Betrachtungen sollen belegen, daß im anzeige- und genehmigungsfreien Bereich mit einem Minimum an Strahlenschutz-, Kontaminationsschutz- sowie Zeit- und Finanzaufwand grundlegende radiochemische Experimente durchgeführt werden können.

Literatur

- [1] E. RUTHERFORD: Radioactivity Produced in Substances by the Action of Thorium Compounds. – Philosophical Magazine **49** (1900) 161.
- [2] F.-E. STIEVE: Strahlenschutzkurs für ermächtigte Ärzte – Grundkurs. – Berlin: Hoffmann 1979.
- [3] M. EISWIRTH – R. SCHWANKNER – F. WEIGEL – V. WISHNEVSKY: Electrostatic Radionuclide Separation – A New Version of Rutherford's »Thorium Cow«. – J. of Chemical Education (im Druck).
- [4] R. SCHWANKNER: Ausgewählte Geräte, Versuche und Methoden zur Demonstration radiochemischer Experimente in der reformierten Oberstufe (II). – Praxis (Chemie) **26** (1977) 85.
- [5] G. SIELAFF – W. GUYOT: Genehmigungsfreier Umgang mit Uran- und Thoriumverbindungen. – Kontakte (Merck) 1980, H. 2, 20.
- [6] A. LOTTERMOSE: Untersuchungen aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Dresden, LXXII. Über einige Adsorptionsverbindungen des colloidalen Silbers und anderer anorganischer Colloide mit organischen Colloiden. – J. prakt. Chemie **73** (1905) 39. – LXXXV. Ein Beitrag zur Darstellung von Hydro- und Organosolen der Metallsulfide. – J. prakt. Chemie **73** (1906) 374.
- [7] K. FAJANS – K. BECKERATH: Oberflächenkräfte bei heteropolaren Kristallgittern – Adsorption an kolloidalen Silberhalogeniden. – Z. f. phys. Chemie **97** (1921) 478.
- [8] R. SCHWANKNER: Radiochemie-Praktikum – Einführung in das kern- und radiochemische Grundpraktikum. UTB 1068. – Paderborn: Schöningh 1980.
- [9] R. SCHWANKNER – R. M. EISWIRTH: Themen zur Festkörperchemie – Köln: Aulis (im Druck).

Anschrift des Verfassers: cand. chem. R. Schwankner, Scheibenstr. 18, 8220 Traunstein