

# Zur Radiochemie von $^{40}\text{K}$ Kalium

Von Victor Wishnevsky, Robert J. Schwankner, Hans-Joachim Müller, Bernhard Rieger und Markus Eiswirth

## 1. Vorbemerkung

Versuche auf dem Gebiet der Radiochemie fanden erst einige Zeit nach dem Zweiten Weltkrieg eine größere Verbreitung, als man nicht nur die zerstörerischen Aspekte der Atomenergie, sondern auch ihre Bedeutung als fortgeschrittene Energiequelle erkannte. Es entstanden Forschungs- und Leistungsreaktoren, die die Gewinnung einer großen Anzahl radioaktiver Isotope ermöglichten. Einige dieser Isotope hielten triumphalen Einzug als wissenschaftliche Hilfsmittel bei der naturwissenschaftlichen Forschung sowie der medizinischen Nuklearmedizin. Als Folge wurden immer präzisere und leichter zu handhabende Geräte zur Untersuchung radiochemischer Phänomene entwickelt.

Die Begeisterung für diese Entwicklung wurde erst gedämpft, als in der Öffentlichkeit im Zuge eines wachsenden Umweltschutzbewußtseins auch mögliche negative Auswirkungen der Radioaktivität diskutiert wurden. Auch seitens der Kultusministerien der Länder wurde dieser Entwicklung Rechnung getragen, indem die Handhabung radioaktiver Substanzen an Ausbildungsstätten, z. T. stark übertrieben, eingeschränkt wurde.

Um die oft sehr emotional geführte Diskussion über die Atomenergie auf eine wissenschaftliche Basis zu bringen, ist es jedoch unumgänglich, das Informationsbedürfnis gerade auf diesem Gebiet — sowohl theoretisch wie praktisch — zu stillen. Für einen Teil der Experimente empfiehlt sich das Element Kalium. Der Grund, warum das in der Natur sehr häufig vorkommende Kalium diesbezüglich wenig Beachtung fand, ist leicht zu erklären: Bei den in Frage kommenden Präparatmengen von einigen Gramm ist die Zählrate relativ gering. Dies führt dazu, daß um verlässliche Ergebnisse zu bekommen, mit längeren Meßzeiten als bei den üblichen kurzlebigen Praktikumspräparaten gearbeitet werden muß. Dafür ist aber das in der Natur vorkommende Kalium billig, jederzeit (in Form seiner Verbindungen) zugänglich und kann in beliebigen Mengen (da nicht anzeige- und genehmigungspflichtig, ja der Gesetzgeber hat bisher nicht einmal eine Freigrenze dafür definiert) für Versuche ohne besondere Strahlenschutzmaßnahmen herangezogen werden.

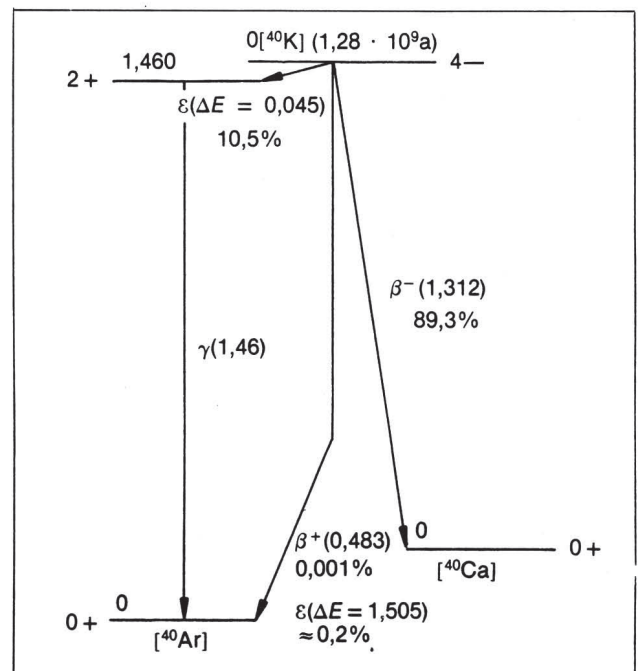
Bereits 1916 veröffentlichte *G. P. Thomson* eine Arbeit, in der über das Auffinden eines neuen Kalium-Isotops  $^{40}\text{K}$  Kalium berichtet wurde [1]. Kurz danach wurde von mehreren Seiten auf die Radioaktivität eines Kaliumisotops hingewiesen. Den Abschluß dieser Diskussion bildeten Arbeiten von *Otto Hahn* und Mitarbeitern (ab 1931), die Klarheit über die natürliche Radioaktivität des Kaliums bringen sollten (*Hahn* nahm an, daß die Verfärbung in den deutschen Kali-Salzlagerstätten strahleninduziert sei). Spätestens seit 1935 [2] weiß man, daß das natürliche Kalium aus drei Isotopen besteht ( $^{39}\text{K}$  Kalium,  $^{40}\text{K}$  Kalium,  $^{41}\text{K}$  Kalium), von denen nur das Isotop  $^{40}\text{K}$  Kalium radioaktiv ist. Die Häufigkeit der Kalium-Isotope be-

trägt 93,26% für  $^{39}\text{K}$  Kalium und 6,73% für  $^{41}\text{K}$  Kalium, während das  $^{40}\text{K}$  Kalium mit einem Anteil von nur 0,0117% in der Natur vertreten ist [3]. Sein Zerfallsschema ist in Abb. 1 wiedergegeben.

Zu bemerken ist noch, daß bereits der geringe Anteil des bei diesem Zerfall entstehenden  $^{40}\text{Ar}$  Argons ausreicht, um in den kaliumhaltigen Mineralien relativ präzise Altersbestimmungen (Ermittlung des radiogen entstandenen und im Mineral eingeschlossenen  $^{40}\text{Ar}$  Argons) durchführen zu können. Während bei den unten beschriebenen Versuchen in erster Linie die  $\beta$ -Strahlung des  $^{40}\text{K}$  Kaliums gemessen wird, läßt sich das  $\gamma$ -Spektrum, wie Abb. 2 zeigt, mit Hilfe der Vielkanalgammaskopie aufzeichnen. Obwohl der Anteil des  $^{40}\text{K}$  Kaliums im natürlichen Kalium mit 0,0117% relativ gering ist und seine Halbwertszeit  $1,28 \cdot 10^9$  Jahre ausmacht, trägt dieses Element nicht unerheblich zur allgemeinen Strahlenbelastung bei. So werden zur Zeit jährlich ca.  $13,6 \cdot 10^6$  Tonnen Kalium [4] (Weltproduktion, in erster Linie für die Düngemittelindustrie) gewonnen, was, einer vereinfachten Rechnung nach, immerhin einer Aktivität von ca. 11 kg ( $\sim$  bekannter Weltvorrat)  $^{226}\text{Ra}$  Radium (im Gleichgewicht mit seinen Folgeprodukten) entspricht. Da der Anteil des Kaliums am Aufbau der Erdkruste (einschließlich der Luft- und Wasserhülle) etwa 2,4% beträgt [4], kämen wir bei analoger Betrachtungsweise auf sehr hohe Strahlungsbelastungen der Umwelt allein aus dieser Quelle, wenn nicht andere Faktoren (Absorptionsphänomene der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung) den Strahlungspegel drastisch herabsetzen würden.

Bei unseren Experimenten mußten wir mit weit geringeren Aktivitäten als oben angeführt vorliebnehmen.

Abb. 1. Zerfallsschema des  $^{40}\text{K}$  Kaliums



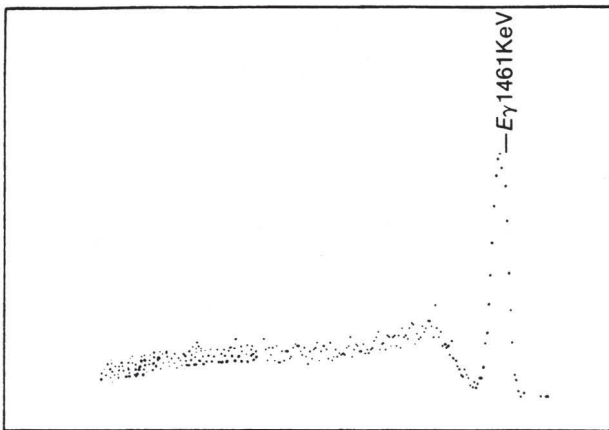


Abb. 2.  $\gamma$ -Spektrum des  $^{40}\text{K}$  Kaliums, aufgenommen mit dem Leybold Vielkanalsystem (256 Kanäle)

So liefert ein Gramm Kaliumchlorid theoretisch 16,2 Impulse pro Sekunde. Diese Aktivität ist ausreichend, um mit den verwendeten Praktikumsgeräten (Leybold 57545) und Finger- (Leybold 55900) bzw. Endfensterzählrohren (Leybold 55901) die Experimente erfolgreich durchführen zu können. In einigen Fällen wurde auch mit Erfolg auf das Frieseke-und-Hoepfner-Zählgerät (FH 49) mit dem dazugehörigen Becherglaszählrohr (FHZ 73) zurückgegriffen.

## 2. Experimenteller Teil

### Experiment 1: Autoradiographie

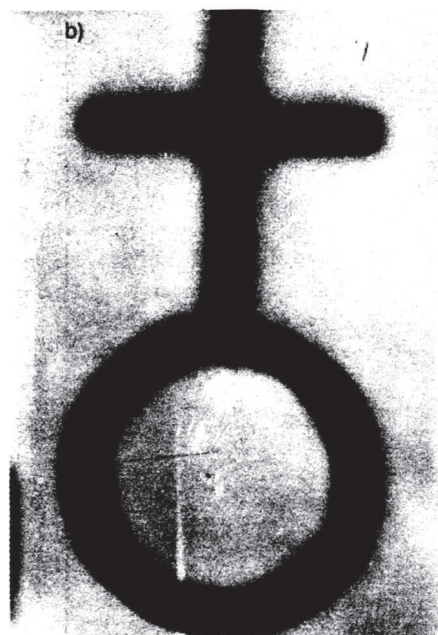
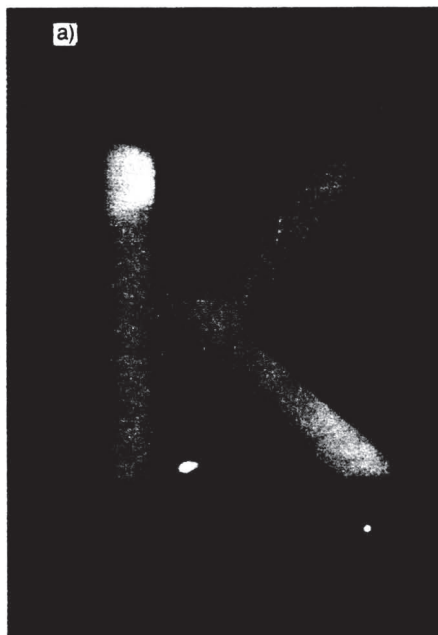
Ein beliebiges feinkristallines Kaliumsalz mit möglichst hohem Kaliumgehalt wird in ein dünnes PVC-Säckchen eingeschweißt. Aus einem Bleiblech (2–3 mm Stärke) wird das gewünschte Muster, Buchstabe oder dergleichen ausgeschnitten und von oben und unten (das Restblei mit ausgeschnittenem Muster einerseits, das Muster andererseits) auf das Säckchen gelegt. Je ein vorher zugeschnittener und in schwarzes Papier eingewickelter Röntgenfilm entsprechender Größe wird gleichfalls von oben und unten an die Bleiteile angelegt. Das so entstandene „Sandwich“ wird in eine Schachtel entsprechender Größe eingelegt und an einem ungestörten Platz verwahrt. Nach einer

gewissen Zeit (bei einer Schachtelabmessung von ca. 8 x 10 cm und einer Kaliumchlorid-Masse von ca. 200 g nach 2 bis 3 Monaten) werden die Filme entwickelt und fixiert, wobei ein Film die Positiv- und der andere die Negativform des Musters zeigt. Ein Beispiel eines auf diese Weise hergestellten Radiogramms ist in Abb. 3a wiedergegeben. Die einzelnen Komponenten des „Sandwiches“ müssen, um dem Verrutschen vorzubeugen, gut aufeinander abgestimmt sein; die Kaliumschichtdicke soll dabei auf der ganzen Fläche konstant bleiben. Da normale Photofilme für den Versuch schlecht geeignet sind, kann man sich mit einem „Dentalfilm“, der von Zahnärzten für ihre Röntgenuntersuchungen verwendet wird und den man auch dort entwickeln lassen kann, behelfen. Diese Filme sind zwar etwas klein, dafür aber bereits einzeln gebrauchsfertig abgepackt.

Das gleiche Experiment kann auch als Beispiel für die natürliche Strahlungsbelastung des Menschen dienen. Nach Kaul et al. [5] steigt der statistische Kaliumgehalt bei Männern in früheren Lebensjahren kontinuierlich an, bis er mit 22 Jahren das Maximum von 150 g erreicht hat, und fällt dann mit steigendem Alter linear ab, wobei z. B. ein siebzjähriger Mann nur noch 116 g Kalium in seinem Körper hat. Bei den Frauen verläuft die Kaliumgehaltskurve, pro Gewichtseinheit gesehen, ähnlich. Während aber die Männer mit 27 Jahren ihre Gewichtskonstanz erreichen, nimmt — statistisch gesehen — das Körpergewicht einer Frau kontinuierlich zu. Diese zwei Faktoren (Abnahme des spezifischen Kaliumgehaltes einerseits, Gewichtszunahme mit fortschreitendem Alter andererseits) führen dazu, daß bei den Frauen im Alter zwischen 22 und 50 Jahren der Kaliumgehalt etwa konstant bleibt und ca. 100 g beträgt. Da das menschliche Fettgewebe bedeutend weniger Kalium als die aktive Zellmasse aufweist, bedeutet dieser Befund, daß die aktive Zellmasse (fettfreies Gewebe) bei Frauen bis zu ihrem 50. Lebensjahr etwa konstant bleibt. Für die Berechnung der Aktivität des  $^{40}\text{K}$  Kaliums (langlebiges Nuklid) im menschlichen Körper verwendet man die Beziehungen

$$A = \lambda N \text{ und } \lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Abb. 3a und 3b. Autoradiographie von  $^{40}\text{K}$  Kalium



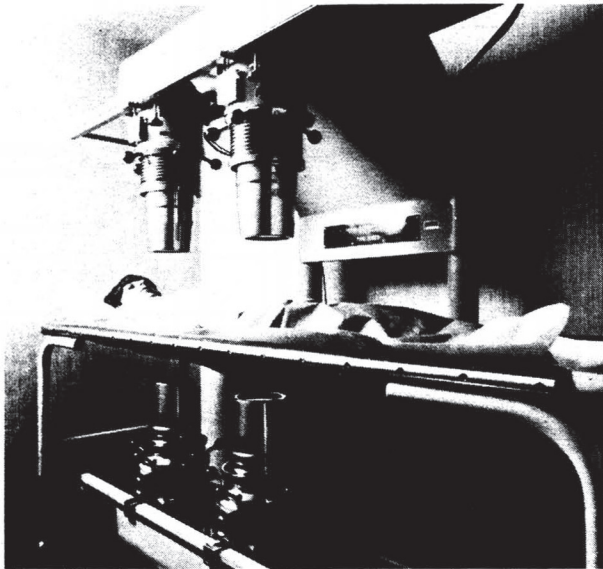


Abb. 4. Ganzkörperzähler (Abb. Dr. K. Dörfel, Kernforschungszentrum Karlsruhe)

wobei

- $A$  = Aktivität,
- $\lambda$  = Zerfallskonstante,
- $N$  = Anzahl der  $^{40}\text{K}$  Kalium-Atome,
- $T_{1/2}$  = Halbwertszeit.

Die Aktivität des natürlichen Kaliums läßt sich folgendermaßen berechnen:

$$A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N_A \cdot b \cdot \frac{m}{M}$$

$N_A$  = Avogadro-Zahl =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$b$  = Anteil des im natürlichen Kalium enthaltenen  $^{40}\text{K}$  Kaliums =  $1,17 \cdot 10^{-4} \%$

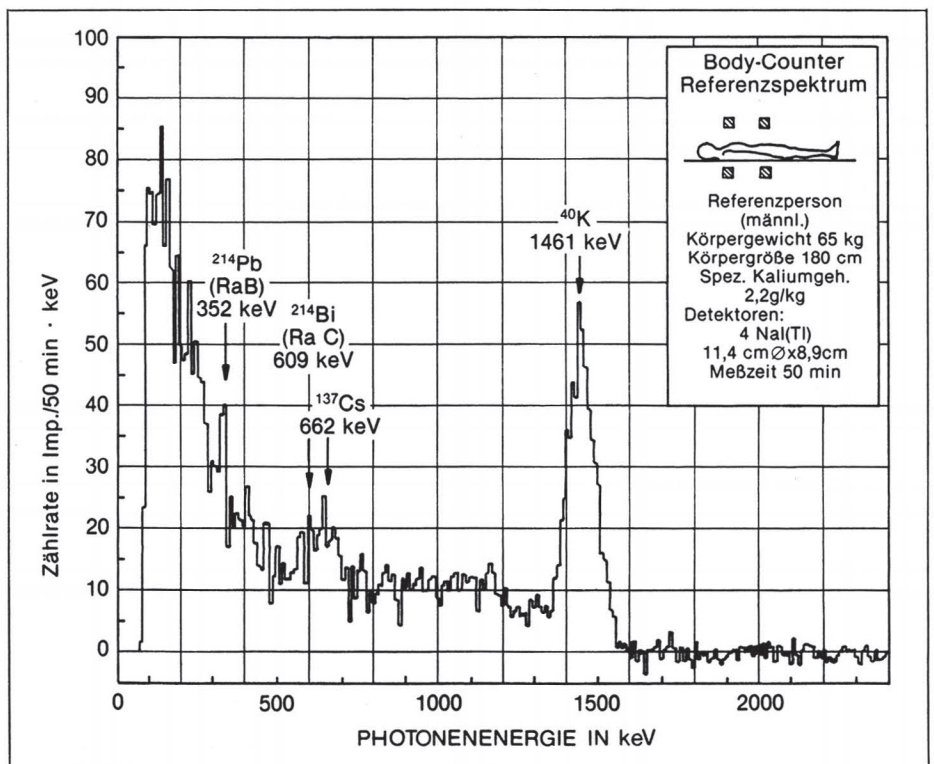
$m$  = Masse des natürlichen Kaliums in g

$M$  = Molare Masse des natürlichen Kaliums = 39,1 g/mol.

Unter Zugrundelegung von 150 g ( $\sim$  Kaliumgehalt eines jungen Mannes) erhalten wir ca.  $4,67 \cdot 10^3 \text{ Bq}$  <sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> 1 Bq (1 = Bécquerel) =  $1 \text{ s}^{-1}$

Abb. 5.  $\gamma$ -Spektrum eines Menschen (Abb. Dr. K. Dörfel, Kernforschungszentrum Karlsruhe)



während der Körper einer Frau ( $\sim 100 \text{ g}$  Kaliumgehalt) immer noch eine Aktivität von ca.  $3,11 \cdot 10^3 \text{ Bq}$  aufweist [5].

Mit  $\sim 190 \text{ g KCl}$  ( $\sim 100 \text{ g K-Gehalt}$ ,  $\sim$  Kaliummenge in Frauenkörper) wurde das in Abb. 3b wiedergegebene Radiogramm bei einer Expositionszeit von 3 Monaten erzeugt.

Die modernen Ganzkörperzähler (Abb. 4) erlauben es, ein komplettes  $\gamma$ -Spektrum eines Menschen bei Expositionszeiten von unter einer Stunde aufzunehmen, wobei der auf  $^{40}\text{K}$  Kalium zurückgehende Photopeak bei  $1,461 \cdot 10^6 \text{ eV}$  deutlich hervortritt. Das in Abb. 5 wiedergegebene Ganzkörperspektrum eines Menschen zeigt, daß einerseits  $^{40}\text{K}$  Kalium die dominierende  $\gamma$ -Aktivität im menschlichen Körper ist, aber auch, daß sowohl natürliche Radionuklide ( $^{214}\text{Pb}$  Blei,  $^{214}\text{Bi}$  Bismut) aus der Uran-Thoriumreihe (hauptsächlich bedingt durch Radoninhalation), wie künstliche, bedingt durch den globalen Fallout thermonuklearer Tests ( $^{137}\text{Cs}$  Caesium), Bestandteile der Nahrungsketten sind und über viele Pfade inkorporiert werden.

### Experiment 2: Zählbeutel eines Fingerzählrohrs

Bei diesem wie auch bei den weiteren Versuchen mit dem Fingerzählrohr ist es von großer Wichtigkeit, daß die Geometriebedingungen der Zählordnung während der Meßreihe auf keinen Fall verändert werden. Zunächst wird das Fingerzählrohr in ein Becherglas von ca. 5 cm  $\varnothing$  eingeführt und axial zentriert. An der Wandung des Becherglases bringt man senkrecht einen Streifen Millimeterpapier an. Aus dem Vorratsgefäß mit hergestellter Kaliumchlorid-Lösung ( $c = 4 \text{ mol/l}$ ) werden dann schrittweise identische Aliquote in das Zählgefäß gegeben und vermessen, bis das Flüssigkeitsgefäß randvoll ist. Anschließend — wieder schrittweise — wird die Nullrate der Anordnung mit destilliertem Wasser bestimmt (Meßzeit bei allen Messungen nicht unter 10 Minuten). Aus der Subtrak-

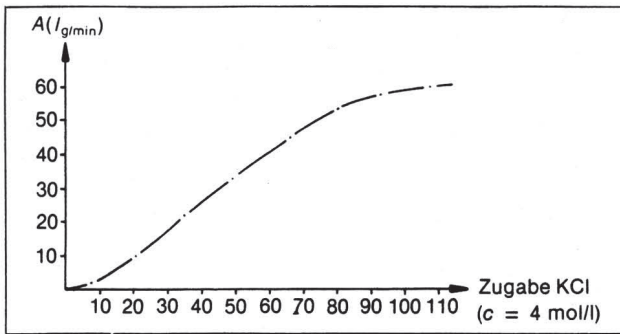


Abb. 6. Nutzrate des Fingerzählrohres (Leybold Nr. 55900) in Abhängigkeit von der Füllhöhe

tion der zugehörigen Impulswertepaare (Meßrate minus Nullrate) erhält man die Nutzrate der Messung  $[I_{g(\text{gefunden})}/\text{min}]$ . Dem gegenüber werden in der Kolonne  $I_{b(\text{berechnet})}/\text{min}$  die Werte eingetragen, die aus der Menge der Lösung, dem Prozentanteil des  $^{40}\text{K}$  Kaliums im natürlichen Kalium sowie aus der Halbwertszeit des  $^{40}\text{K}$  Kaliums unter Anwendung der Zerfallsgesetze berechnet worden sind. Schließlich entnimmt man der Kolonne  $x$  ( $x = I_b/I_g$ ), wieviele theoretische Zerfälle stattfinden müssen, damit wir mit unserer Anordnung einen (!) Zerfall wahrnehmen können. Die Daten sind in Tab. 1 wiedergegeben, die Abhängigkeit von der Füllhöhe zur Nutzrate ist in Abb. 6 dargestellt.

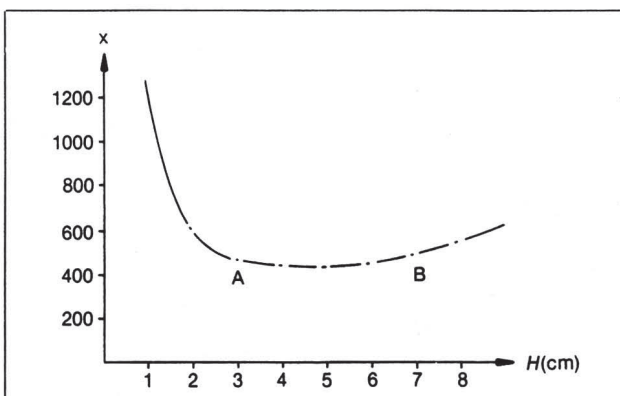
Wäre die Ansprechempfindlichkeit des Zählrohrs bei unterschiedlichen Füllhöhen und damit der Quotient aus Nutzrate und Füllmenge konstant, so sollte Abb. 6 eine Gerade ergeben, was für den mittleren Abschnitt (20—65 ml) annähernd zutrifft. Auch das Verhältnis von  $I_b$  zu  $I_g$  ( $x$ ) müßte konstant bleiben, was nicht der Fall ist. Diese Diskrepanz wird in Abb. 7 gut veranschaulicht, wo dieser Wert ( $x$ ) gegen die Füllhöhe ( $H$ ) aufgetragen ist. Lediglich zwischen den Punkten A und B (dem geraden Teil der S-Kurve in Abb. 6 entsprechend) haben wir einen annähernd gleichen Wert für  $x$  (430—460). Die Punkte A und B stimmen mit den Abmessungen des Kathodennetzes des Zählrohres weitgehend überein.

Dieser Versuch zeigt deutlich, daß nur Messungen mit gleicher Füllhöhe untereinander vergleichbar sind.

### Experiment 3: Absorptionsphänomene in wäßriger Kaliumchlorid-Lösung

Ziel dieses Versuches ist es, sowohl die Selbstabsorption der  $\beta$ -Strahlung einer in Wasser gelösten Kaliumverbindung kennenzulernen, wie auch die Wirkung der als Absorber in Lösung zugegebenen nichtaktiven

Abb. 7. Ansprechempfindlichkeit des Fingerzählrohres (Leybold Nr. 55900) in Abhängigkeit von der Füllhöhe



Tab. 1. Nutzrate und Ansprechempfindlichkeit eines Fingerzählrohres in Abhängigkeit von der Füllhöhe

Füllhöhe $H$ in cm	Zugabe KCl in ml	$I_b/\text{min}$	$I_g/\text{min}$	$\sigma$ ( $\pm I/\text{min}$ )	$x = I_b/I_g$
1	8	2 356,8	1,8	0,8	1 309,3
2	21	6 186,7	10,2	2,4	606,5
3	35	10 311,3	22,3	3,2	462,0
4	51	15 025,0	33,0	3,4	455,3
5	66	19 444,1	45,0	3,8	432,1
6	80	23 568,6	53,8	4,1	438,1
7	94	27 693,1	57,9	4,2	478,3
8	108	31 817,6	60,4	4,2	526,8

Salze in Abhängigkeit von der Protonenzahl des Kations zu untersuchen.

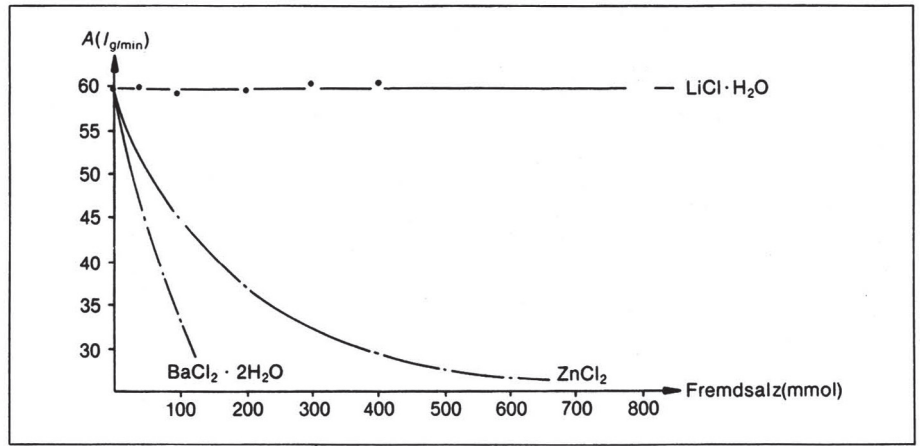
Aus einem Vorratsbehälter werden jeweils doppelte Mengen einer konzentrierten Kaliumchlorid-Lösung (1, 2, 4, 8, 16, 32 ml) in das Flüssigkeitsgefäß der uns aus Experiment 2 bekannten Zählordnung zugegeben, mit destilliertem Wasser bis zur Markierung aufgefüllt, mit einem Glasstab gründlich vermischt und mit dem Fingerzählrohr ausgezählt; die Nullrate wird mit destilliertem Wasser bestimmt. Die erhaltenen Nutzraten werden tabelliert und graphisch dargestellt. Bereits aus der Tabelle wird ersichtlich, daß, obwohl die Kaliummengen in der Meßanordnung jeweils verdoppelt worden sind, die Nutzraten, durch die Selbstabsorption bedingt, einen geringeren Anstieg aufweisen.

Nun wollen wir den Absorptionseffekt verschiedener Salze, die zu unserer Kaliumchlorid-Stammlösung zugesetzt werden, untersuchen. Damit der Kaliumgehalt der Gesamtlösung konstant bleibt und Aussalzeffekte nicht zur Niederschlagsbildung führen, verfährt man folgendermaßen: Ein bestimmtes Volumen der konzentrierten Kaliumchlorid-Lösung, die bei Verdünnung bis zum Meßstrich eine Konzentration von  $c = 2,7$  mol/l ergeben würde, wird in das Meßgerät der Flüssigkeitszählordnung eingegossen. Dazu kommen immer größere Volumina einer konzentrierten Lösung des Absorbersalzes. Die Konzentration und die zugegebenen Volumina sind so bemessen, daß nach anschließendem Auffüllen des Gefäßes mit destilliertem Wasser Lösungen gewünschter Molarität entstehen. Nach Durchmischen der Lösung wird in üblicher Weise ausgezählt und die mit destilliertem Wasser bestimmte Nullrate abgezogen. Die so erhaltenen Ergebnisse mit Lithiumchlorid-Monohydrat, Zinkchlorid und Bariumchlorid-Dihydrat sind in Abb. 8 graphisch dargestellt. Die Steigerung des Absorptionsvermögens bei höherer Protonenzahl (bei äquimolaren Lösungen) ist offensichtlich. Das Absorptionsverhalten des Mediums wurde bei sämtlichen Versuchsreihen als konstant angenommen.

### Experiment 4: Kaliumanalyse

Die Radioaktivität des natürlichen Kaliums sowie sein konstantes Isotopenverhältnis ermöglicht eine quantitative Bestimmung des Kaliumgehaltes auf radiochemischem Wege, was bei Untersuchungen einiger Mischsalze in natürlichen Lagerstätten von Interesse sein kann. Im Labor führt man diesen Versuch folgendermaßen durch: Es werden zwei Vorratsbehälter mit Lösungen von Kalium- und Natriumacetat ( $c = 0,3$  g/ml) angelegt und, zur Bestimmung der Nullrate, die von allen weiteren Meßergebnissen abgezogen

**Abb. 8.** Absorption in einer Kaliumchlorid-Lösung ( $c = 2,7 \text{ mol/l}$ ) in Abhängigkeit vom Fremdionenzusatz



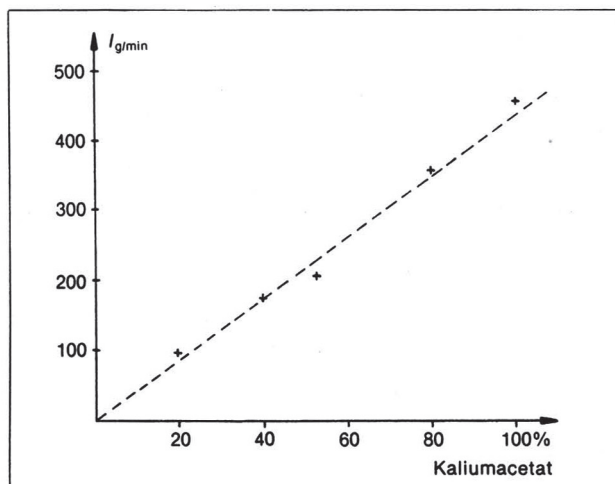
wird, im Fingerzählrohr (s. Versuch 2) die reine Natriumacetat-Lösung vermessen. Anschließend werden Mischlösungen verschiedener Kaliumkonzentrationen hergestellt und aus den Meßdaten eine Eichkurve erstellt. Praktisch kann man dabei folgendermaßen verfahren: Die Zugabe der Kaliumlösung erfolgt mit einer Bürette; anschließend wird das Gefäß bis zu einer Markierung mit Natriumacetat-Lösung gefüllt, umgerührt und vermessen. Die Natriumacetat-Lösung dient dazu, die Absorptionsphänomene aller Lösungen etwa konstant zu halten. Aus den tabellierten Werten wird eine Eichkurve erstellt, die in Abb. 9 wiedergegeben ist. Anschließend wird eine „unbekannte“ Lösung hergestellt und vermessen. Aus der Eichkurve wird man dann den Prozentgehalt des Kaliumacetats ablesen können.

Bei Meßzeiten von 5–10 Minuten und 5 Meßpunkten auf der Eichgeraden wird man leicht eine Genauigkeit von  $\pm 5\%$  erzielen können. Bei längeren Meßzeiten (bzw. wiederholten Messungen) und mehreren Eichpunkten kann man das Ergebnis auf  $\pm 2\text{--}3\%$  einengen. Da Kalium- und Natriumacetat verschiedener Provenienz und Aufbewahrungsart variierenden Feuchtigkeitsgrad aufweisen, sind die Salze vorher im Exsiccator schonend zu trocknen.

### Experiment 5: Bestimmung der Löslichkeit von Kaliumsalzen

Eine gesättigte Lösung eines zu untersuchenden Kaliumsalzes wird hergestellt, vom Bodenkörper dekantiert und mit einem Fingerzählrohr (oder Bechierzählrohr) ausgezählt. Parallel dazu wird eine Eichkurve

**Abb. 9.** Eichkurve zur Kaliumbestimmung in Lösungen



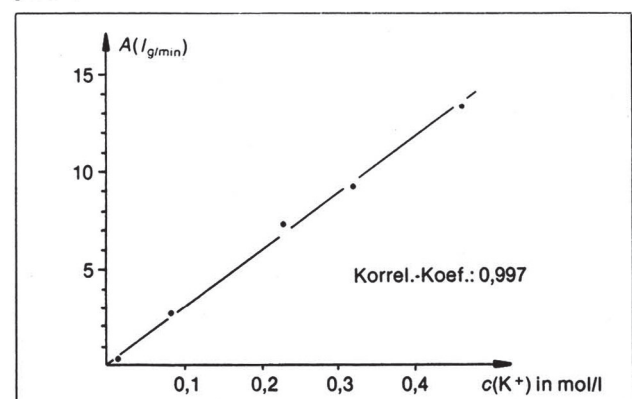
der Kaliumchlorid-Lösung erstellt und an Hand der Eichkurve der Kaliumgehalt bestimmt. Arbeitet man z. B., wie in unserem Fall, mit Kaliumperchlorat, so weiß man von vornherein, daß das Salz schwer löslich ist und daher nur geringe Kaliumchloridkonzentrationen in Frage kommen. Die Daten für die Eichkurve sind in Tab. 2 zusammengestellt, bei der in der linken Spalte das Volumen einer Kaliumchlorid-Lösung,  $c = 1 \text{ mol/l}$ , angegeben ist, die jeweils auf 108 ml (= Fassungsvermögen des Bechierzählrohres) verdünnt wurde; die nächste Spalte gibt die Molarität der verdünnten Lösung wieder. Trägt man gegeneinander die jeweils im Bechierzählrohr enthaltene Molzahl des Kaliums und die ermittelte Impulsrate auf, so führt dies in unserem Beispiel zu einer Geraden mit befriedigendem Korrelationskoeffizienten (Abb. 10). Bei der ausgezählten gesättigten Kaliumperchlorat-Lösung wurden 4,2 imp/min gezählt; die aus der Eichkurve abgelesene Molarität liegt zwischen 1,14 und 1,15, was sehr gut mit dem Literaturwert [6] von 0,12 mol/l bei 25 °C übereinstimmt.

Da das von uns benutzte Bechierzählrohr bereits mehrere Jahre im Betrieb war, wies es eine unverhältnismäßig hohe Nullrate auf. Daher war eine Verlänge-

**Tab. 2.** Daten zur Erstellung der Eichgeraden (Bestimmung der Löslichkeit von Kaliumperchlorat)

KCl ( $c = 1 \text{ mol/l}$ )	$c(\text{KCl})$ in mol/l	$Iq/\text{min}$	$\sigma(\pm I/\text{min})$
2	0,0185	0,3	2,8
10	0,092	2,7	2,9
25	0,23	7,3	3,0
35	0,32	9,2	3,0
50	0,46	13,3	3,0

**Abb. 10.** Eichgerade zur Bestimmung der Löslichkeit von Kaliumperchlorat



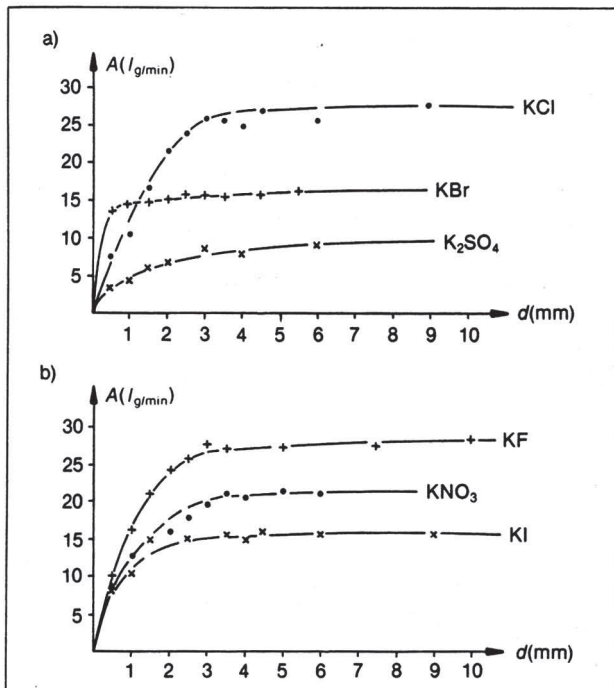


Abb. 11a und 11b. Selbstabsorptionsmessungen von Kaliumsalzen

zung der Meßzeit unvermeidlich. Aber auch bei Zählzeiten von 15 min erschien die Standardabweichung, zumindest bei niedrigeren Kaliumchloridkonzentrationen, unverhältnismäßig hoch.

Aus der radiometrisch ermittelten Kaliumkonzentration der gesättigten Kaliumperchlorat-Lösung läßt sich das Löslichkeitsprodukt dieser Verbindung berechnen.

#### Experiment 6: Selbstabsorption in Kaliumsalzen

Kaliumsalze werden ca. 2 h bei 110 °C getrocknet und möglichst gleichmäßig in einem Mörser zerrieben. Man füllt in ein Becherglas, welches mit Millimeterkala versehen ist, eine bestimmte Schicht eines Kaliumsalzes ein, wobei darauf zu achten ist, daß die Schichtdicke überall gleich und die Oberfläche eben ist <sup>2)</sup>. Dann wird mit einem genau in die Mitte zentrierten Endfensterzählrohr gemessen; der Abstand Salzschicht/Zählrohr sollte möglichst klein sein (1–2 mm) und bei sämtlichen Versuchen gleich bleiben. Anschließend wird eine weitere Portion der gleichen Substanz auf das vorhandene Salz aufgeschichtet, gleichmäßig verteilt und wieder vermessen. Die Prozedur wird fortgesetzt, bis die letzten Messungen eine Impulskonstanz aufweisen. Der Verlauf der Meßreihen ist in Abb. 11a und 11b wiedergegeben, wo die Nutzrate gegen die Schichtdicke aufgetragen ist. Man erhält so die Selbstabsorptionskurven. Vergleicht man die gemessenen Nutzraten bei einer Schichtdicke von 5 mm (s. Tab. 3), wo in allen Fällen das Maximum bereits erreicht worden ist, mit dem prozentualen Kaliumanteil und dem Anionenradius der vermessenen Verbindungen, so wird man folgendes feststellen: Der Kaliumanteil einer Verbindung kann nicht allein für die an der Oberfläche einer Kaliumsalzschicht gemessene Aktivität verantwortlich sein; es muß auch der Ionenradius des Anions (s. Kaliumsulfat) eine Rolle spielen, wobei das größere Anion für stärkere Ab-

<sup>2)</sup> Durch Einwiegen kann die Substanzportionierung präzisiert werden.

Tab. 3. Selbstabsorption in Kaliumsalzen — Nutzraten bei 5 mm Schichtdicke in Beziehung zum Kaliumanteil

	$A_{\max}(d = 5 \text{ mm})$	Anionenradius (nm)	%K
KF	28	0,133	67
KCl	25	0,181	52
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10,5	0,295	45
KNO <sub>3</sub>	22,5	0,175	38
KBr	16	0,196	33
KI	15	0,220	23

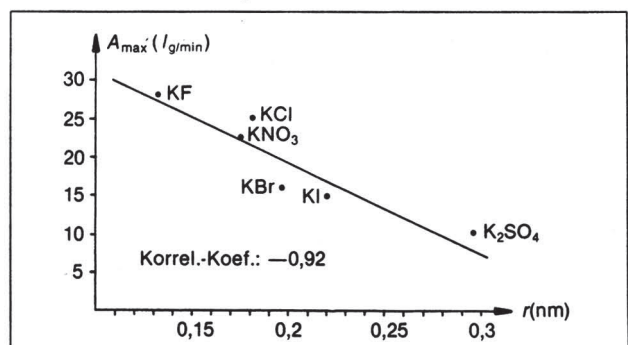
sorption verantwortlich zeichnet. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 12 veranschaulicht, in der die Nutzraten aus Tab. 3 gegen die jeweiligen Anionenradien aufgetragen sind.

#### Experiment 7: Ermittlung der Halbwertszeit von <sup>40</sup>K Kalium

Für diesen Versuch muß man die in Frage kommenden <sup>40</sup>K Kalium-Mengen quantitativ bestimmen können (Absolutmessungen). Im Falle des pulverisierten Kaliumchlorids weiß man aus Versuch 6, daß bei geringen Schichtdicken von 1–2 mm die gemessene Impulszahl proportional zur Schichtdicke ist, die Selbstabsorption spielt also eine untergeordnete Rolle (vgl. Abb. 11a). Anders ausgedrückt, bei solchen Schichtdicken sind relative <sup>40</sup>K Kalium-Messungen mit unserem Endfensterzählrohr möglich. Um auf die Gesamtzahl der stattgefundenen Zerfälle während einer Messung Schlüsse ziehen zu können, muß man den Geometriefaktor der Meßanordnung bestimmen. Bei nicht punktförmigen Strahlern, wie es bei diesem Versuch der Fall sein wird, geschieht es am einfachsten durch eine Analogmessung mit einem Präparat (oder, noch einfacher, Standard) bekannter Aktivität und möglichst ähnlicher Strahlenqualität. Wichtig ist dabei, daß die Geometrie der Anordnung (vor allem der Abstand Probe/Zählrohr) unverändert bleibt, die Vergleichssubstanz nach Möglichkeit eine Strahlung ähnlicher Energie hat und dazu eine vergleichbare Fläche einnimmt (Idealfall). Der für unseren Aufbau bestimmte Geometriefaktor (der meistens in Prozent der wahrgenommenen Zerfälle ausgedrückt wird) war 1,4%, was bedeutet, daß nur jedes 71. Zerfallsereignis registriert wurde. Der Geometriefaktor von 1,4% ist deshalb so klein ausgefallen, weil die Oberfläche der Probensubstanz größer als die des Zählrohres war (Grund: Bessere Kontrolle der homogenen Schichtdicke). Mit gleicher Anordnung, aber einem fast punktförmigem Strahler läßt sich der Geometriefaktor problemlos erheblich steigern.

Es wurden mehrere getrocknete, fein pulverisierte und gewogene Kaliumchlorid-Chargen in ein Becherglas (Ø 25 mm, wie bei der Bestimmung des Geometrie-

Abb. 12. Selbstabsorption in Kaliumsalzen — Nutzraten bei 5 mm Schichtdicke in Beziehung zum Anionenradius



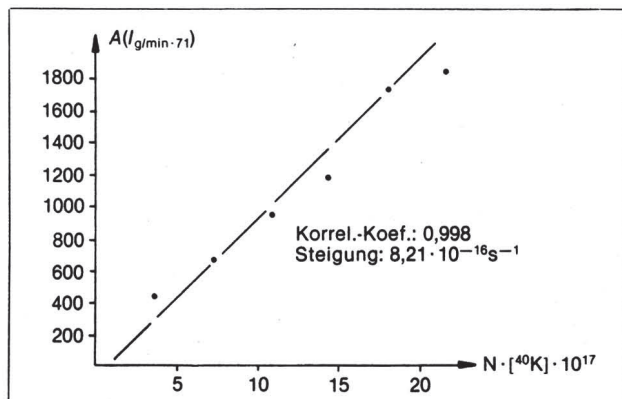


Abb. 13. Zur Halbwertszeitbestimmung von  $^{40}\text{K}$  Kalium

Tab. 4. Daten zur Ermittlung der Halbwertszeit von  $^{40}\text{K}$  Kalium

Einwaage KCl in g	$N_0$ Tchn. $^{40}\text{K}$ Kalium ( $\times 10^{17}$ )	$I_g/\text{min} \cdot 71$	$I_g/\text{min}$	$\sigma(\pm I/\text{min} \cdot 71)$
0,381	3,63	6,0	426	106
0,762	7,26	9,3	660	110
1,142	10,88	13,2	940	116
1,523	14,51	16,6	1180	120
1,905	18,15	24,3	1725	131
2,286	21,78	25,7	1825	132

faktors) gebracht, gleichmäßig verteilt und ausgezählt. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden mit dem Faktor 71 multipliziert, um Rückschlüsse auf die Gesamtzahl der Zerfallereignisse zu haben; auch die Standardabweichung wurde daher mit dem gleichen Faktor (71) multipliziert. Schließlich wurde die Anzahl der  $^{40}\text{K}$  Kalium-Atome (pro Charge) berechnet und alle diese Daten in Tab. 4 zusammengefaßt.

Es gilt: 
$$A = \lambda N = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

Trägt man die ermittelten Impulse gegen die Anzahl der eingesetzten  $^{40}\text{K}$  Kalium-Atome auf, so erhält man die Zerfallskonstante  $\lambda$  als Steigung der Geraden

$$\left( \lambda = \frac{A}{N} \right),$$

vergl. Abb. 13. Aus der Gleichung

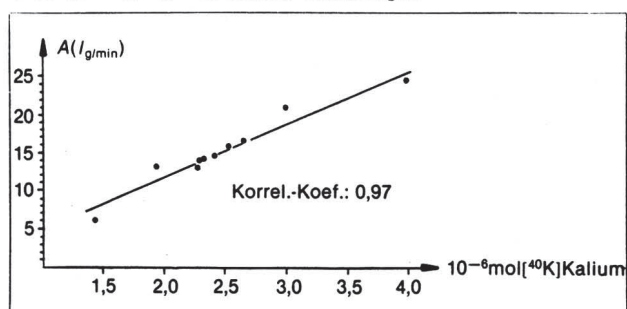
$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$$

läßt sich der Wert von  $T_{1/2}$  berechnen, der in unserem Fall  $1,16 \cdot 10^9$  a ergab und somit dem Literaturwert von  $1,28 \cdot 10^9$  a [3] sehr nahe kommt.

### Experiment 8: Nachweis der prozentualen Gleichverteilung des Isotops $^{40}\text{K}$ Kalium in verschiedenen Kaliumverbindungen

Neben dem Nachweis der Gleichverteilung des

Abb. 14. Graphische Darstellung der Gleichverteilung des  $^{40}\text{K}$  Kaliums in verschiedenen Kaliumverbindungen



Tab. 5. Daten zum Nachweis der Gleichverteilung des Isotops  $^{40}\text{K}$  Kalium in verschiedenen Kaliumverbindungen

Substanz	M in g/mol	Einwaage in g	$10^{-6}$ mol $^{40}\text{K}$	$I_g/\text{min}$	$\sigma(\pm I/\text{min})$
KCl	74,55	2,000	3,09	20,8	1,2
KBr	119,04	1,996	1,93	13,1	1,1
KF	58,1	2,010	3,99	24,2	1,3
$\text{K}_2\text{SO}_4$	174,26	2,010	2,66	16,5	1,2
$\text{KO}_2\text{CCH}_3$	98,14	1,950	2,29	13,8	1,2
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	270,32	2,988	2,54	15,9	1,2
$\text{KNO}_3$	101,1	2,001	2,28	13,0	1,1
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	294,2	2,994	2,34	14,0	1,2
$\text{KMnO}_4$	158,03	1,984	1,45	6,1	1,0
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	368,72	1,948	2,43	14,4	1,2

$^{40}\text{K}$  Kalium-Isotops in den verschiedenen kaliumhaltigen Verbindungen kann durch diesen Versuch demonstriert werden, daß die Eigenschaft der Radioaktivität, und damit auch die Halbwertszeit, mit seltenen Ausnahmen unabhängig von der chemischen Umgebung des zerfallenden Kernes ist [7, 8].

Nachdem man sich ein Ensemble verschiedener Kaliumsalze zusammengesellt hat, mißt man die Aktivität von jeder der möglichst exakt eingewogenen Kaliumsalzmengen. Dabei ist zu beachten, daß — neben der wie immer möglichst konstant zu haltenden Geometrie — die Salze nur in einer geringen Schichtdicke vermessen werden.

Tab. 5 gibt die eingesetzten Massen einzelner Salze, ihren berechneten  $^{40}\text{K}$  Kalium-Gehalt sowie die Nutzraten der Messungen wieder.

Die Gleichverteilung des  $^{40}\text{K}$  Kalium-Isotops in den verschiedenen kaliumhaltigen Verbindungen kann als erwiesen gelten, wenn sich zwischen dem eingewogenen  $^{40}\text{K}$  Kalium und den detektierten Impulsen eine lineare Beziehung finden läßt. Abb. 14 gibt die Relation dieser Größen für die vermessenen Salze graphisch wieder. Durch die in dieser Abbildung wiedergegebene gute Korrelation kann die geforderte lineare Abhängigkeit dieser Größen und somit die Gleichverteilung des  $^{40}\text{K}$  Kalium-Isotops in den untersuchten Verbindungen als bestätigt gelten.

#### Danksagung

Unser Dank gilt Herrn Prof. Dr. Kiefer und Herrn Dr. Dörfel vom Kernforschungszentrum Karlsruhe für die Überlassung der Abb. 4 und 5 sowie Herrn H. Krefß von Leybold-Heraeus für die Unterstützung auf dem experimentellen Sektor. Ein Teil der Messungen wurde im Strahlenschutzlabor des BRK (Traunstein) ausgeführt, wofür wir Herrn Kreisgeschäftsführer J. Kraller herzlich danken.

#### Literatur

- [1] G. P. Thomson, Phil. Mag. [6] 42, 863 (1921)
- [2] A. O. Nier, Phys. Rev. [2] 48, 1935
- [3] W. Seelmann-Eggebert et al., Karlsruher Nuklidkarte. Karlsruhe, 5. Auflage, 1981
- [4] A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin, New York, 91.—100. Auflage, 1985, S. 943—944
- [5] K. Aurand et al. (Hrsg.), Die natürliche Strahlenexposition des Menschen. Stuttgart 1974
- [6] Küster-Thiel-Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln. Berlin, 101. Aufl., 1972, S. 136
- [7] C. Keller, Zum Einfluß der chemischen Bindung auf die Halbwertszeit. Chemiker-Zeitung 95, 364 (1975)
- [8] R. Schwankner, Radiochemie-Praktikum. Paderborn-München-Wien-Zürich 1980

#### Anschriften der Verfasser:

Dr. Victor Wishnevsky, Hans-Joachim Müller und Bernhard Rieger, Institut für Anorganische Chemie der Universität München, Meiserstraße 1, 8000 München 2, und Dipl.-Chem. Robert J. Schwankner und Dipl.-Chem. Markus Eiswirth, Institut für Physikalische Chemie der Universität München, Sophienstraße 11, 8000 München 2