

Die Rutherfordsche Thoriumkuh — Gammaskopische Produkt- identifizierung und alternative Bauformen

Von Christian Wimmer und Robert Schwankner

1. Einleitung

Die im Schulunterricht verwendeten Nuklide zeichnen sich durch einfache Handhabung aus, jedoch reicht ihre Anwendung selten über die Möglichkeit der Demonstration einer Halbwertszeit oder der typischen Eigenschaften von α -, β - oder γ -Strahlung hinaus.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die von *Rutherford* eingeführte Thoriumkuh, als eine für den Schulunterricht hinsichtlich Zeit-, Material- und Strahlenschutz-aufwand [8,12,13] vertretbare Quelle verschiedener Nuklide von kurzer Halbwertszeit mit vielfältiger Anwendbarkeit zu untersuchen. Dabei wird die Thoriumzerfallsreihe ab ^{220}Rn Radon systematisch durch Arbeiten im Subfreigrenzbereich [13] mit dem Laborreagenz Thorium(IV)-oxid [1] (Merck Nr. 12373) unter Einsatz der Einhandgammaskopie erarbeitet. Die Einsatzmöglichkeit von ^{212}Pb Blei als Tracer [2] wird Gegenstand einer weiterführenden Untersuchung sein.

Physikalische Voraussetzungen

2.1. Die Thoriumzerfallsreihe

Natürliches, nicht angereichertes Thorium hat eine mittlere relative Atommasse von 232,0381 u [3]. Es besteht aus dem Isotop ^{232}Th Thorium ($T_{1/2} = 1,4 \cdot 10^{10}\text{a}$). Damit kommt dieses Metall primordially vor und ist Anfangsglied der Thoriumreihe (4n-Reihe) (Abb. 1). In der 4n-Zerfallsreihe tritt als Zwischenglied ^{220}Rn Radon (Thoron) auf, das als radioaktives Edelgas den Festkörper verlassen kann [4] und per α -Emission mit einer Halbwertszeit von 54 s in ^{216}Po Polonium zerfällt. Da ^{216}Po Polonium ebenfalls eine α -Umwandlung mit einer Halbwertszeit von 0,158 s erfährt, sind zwei *unmittelbar aufeinander folgende* α -Zerfälle zu erwarten. Mit einem Bahndetektor lassen sich solche aufeinander abfolgende Zerfälle als V-förmige Kondensationsfiguren beobachten. Abb. 2 zeigt ein solches Spurenpaar, welches in einer Diffusionsnebelkammer (Leybold) entstand.

2.2. Elektrostatische Nukliddeposition

Die beim α -Zerfall freiwerdende Energie tritt als kine-

tische Energie der Produkte in Erscheinung. Aufgrund der Erhaltungssätze für Energie und Impuls ist die Aufteilung der Bewegungsenergie auf α -Teilchen und Residualkern umgekehrt proportional zu deren Massenverhältnis [1]. Beim Thoronzerfall besitzt der verbleibende ^{216}Po Polonium-Kern die 54-fache Masse eines α -Teilchens. Damit erhält er eine um den Faktor 54 höhere kinetische Energie als der schwere Rückstoßkern. Von den 6,29 MeV [3] erhält der Poloniumkern 115 keV. Vergleicht man in einer groben Abschätzung die ersten Ionisierungspotentiale von Blei und Polonium [5], so ergibt sich, daß bei jeder der beiden α -Emissionen dem jeweiligen Residualkern in bezug auf die Ionisierungsenergie eine um den Faktor 10^4 größere Rückstoßenergie zuteil wird. Das Produkt dieser Umwandlungskaskade wird somit durch Stoß mit Molekülen der Gasphase ionisiert und liegt kurzzeitig als Kation in dieser vor [2].

Setzt man ein ^{220}Rn Radon-Luftgemisch einem elektrostatischen Feld aus, so scheidet sich auf der Kathode ^{212}Pb Blei ab. Durch die ständige Neubildung des Thorons läßt sich das Produkt kontinuierlich abscheiden. *Rutherford* beobachtete dies zuerst über Thoriumsalzen und führte für eine derartige Vorrichtung die Bezeichnung „Thoriumkuh“ ein [6].

3. Aufbau einer Thoriumkuh

Für die ^{212}Pb Blei-Gewinnung werden Weithalslerlenmeyerkolben (300 ml) innen mit Aluminiumfolie ausgekleidet. Die Alu-Folie wird über den Rand gestülpt und über eine Krokodilklemme mit der Anode des Hochspannungsgerätes verbunden. Als Kathode dienen Tantalbleche¹⁾ der Größe 1 x 1,5 cm, die auswechselbar an Krokodilklemmen fixiert werden. Als Quelle für ^{220}Rn Radon wird Thorium(IV)-oxid gleichmäßig auf dem Kolbenboden verteilt (siehe Abb. 3).

Als Spannungsquelle dient ein Selbstbauhochspannungsgerät, das über eine Kaskadenschaltung eine

¹⁾ Degussa, Hanau

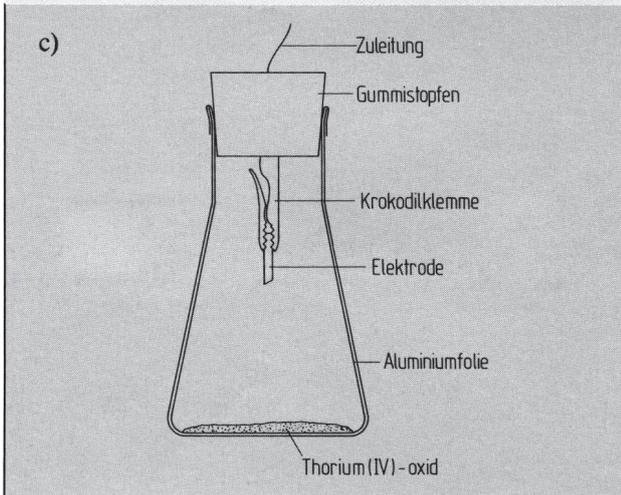
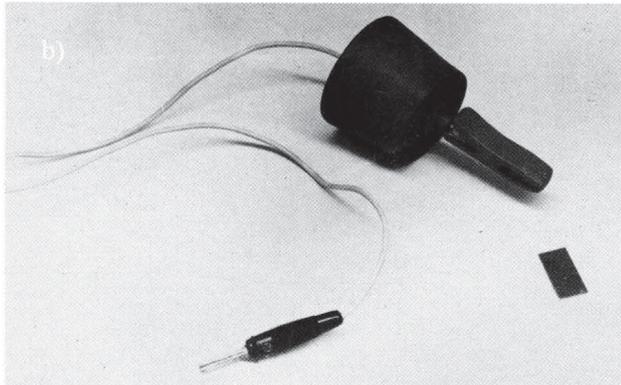
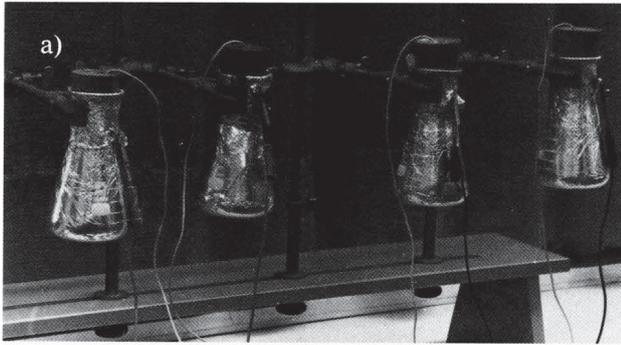


Abb. 3a. Batterie aus 4 Thoriumkühen; b. Gummistopfen mit Krokodilklemme und Elektrode; c. Skizze einer Thoriumkuh

tillationsmeßkopf, einem Hochspannungsgerät, einem Einkanalimpulshöhenanalysator, einem xy-Schreiber, einem Frequenzzählgerät sowie einem Oszilloskop (Fa. Leybold) aufgenommen (Abb. 6). Als Szintillator diente NaI(Tl), als Eichquelle wurde ^{22}Na Natrium mit einer γ -Energie von 511 keV²⁾ und ^{60}Co Cobalt mit γ -Energien von 1,17 und 1,33 MeV verwendet (Abb. 7).

2) Vernichtungsstrahlung

Abb. 4. Schaltplan des Hochspannungsgerätes auf dem Prinzip der Kaskadenschaltung

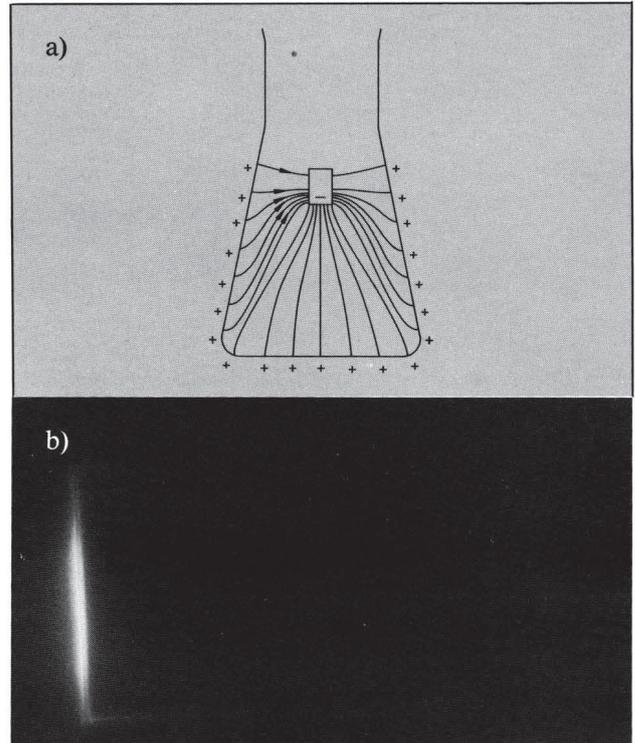
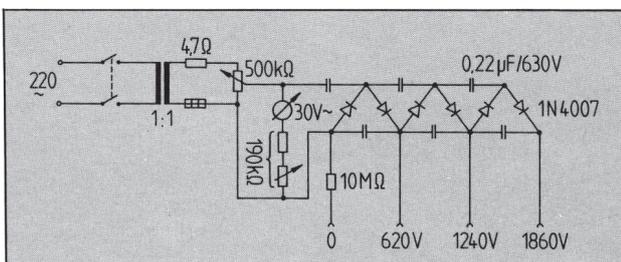


Abb. 5a. Hypothetischer Feldlinienverlauf in der Abscheideapparat; b. Autoradiographie einer 24 h exponierten Elektrode. Die Inhomogenität der Schwärzung ist ein Indiz für die Spitzenentladung an der Elektrodenkante

Nach der Energiezuordnung wurden folgende Nuklide identifiziert: ^{212}Pb Blei, ^{208}Tl Thallium, (vgl. Tab. 1). Da einige Nuklide nach [3] noch Energien aufweisen, die im Spektrum von Abb. 7 nicht erfasst sind, wird in einem weiteren Spektrum der Energiebereich bis 3,3 MeV untersucht (Abb. 8). Die dabei aufgetretenen „Peaks“ stellen sich jedoch als entweder bereits in Abb. 7 zugeordnet heraus oder erweisen sich nach 5-minütiger Einzelmessung als durch statistische Schwankung hervorgerufen. Ursache dafür ist, daß die Wechselwirkung im Energiebereich von 0,3 bis 5 MeV nach [7] vor allem im qualitativ nicht zu erfassenden Compton-Effekt besteht. Deshalb war ein ^{212}Bi Bismut-Nachweis nicht möglich.

4.1. Produktidentifizierung über Halbwertzeiten

Die klassische radiochemische Produktanalyse der Thoriumkuh erfolgt über mikrochemische Verfahren.

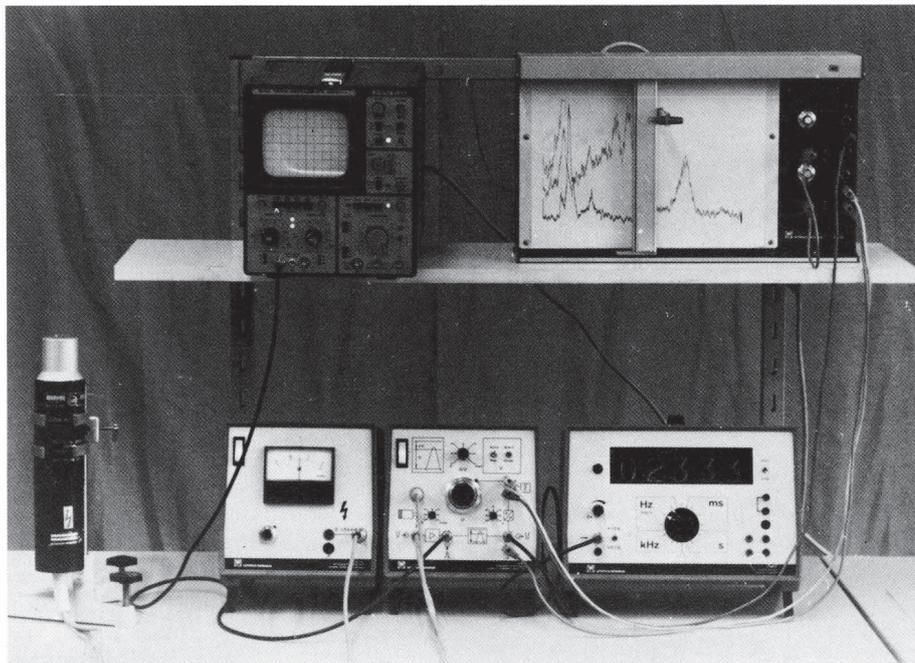
4.2.1. Die Halbwertzeit von ^{212}Pb Blei

4.2.1.1. Der Aktivitätsverlauf von ^{212}Pb Blei, das mit seinen Folgeprodukten im Gleichgewicht steht

Tab. 1. Nuklididentifizierung durch Gammaenergievergleich

	Meßwert	tabellierter Wert 3	entspr. Nuklid
1)	81 keV	—	—
2)	247 keV	239 keV	^{212}Pb Blei
3)	305 keV	300 keV	^{212}Pb Blei
4)	577 keV	583 keV	^{208}Tl Thallium

Abb. 6. Versuchsaufbau zur Gamaspektroskopie (LH 55989); von links nach rechts: Szintillationskopf (die Präparate werden horizontal aufgelegt), Hochspannungsversorgung, Einkanalimpulshöhenanalysator, Ratemeter



Mit konz. Salpetersäure wurden $[^{212}\text{Pb}]$ Blei sowie die Folgeprodukte, mit denen es nach 70 Stunden Expositionszeit in einem Fließgleichgewicht steht [8], von zwei Elektroden mit Salpetersäure ($c = 2 \text{ mol/l}$) abgelöst und eingedampft. Der Abfall der Aktivität³⁾ wurde über einen Zeitraum von 33 Stunden verfolgt. Nach Untergrundsubtraktion, welcher nach 100 Stun-

den ermittelt wurde, ergab sich für $[^{212}\text{Pb}]$ Blei eine Halbwertszeit von 10,5 Stunden (Tabellenwert: 10,6 Stunden) (Abb. 9a).

³⁾ Für alle Aktivitätsmessungen wurde der Leybold-Strahlenmeßplatz Nr. 57 545 mit Endfensterzählrohr eingesetzt.

Abb. 7. Gammastrom von vier exponierten Elektroden mit überschriebenen Eichpeaks von $[^{22}\text{Na}]$ Natrium und $[^{60}\text{Co}]$ Cobalt

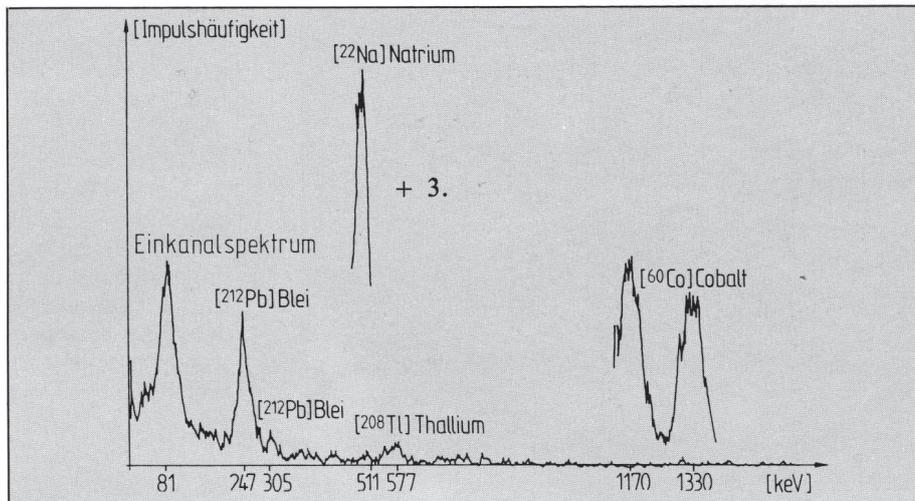
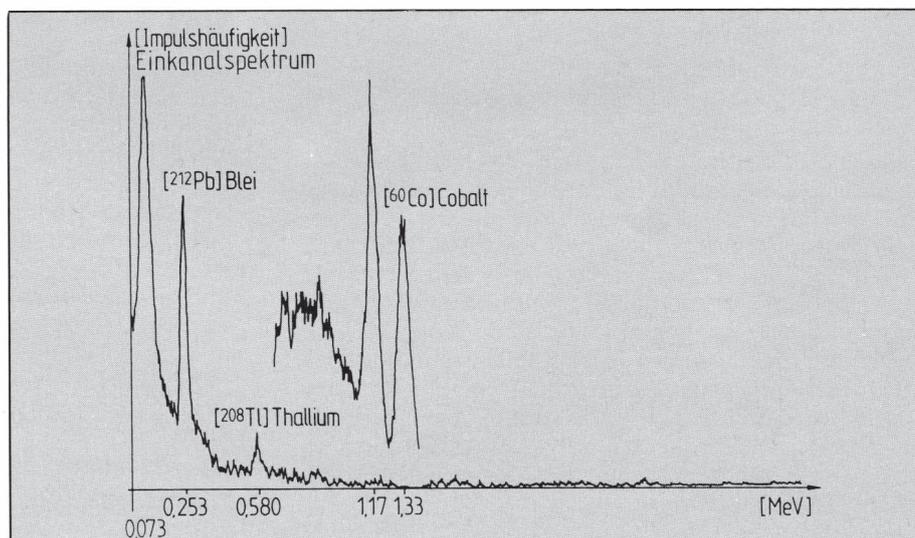


Abb. 8. Gammastrom (Daten vgl. Abb. 7). Energiescan bis 3,3 MeV; zur Auswertung siehe Tab. 1.



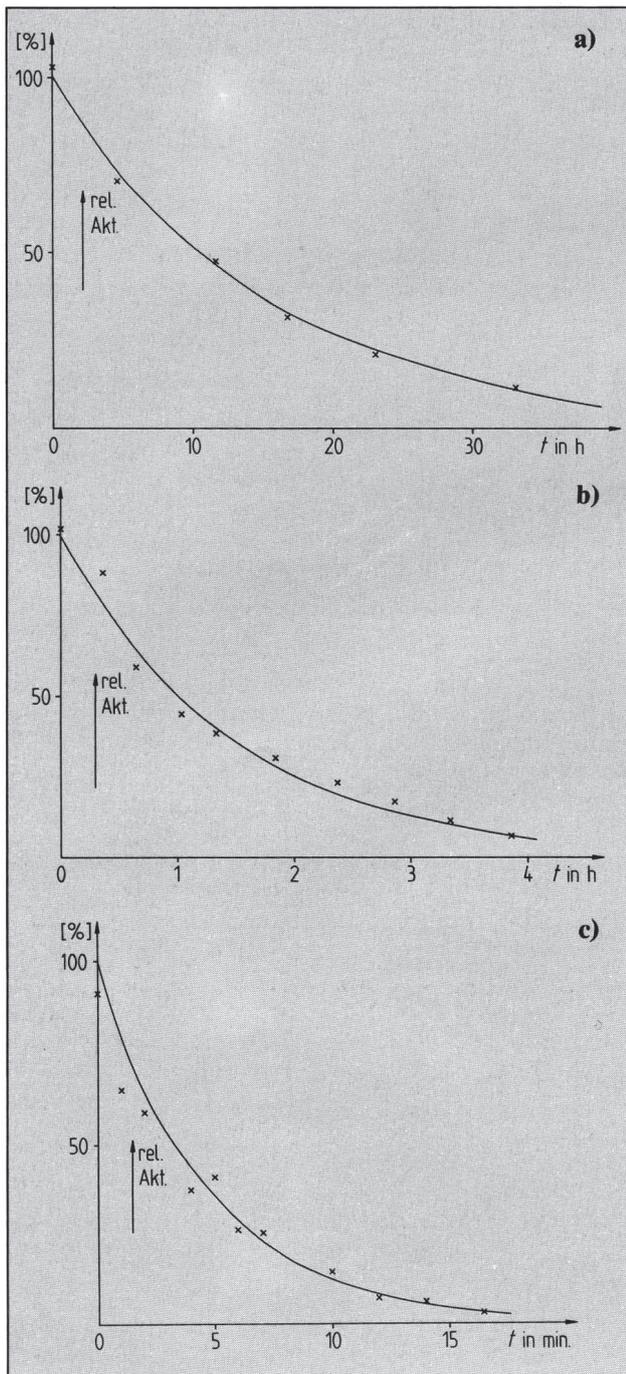


Abb. 9a. Klassische Identifizierung von ^{212}Pb Blei: $T_{1/2\text{exp}} = 10,5$ h (th. 10,6 h [3]); **b.** Klassische Identifizierung von ^{212}Bi Bismut: $T_{1/2\text{exp}} = 61,2$ min (th. 60,6 min [3]); **c.** Klassische Identifizierung von ^{208}Tl Thallium: $T_{1/2\text{exp}} = 3,4$ min (th. 3,1 min [3])

4.2.1.2. Der Aktivitätsverlauf von frisch gefälltem ^{212}Pb Blei

Es galt, ^{212}Pb Blei möglichst rein, das heißt ohne seine aktiven Folgeprodukte, darzustellen. Dazu wurde eine ^{212}Pb Blei-Lösung, welche wie in 4.2.1.1. hergestellt wurde, mit Bleiträgerlösung versetzt und nach Zusatz der entsprechenden Salze der stabilen Nuklide seiner Folgeprodukte mit Schwefelsäure gefällt. Flußdiagramm des Versuchsablaufs: siehe Abb. 10. Die Rückhalteträgerlösungen der stabilen Nuklide der ^{212}Pb Blei-Folgeprodukte wurden beigegeben, um den Anteil des radioaktiven Thalliums bzw. Bismuts im gefällten ^{212}Pb Blei zu verringern; Bleiträgerlösung wurde zugegeben, um die Menge des Niederschlags zu vergrößern.

Ergebnis: (Abb. 11). Die Aktivität stieg, 3,5 Stunden vom Zeitpunkt der 1. Fällung an gerechnet, auf etwa das Doppelte an und fiel dann mit der Halbwertszeit von ^{212}Pb Blei ab. Berechnet man mit den Ergebnissen von der 4. Stunde an die ^{212}Pb Blei-Halbwertszeit, so ergibt sich ein Wert von 10,7 Stunden (Tabellenwert: 10,6 Stunden).

In [9] wird dieses Ergebnis wie folgt gedeutet: „Die Aktivität der Tochtersubstanz T_2 wächst, erreicht einen maximalen Wert und nimmt nach einiger Zeit mit der Halbwertszeit der Muttersubstanz T_1 ab.

Zum Zeitpunkt des Maximums

$$t_{\text{max}} = 3,32 \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_1 - T_2} \cdot \log \frac{T_2}{T_1}$$

herrscht radioaktives Gleichgewicht. In diesem Augenblick zerfallen ebensoviele Atomkerne der Muttersubstanz, wie Atomkerne der Tochtersubstanz, das heißt, die Zahl der Atomkerne der Tochtersubstanz ändert sich nicht“. Setzt man in diese Formel die Halbwertszeiten von ^{212}Pb Blei mit 10,6 Stunden und von ^{212}Bi Bismut mit 1,01 Stunden ein, so ergibt sich T_{max} zu 3,7 Stunden. Die Abweichung ist dadurch zu erklären, daß ^{212}Bi Bismut nicht vollständig ausgewaschen werden konnte.

4.2.2. Die Identifizierung von ^{212}Bi Bismut

In 4.2.1.2. enthält die anfallende Lösung (Abb. 10) vor allem ^{212}Bi Bismut sowie ^{208}Tl Thallium. Mit Ammoniak-Lösung wurde ^{212}Bi Bismut und ^{208}Tl Thallium, die im Gleichgewicht stehen, als „ $\text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot \text{Tl}$ “ gefällt. Die Halbwertszeit $T_{1/2}$ berechnet sich zu 61,2 min (Tabellenwert: 60,6 min), (Abb. 9b).

4.2.3. Die Identifizierung von ^{208}Tl Thallium

Da sich ^{212}Bi Bismut in seinem α -Zerfall zu 33,7% [10] in ^{208}Tl Thallium umwandelt, läßt sich ^{208}Tl Thallium durch elektrostatische Nukliddeposition aufgrund des α -Rückstoßes (siehe 2.2.) isolieren. Dabei kam ein Selbstbaukondensator zur Anwendung. Er besteht aus zwei Metallplatten, deren Abstand verstellbar ist. Eine Platte ist ausschwenkbar gelagert [8].

Versuchsdurchführung: Eine 3 Tage bei 1,8 kV exponierte Elektrode wurde auf die positiv geladene Fläche des Kondensators gelegt und der Plattenabstand so eingestellt, daß gerade kein elektrischer Überschlag erfolgte. Nach 30 Minuten wurde bei abgeschalteter Spannungsversorgung an der zuvor negativ geladenen Platte die Abnahme der Aktivität verfolgt (siehe Abb. 9c). Die Halbwertszeit von ^{208}Tl Thallium ergab sich zu 3,4 Minuten. Die Abweichung vom Tabellenwert von 3,1 Minuten ergibt sich aus der relativ hohen statistischen Schwankung, die auf geringe Zahl der abgezeichneten Atome [10] zurückzuführen ist.

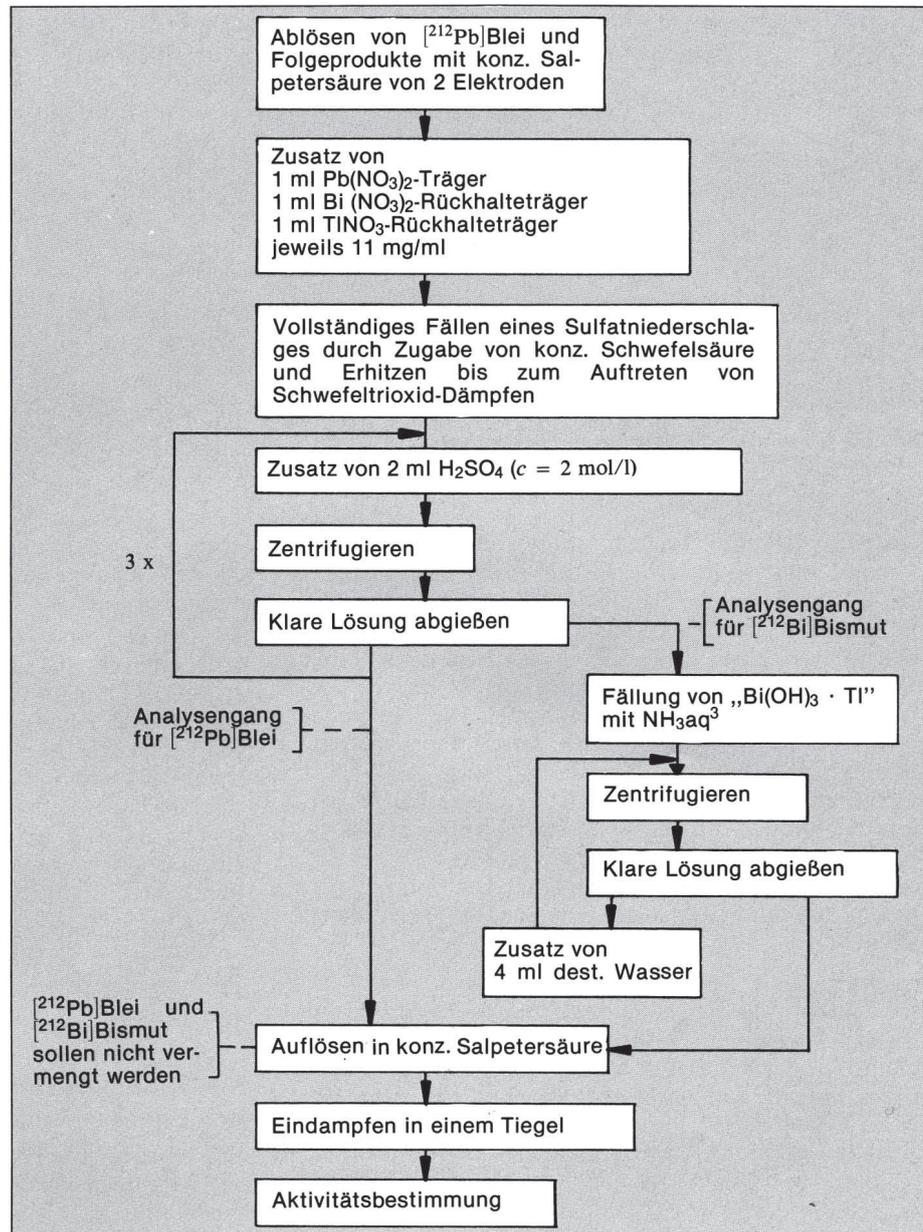
Nach Identifizierung (4.1.) und Ermittlung der Halbwertszeiten (4.2.) der Produkte der Thoriumkuh soll ihr Abscheideverhalten an der Elektrode untersucht werden.

5. Das Abscheideverhalten

5.1. Die laterale Aktivitätsverteilung an der Elektrode

Eine Möglichkeit, den Verlauf der Aktivität an der

Abb. 10. Flußdiagramm zur Isolierung von ^{212}Pb Blei und ^{212}Bi Bismut



Elektrode zu ermitteln, besteht in der Technik der Autoradiographie, da radioaktive Strahlung dieselbe schwärzende Wirkung auf eine Filmemulsion besitzt wie Licht [8].

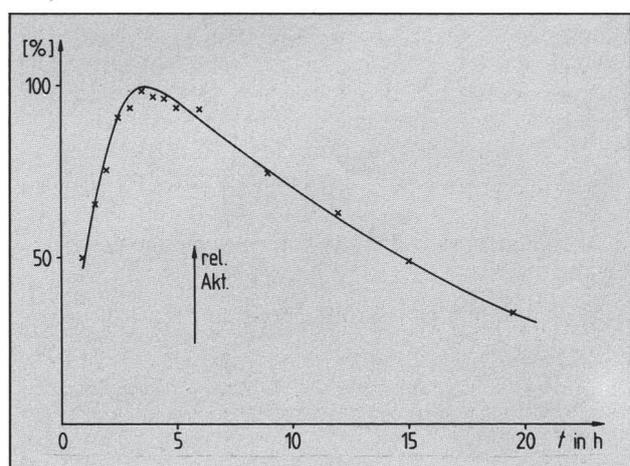
Eine ausreichend exponierte Elektrode lag 4 Tage bei vollkommener Dunkelheit auf einem Schwarzweißfilm (Marke: Ilford Pan F, 50 ASA), siehe Abb. 5b. Der größte Teil des ^{212}Pb Blei schlägt sich an der Unterseite der Elektrode nieder. Ursache dafür ist, daß an Spitzen und Kanten das elektrische Feld am stärksten ist (Spitzenentladungen).

5.2. Die Abscheidung von ^{212}Pb Blei in Abhängigkeit von der Zeit

Um die Zunahme der Aktivität an der Elektrode exakt zu bestimmen, war ein Versuchsaufbau, der eine Störung der Atmosphäre über dem Thorium(IV)-oxid bei Aktivitätsaufzeichnung der Elektrode durch Luftwir-

bel ausschloß, erforderlich. Deshalb mußte das Geiger-Müller-Zählrohr fest in die Thoriumkuh integriert werden, was nur durch einen von der Seite her angesetzten Arm möglich ist (siehe Abb. 12a).

Abb. 11. Der Aktivitätsverlauf von isotonenreinem ^{212}Pb Blei (vgl. Text)



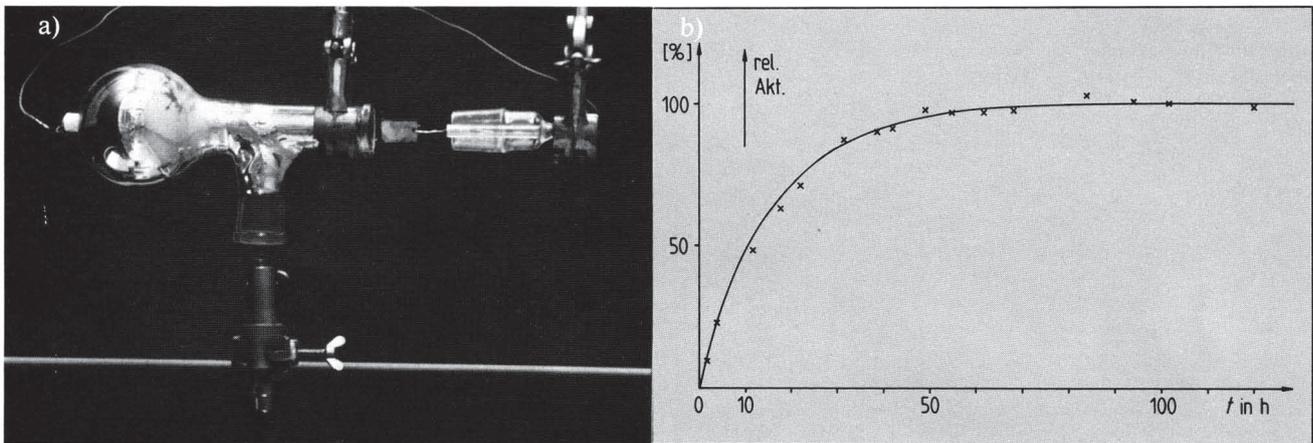


Abb. 12a. Seitenarmthoriumkuh. b. Sättigungskurve, aufgenommen mit der Seitenarmthoriumkuh. Das Strahlungseintrittsfenster befand sich in der Höhe der autoradiographisch (Abb. 5b) ermittelten bevorzugten Abscheidungszone

Auf einen Rundkolben (250 ml) wurde ein Hals von 10 cm Länge angesetzt, der in einem Quarzschliff (29/32) endet. In etwa 4 cm Höhe des Halses wurde ein Seitenarm der Länge 10 cm angesetzt. Die Innenseite der Apparatur ist versilbert und dient als Anode, die Zuleitung erfolgt durch einen Draht, der an der Unterseite in den Kolben eingeführt ist. Die Elektrode wurde an einem Draht, welcher in ein Glasrohr mit Quarzschliff eingeschmolzen ist, befestigt.

Versuchsdurchführung: Die Exposition erfolgte bei einer Spannung von 500 V. Dabei wurde die Aktivität alle 2 bis 8 Stunden für jeweils 5 Minuten bei abgeschaltetem Hochspannungsgerät bestimmt, um Störimpulse durch das elektrische Saugfeld zu vermeiden.

Ergebnis: Siehe Abb. 12b.

Die Aktivität strebt einem Sättigungswert zu. Da es sich dabei um ein Fließgleichgewicht handelt, bei dem genauso viele ^{212}Pb -Blei-Atome durch Abscheidung hinzukommen, wie zerfallen, läßt sich dies als umgekehrte Kurve der Halbwertszeit von ^{212}Pb -Blei durch folgende Beziehung, beschreiben:

$$N_t = N_s(1 - e^{-\lambda t})$$

wobei N_t die Zahl der Teilchen zum Zeitpunkt t , N_s der (im unendlichen) erreichte Sättigungswert, λ die Zerfallskonstante für ^{212}Pb -Blei und t der jeweils betrachtete Zeitpunkt bedeuten. Zu beachten ist, daß die Hälfte der Aktivität bereits nach der Halbwertszeit ($T_{1/2} = 10,6 \text{ h}$) erreicht ist ⁴⁾.

5.3. Elektrolyse von $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$

Mit zwei Tantalelektroden wurde eine salpetersaure Thallium(IV)-nitrat-Lösung bei einer Stromdichte von $0,1 \text{ A/cm}^2$ 30 Minuten lang elektrolysiert. Die Kathode zeigte nach Abwaschen mit Wasser und Trocknen mit Aceton eine geringe Aktivität, die mittels Halbwertszeitbestimmung auf ^{212}Pb -Blei zurückgeführt werden konnte. Versuchsaufbau nach [11].

5.4. Emanationsabscheidung in salpetersaurer Lösung

Leitet man einen Luftstrom durch eine stark konzen-

trierte Thoriumnitrat-Lösung, so wird die Emanation mitgerissen und kann in salpetersaurer Lösung aufgefangen werden.

Getrocknete und von Kohlenstoffdioxid befreite Luft wurde durch eine Gaswaschflasche mit stark konzentrierter Thoriumnitrat-Lösung und anschließend durch eine weitere Gaswaschflasche mit verdünnter Salpetersäure, $c \sim 2 \text{ mol/l}$, gepumpt. Der Zusatz dient der Unterdrückung von Adsorption an der Glasoberfläche. Eine anschließende Trocknung mit Calciumchlorid und Reinigung mit Aktivkohle sollte die Pumpe vor Verunreinigung schützen. Versuchsaufbau nach [12].

Nach 24 Stunden ließ sich eine hohe Aktivität von ^{212}Pb -Blei in der Salpetersäure nachweisen. Die Verunreinigung durch mitgerissenes Thorium(IV)-nitrat war gering (\rightarrow Untergrund).

5.5. Bewertung der angeführten Trennmethode in bezug auf möglichst einfache Realisierung

Die experimentelle Erfahrung zeigte, daß trotz eines meist nötigen Ablösens von ^{212}Pb -Blei von der Elektrode (durch Erhitzen in Salpetersäure) die Nuklidtrennung durch elektrostatische Nukliddeposition die Methode der Wahl darstellt, welche den einfachsten Zugang zu einer breiten Palette radiochemischer Experimente bietet.

Unser herzlicher Dank für Unterstützung gilt:

ABC-Team des BRK, Kreisverband Traunstein; H. Homberg, H. Klauer, Degussa AG Hanau; Hermeland Kreß, Leybold-Heraeus München; Dr. von Seyerl, SKW AG Trostberg; Prof. Dr. F. Weigel, Dr. V. Wishnevsky, Institut für Anorganische Chemie der Universität München; Prof. Dr. F. Bukatsch, Universität München; Dr. Otto P. Krätz, Deutsches Museum München; M. Kurzmaier, Dentaltechnik, Reitmehring; R. Wolferstetter, Trostberg; J. und F. Schönlinner, Seon.

Literatur

- [1] R. Schwankner, M. Eiswirth, F. Weigel und V. Wishnevsky, Electrostatic Radionuclide Separation — a New Version of Rutherford's „Thorium Cow“. J. chem. Educ. 59, 608—611 (1982)
- [2] R. Schwankner, Ausgewählte Geräte, Versuche und Methoden zur Demonstration radiochemischer Experimente in der reformierten Oberstufe (Kollegstufe) (II). Praxis (Chemie) 26, 85-98 (1977)
- [3] K. H. Lieser, Einführung in die Kernchemie, Kernchemie in Einzeldarstellung; Band 1. Verlag Chemie, Weinheim 1969
- [4] R. Schwankner und M. Eiswirth, Themen zur Festkörperchemie — Präparation und Spektroskopie. Praxis Schriftenreihe Chemie (in Vorbereitung)

⁴⁾ Es ergibt sich die beachtenswerte Folgerung: Mit zwei Thoriumkühen erhält man nach 10,6 h eine Aktivität wie mit einer Thoriumkuh nach etwa 100 h.

[5] *J. Orear*, Grundlagen der modernen Physik. — Carl Hanser Verlag, München — Wien 1975
[6] *R. Schwankner*, Nuklidgeneratoren I: Die Thoriumkuh im Experiment. — MNU 35, 385—390 (1982)
[7] *D. Regulla*, Grundlagen der γ -Spektroskopie mit NaI:Tl-Kristallen. — GSF-Bericht K 58, Gesellschaft für Strahlen- und Umweltforschung mbH, München 1974
[8] *R. Schwankner*, Radiochemie-Praktikum. — Schöningh, Paderborn 1980
[9] *K. Schmeiser*, Radionuklide. — Springer, Berlin 1963
[10] *B. Heinrich*, Radiochemische Demonstrationsversuche (Praxis Schriftenreihe Chemie, Band 18). — Aulis verlag Deubner & Co., Köln 1969

[11] *A. Friedrich* (Hrsg.), Handbuch der experimentellen Schulphysik. Aulis Verlag Deubner & Co., Köln 1969
[12] *L. Herforth* und *H. Koch*, Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie. — Birkhäuser Verlag, Basel — Boston — Stuttgart 1981
[13] Der Bundesminister des Inneren, Bundesgesetzblatt Teil I, Verordnung über den Schutz vor Schäden durch ionisierende Strahlen (Strahlenschutzverordnung — StrlSchV), Bonn 1976

Anschriften der Verfasser:

Christian Wimmer, Weinbergstr. 2, 8221 Seon,
Robert Schwankner, Scheibenstr. 18, 8220 Traunstein