

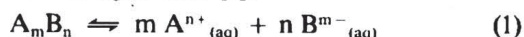
# Zur Radioanalytik eines heterogenen Gleichgewichts — Löslichkeitsprodukt von Kaliumperchlorat

Herrn Prof. Dr. Wolfgang Glöckner, zur Vollendung des 60. Lebensjahres gewidmet

Von Victor Wishnevsky, Robert J. Schwankner und Doris Lienert

## 1 Grundlagen

In einer gesättigten Lösung befinden sich die solvatisierten Ionen mit jenen, im Gitter des Bodenkörpers im heterogenen (temperaturabhängigen) Gleichgewicht, dessen dynamischer Charakter sich z. B. durch Tracerstudien belegen läßt [1].



Gemäß dem Massenwirkungsgesetz läßt sich unter den Annahmen

- konstante Aktivität des Bodenkörpers ( $A_m B_n$ )
  - niedrige Ionenkonzentration (so daß keine thermodynamischen Aktivitäten einzuführen sind)
- das Löslichkeitsprodukt ( $Lp$ ) definieren.

$$Lp = c_A^{n+} \cdot c_B^{m-} \quad (2)$$

Die Löslichkeit des betreffenden Salzes ergibt sich demnach zu:

$$c_{A_m B_n} = \sqrt[m+n]{\frac{Lp}{m^n \cdot n^m}} \quad (3)$$

Die Verknüpfung zu einem Satz thermodynamischer Basisdaten  $\Delta G_i^0$  [2] erfolgt über

$$K_i = \exp(-\Delta G_R^0/RT) \quad (4)$$

und gestattet somit einen rein kalkulatorischen Zugang zum Löslichkeitsprodukt.

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

Seit 1916 ist bekannt [3], daß das mit einem Anteil von 2,58 % [4] an der Erdkrinde omnipräsente natürliche Kalium zu 0,0118 % aus radioaktivem  $^{40}\text{K}$  Kalium besteht.

Die Kernumwandlung erfolgt mit einer Halbwertszeit von  $1,28 \cdot 10^9$  a unter  $\beta^-$ -Emission und K-Einfang (EC) (vgl. Abb. 1).

Mit der Strahleneinwirkung von  $^{40}\text{K}$  Kalium erklärt sich die violette Verfärbung in Steinsalzlagerstätten [5], was auf die radiogene Bildung von F-Zentren zurückzuführen ist [6].

Die Bildung von  $^{40}\text{Ar}$  Argon durch K-Einfang dient als wichtiger Monitor der geologischen Altersbestimmung.

Besonders die Düngemittelindustrie hat sich die Gehaltsbestimmungen wäßriger Lösungen von Kaliumsalzen auf dem Weg der Aktivitätsmessung zu eigen gemacht [7].

Für das Jahr 1975 läßt sich für eine Kali-Düngerproduktion von  $\approx 14 \cdot 10^6$  t ein Wiedereintrag

von  $4 \cdot 10^{14}$  Bq  $^{40}\text{K}$  Kalium-Aktivität in den Boden abschätzen [8].

## 3 Radioanalytische Ermittlung des Löslichkeitsprodukts von Kaliumperchlorat

Die für  $t = 298$  K tabellierten Löslichkeiten von Kaliumperchlorat in Reinstwasser [9], [10], [11]

- 148,83 mmol/l
- 148 mmol/l
- 148,8 mmol/l

ließen nach ersten Abschätzungen eine Aktivitätsbestimmung mit Fingerzählrohr (*Leybold 55 900*) möglich erscheinen [12].

Es wurden 600 ml gesättigte Lösung von Kaliumperchlorat bereitet ( $T = 298$  K), dekantiert und in ein temperiertes Becherglas ( $T = 298 \pm 0,2$  K;  $2r = 8,5$  cm;  $h = 10$  cm) überführt.

Das Becherglas ist mit einem eng anliegenden Zylindermantel aus Bleiblech ( $d = 2,5$  mm) gegen externe Strahleneinwirkung abgeschirmt. Zur Messung wird ein zuvor in Deionat mindestens einstündig gewässertes Flüssigkeitszählrohr eingetaucht und axial zentriert.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit kann die Lack-schutzschicht des Zählrohrs mit konzentrierter Salpetersäure entfernt werden, allerdings ist dann bei mäßigem Lichteinfall (UV-Störanteil!) zu experimentieren. Die Meßzeit betrug 30 Minuten; es ist darauf zu achten, daß stets die identische Meßgeometrie gewahrt bleibt.

Die Bestimmung der Nullrate erfolgt zu Beginn und Ende einer Meßreihe in Deionat. Durch Subtraktion des erhaltenen Mittelwerts von den Meßwerten erhält man die „Nutzrate“;

$$R_N = R_M - R_0 \text{ [Imp/min]} \quad (5)$$

welche in Tab. 1 zusammengefaßt sind.

Abb. 1 Umwandlung von  $^{40}\text{K}$  Kalium ( $T_{1/2} = 1,28 \cdot 10^9$  a)

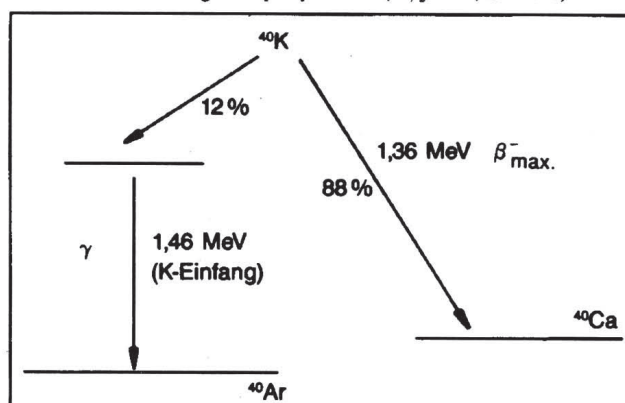
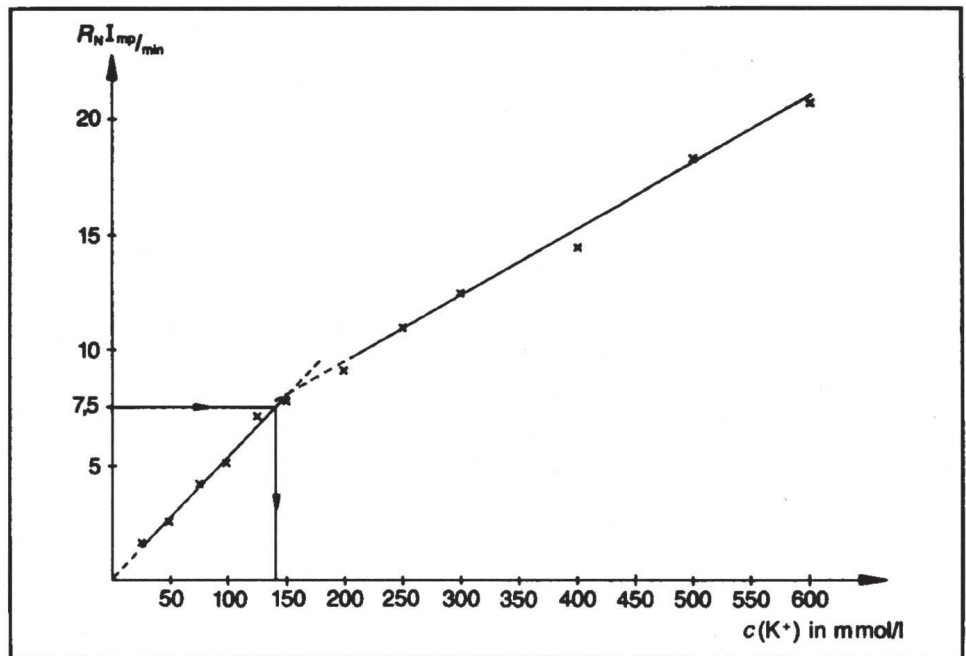


Abb. 2 Eichgerade mit Kaliumchlorid-Lösung; der einer für  $T = 298\text{ K}$  gesättigten Kaliumperchlorat-Lösung entsprechende Meßwert ist zwecks Ermittlung der Gleichgewichtskonzentration ( $c_{\text{K}^+}(\text{aq})$ ) eingezeichnet.



Zur Erstellung der Eichreihe wurde Kaliumchlorid (p. a.) eingewogen.

#### 4 Auswertung

Trägt man die Kaliumkonzentration gegen  $R_N$  auf (Abb. 2), so ergibt sich, daß der Kurvenzug in erster Näherung durch zwei Geraden approximierbar ist.

Für den allein für die Bestimmung des Löslichkeitsprodukts interessanten Bereich:  $25\text{ mmol/l} \leq c_{\text{K}^+}(\text{aq}) \leq 150\text{ mmol/l}$  ergibt sich ein Regressionskoeffizient  $r^2 = 0,984$ . Für den Bereich höherer Konzentrationen:  $150\text{ mmol/l} < c_{\text{K}^+}(\text{aq}) \leq 600\text{ mmol/l}$ , in welchem sich der Einfluß der Selbstabsorption bemerkbar macht, erhält man für  $r^2 = 0,990$ .

Die gemessene Nutzrate für die gesättigte Kaliumperchlorat-Lösung betrug  $R_N(\text{KClO}_4) = 7,5\text{ Imp/min}$ .

Sucht man auf der Eichgeraden für Kaliumchlorid den entsprechenden Abszissenwert auf, so erhält man  $0,141\text{ mmol/l}$ .

Die hiermit stillschweigend gemachte Annahme, daß im Bereich niedriger Konzentrationen das Selbstabsorptionsverhalten der Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ) in Kaliumsalzlösungen vom (1,1)-Typ nur geringfügig differiert, wird durch das Resultat  $141\text{ mmol/l}$  (Literatur  $140\text{--}148\text{ mmol/l}$  [9–11]) befriedigend bestätigt.

Tab. 1. Eichreihe mit Kaliumchlorid ( $T = 298\text{ K}$ )

$c(\text{KCl})$ (mmol/l)	$R_M$ (Imp/min)	$R_N$ (Imp/min)
Deionat	$42,4 \cong R_0$	—
25	44,1	1,7
50	45,0	2,6
75	46,6	4,2
100	47,5	5,1
125	49,6	7,2
150	50,2	7,8
200	51,5	9,1
250	53,4	11,0
300	54,9	12,5
400	56,9	14,5
500	60,8	18,4
600	63,2	20,8

Wir hoffen einmal mehr gezeigt zu haben [1, 7, 12], daß mit natürlichen radioaktiven Substanzen im Praktikumsbereich interessante physikochemische Fragestellungen bei vertretbarem Aufwand ausgeführt werden können.

#### Literatur

- [1] R. J. Schwankner, M. Eiswirth, F. Weigel und V. Wishnevsky, J. Chem. Educ. **59**, 608 (1982)
- [2] R. C. Weast (Edt), Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Cleveland 1977
- [3] G. P. Thomson, Phil. Mag. [6] **42**, 863 (1921)
- [4] A. F. Holleman und E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie. de Gruyter, Berlin—New York, 81—90. Aufl. 1976
- [5] A. O. Nier, Phys. Rev. **48**, 283 (1935)
- [6] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Themen zur Festkörperchemie I — Modellvorstellungen und Anwendungsaspekte. Aulis, Köln 1984
- [7] R. J. Schwankner, Radiochemie-Praktikum — Einführung in das kern- und radiochemische Grundpraktikum, UTB 1068. Schöningh, Paderborn—München—Wien—Zürich 1980
- [8] B. Rieger und H.-J. Müller, Arbeitsbericht zum radiochemischen Wahlpflichtpraktikum. Universität München (1984)
- [9] H. H. Willard und G. F. Smith, J. Chem. Soc. **45**, 293 (1923)
- [10] F. Flöttmann, Z. Anal. Chem. **73**, 37 (1928)
- [11] F. Flöttmann, Z. Anal. Chem. **73**, 19 (1928)
- [12] R. J. Schwankner, V. Wishnevsky, H.-J. Müller, B. Rieger und M. Eiswirth, Praxis (Chemie) **34**, 32 (1985)

#### Anschriften der Verfasser:

Dr. Robert J. Schwankner, Dipl.-Chem., Konservator, Leiter der Abteilung Chemie — Deutsches Museum, Museumsinsel, 8000 München 22; Dr. Victor Wishnevsky, Dipl.-Chem. Doris Lienert, cd. Dipl.-Chem., Institut für Anorganische Chemie der Ludwig Maximilians-Universität, Abt. Radiochemie, Meiserstr. 2, 8000 München 2