

# Skriptum zum nuklearchemischen Praktikum

Neuaufgabe 2008

Abteilung Nuklearchemie der Universität zu Köln

# Inhaltsverzeichnis

Abbildungen	2
Tabellen	2
1 Vorbemerkung zur Neufassung 2008	3
2 Radiochemische Arbeitsregeln	4
3 Charakteristik eines Geiger-Müller-Zählrohrs, statistischer Fehler (Versuch A1)	6
4 Auflösungszeit eines Geiger-Müller-Auslesezahlrohrs (Versuch A2)	9
5 Absorption von $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen (Versuch A3)	10
6 Abhängigkeit eines $^{32}\text{P}$ - bzw. $^{204}\text{Tl}$ -Präparats von Art und Dicke der Unterlage, Rückstreuung (Versuch A4)	13
7 Versuche zum Strahlenschutz: Aktivitäts- und Dosisleistungsmessung, Dekontamination (Versuch A5)	14
7.1 Durchführung . . . . .	14
8 Bestimmung des Selbstabsorptionskoeffizienten von $^{35}\text{S}$ - $\beta$ -Strahlung in $\text{BaSO}_4$ -Präparaten (Versuch A6)	15
9 Bestimmung kurzer Halbwertzeiten durch Aufnahme von Zerfallskurven (Versuch A7)	17
9.1 Zerfall und Nachbildung radioaktiver Kerne . . . . .	17
10 Aufnahme und Vergleich verschiedener $\gamma$ -Spektren (Versuch A8)	23
11 Messung der natürlichen Radioaktivität von Paranüssen (Versuch A9)	24
12 Absolutmessung von Radioaktivität mit dem Flüssigszintillationszähler ( <i>Liquid Scintillation Counter, LSC</i> ), Versuch A10	25
13 Aktivierungsanalyse (Versuch B1)	26
14 Aktivierungsanalyse, Variante (Versuch B2)	27
15 Abtrennung eines Radionuklids durch Fällung mit isotopem Träger (Versuch B3)	28
16 Abtrennung eines Radionuklids durch Fällung mit isotopem Träger (Versuch B5)	29
17 Trennung von Radionukliden mit Hilfe eines Ionenaustauschers (Versuch B6)	30
18 Szilard-Chalmers-Effekt und Isomerentrennung (Versuch B7)	32
19 Löslichkeitsbestimmung (Versuch B8)	34
20 Analyse durch Isotopenverdünnung (Versuch B9)	35

<b>21 Untersuchung von Austauschreaktionen mit Hilfe radioaktiver Indikatoren (Isotopenaustausch, Versuch B10)</b>	<b>37</b>
<b>22 Die Chemie des Neptuniums, Element 93 (Versuch B11)</b>	<b>39</b>

## Abbildungsverzeichnis

1	Charakteristik eines Geiger-Müller-Zählrohrs . . . . .	7
2	Reichweite von $\beta$ -Strahlung in Aluminium . . . . .	12
3	Zerfallskurven von Mutter- und Tochteraktivitäten unterschiedlicher Halbwertszeit . . . . .	20
4	Wirkungsquerschnitt der Aktivierung von Silber mit Neutronen. Im niedrigen Energiebereich (0.025 eV entsprechen etwa thermischen Energien bei Raumtemperatur) ist $\sigma \propto \frac{1}{v}$ ; bei höheren Energien treten Resonanzen auf. Die beiden stabilen Silberisotope $^{107}\text{Ag}$ und $^{109}\text{Ag}$ haben unterschiedliche Resonanzenergien. . . . .	22

## Tabellenverzeichnis

1	vorbereitete Lösungen . . . . .	15
2	Chemisches Verhalten von Np . . . . .	41

## 1 Vorbemerkung zur Neufassung 2008

Das Praktikumskript wurde überarbeitet und ergänzt. Erstmals wurden im Praktikum Halbleiterzähler (Ge(Li)-Detektoren und Oberflächensperschichtzähler) eingesetzt und Daten mit ADCs aufgenommen. Dadurch konnte auf die Flüssigkeitszählrohre verzichtet werden, für die kein Ersatz mehr zu erhalten war.

Neu eingeführt ins Praktikum wurde die Untersuchung natürlicher Radioaktivität (Paranüsse) und die NAA von Cu in Aluminiumfolie, die Versuche zum Strahlenschutz und die Versuche zur Neptuniumchemie.

Im Praktikumskript ergänzt wurden zusätzliche Erläuterungen und Grafiken, teilweise dem aktuellen Mainzer Praktikumskript entnommen. Neben U. Herpers sie daher Dank den Autoren bzw. Überarbeitern des Mainzer Skriptums: K.E. Seyb (1961), W. Grimm, W. Herzog, J.V. Kratz (1972), G. Klein, G. Tittel, M. Weis (1977), H. Ohm (1982), T. Blaich, H. Tetzlaff, T. Karlewski (1986), H. Rimke, J. Rogowski, U. Scherer (1989), K. Lützenkirchen (1989, 1992, 1995, 1998), C. Wirtz (1998), J. Brockmann, C. Grüning, E. Strub (2000), N. Erdmann (1998, 2005), H. Hummrich, M. Piel, Ta. Reich (2005) T.Lauer, K.Eberhardt, H.Hummrich, M.Jahn (2007).

## 2 Radiochemische Arbeitsregeln

Beim Arbeiten mit radiochemischen Substanzen besteht die Gefahr einer äußeren Strahlenbelastung und die Gefahr einer radioaktiven Kontamination, die zur Beeinträchtigung der Messung und zu einer inneren Strahlenbelastung führen kann.

### Maßnahmen zur Vermeidung einer äußeren Strahlenbelastung

1. Messung der Strahlung durch Dosimeter und Monitor; im Bedarfsfall hinter einer *geeigneten* Abschirmung arbeiten, damit die Strahlenbelastung niedrig gehalten wird.
2. Durchführung der radiochemischen Operationen mit dem geringstmöglichen Zeitaufwand. Dazu Arbeitsgang vorher genau festlegen, alle notwendigen Reagenzien und Geräte bereitstellen und unbekannte Reaktionen zuerst mit inaktivem Material ausprobieren.

### Maßnahmen zu Vermeidung einer radioaktiven Kontamination

**Information** Vorher über radioaktive und chemische Eigenschaften der verwendeten Nuklide informieren. Die Verflüchtigung radioaktiver Substanzen während einer chemischen Operation kann zu gefährlicher Kontamination führen. Die Unterbrechung einer radiochemischen Arbeit ist durch gründliche Vorbereitung zu vermeiden.

**Kontaminationsvermeidung** In einem möglichst eng begrenzten Bereich arbeiten, der nach der Arbeit leicht auf radioaktive Kontamination überprüft werden kann. Arbeitsplätze mit Plastikfolie abdecken, die für die verwendeten Lösungen undurchlässig ist; darüber saugfähiges Papier legen. Arbeiten mit radioaktiven Lösungen sind in einer Kunststoffwanne durchzuführen. Radioaktive Lösungen dürfen nicht mit dem Mund abpipettiert werden. Beim Erhitzen radioaktiver Lösungen in einem Becherglas muss dieses mit einem Uhrglas abgedeckt werden, um das Verspritzen radioaktiver Substanz zu vermeiden. Zudem sollte ein Glasstab zur Verhinderung von Siedeverzügen in das Becherglas gestellt werden. Trockene radioaktive Präparate müssen vor Luftzug geschützt werden.

**Umgang mit Kontaminationen** Trotz aller Vorsicht kann in einem begrenzten Bereich eine Kontamination vorkommen, wenn z.B. ein Spritzer einer radioaktiven Lösung oder ein offenes Messpräparat auf den Fußboden fällt. Es muss dann sofort versucht werden, die Kontamination zu beseitigen. Ist das nicht gleich vollständig möglich, muss die Stelle abgegrenzt und gekennzeichnet werden, so dass eine Verschleppung der Radioaktivität zu anderen Stellen unmöglich ist. Wer glaubt, eine durch Unvorsichtigkeit herbeigeführte Kontamination verheimlichen zu müssen, ist für ein radiochemisches Labor untragbar. Unbedingte Ehrlichkeit gegenüber Mitarbeitern ist in solchen Fällen das oberste Gebot.

Nach einer radiochemischen Arbeit (auch bei einer Unterbrechung der Arbeit) sind Arbeitsplatz, Hände und Schuhsohlen, sowie auch die nähere Umgebung des Arbeitsplatzes mit einem Monitor zu prüfen, damit auch unbemerkte Kontaminationen rechtzeitig festgestellt und nicht auf Türklinken, in die Messanordnung und in andere Bereiche verschleppt werden.

**Kennzeichnung von Stoffen** Behälter, die radioaktive Substanzen enthalten, sind auffallend zu kennzeichnen mit Angabe von Art und Menge der radioaktiven Substanz und einem Datum. Die Aufbewahrung einer solchen Substanz hat so zu erfolgen, dass eine Gefährdung anderer oder Missbrauch durch Unbefugte ausgeschlossen sind. Geräte, die mit Radioaktivität in Berührung gekommen sind, sind ebenfalls zu kennzeichnen und von anderen Geräten getrennt aufzubewahren.

**Abfallbehandlung** Radioaktive Abfälle (Lösungen und feste Präparate) werden je nach Art und Konzentration der vorliegenden Radionuklide nach den Bestimmungen der Strahlenschutzverordnung beseitigt. Generell sollte darauf geachtet werden, die Abfallmengen in angemessenem Umfang gering zu halten, z.B. die Menge an Spülösungen. Im Praktikum werden radioaktive Abfälle in folgende 6 Kategorien sortiert: kurzlebige Abfälle mit  $t_{1/2} < 100$  Tagen (fest – flüssig organisch – flüssig anorganisch); langlebige Abfälle mit  $t_{1/2} > 100$  Tagen (fest – flüssig organisch – flüssig anorganisch).

### 3 Charakteristik eines Geiger-Müller-Zählrohrs, statistischer Fehler (Versuch A1)

#### Aufgabenstellung

##### Teil 1

Die Charakteristik eines Geiger-Müller-Zählrohrs ist aufzunehmen und graphisch darzustellen. Man gebe an:

1. Einsatzspannung
2. eine günstige Arbeitsspannung
3. die Steigung

##### Teil 2

Man untersuche die Abhängigkeit des Statistischen Fehlers (Standardabweichung) einer Zählrate von der Gesamtpulszahl, wobei die Nullrate und der Fehler der Nullrate berücksichtigt werden sollen.

#### Zubehör

##### Teil 1

1 aktives Präparat bzw. Lösung,  
Glockenzählrohr bzw. Becherzählrohr mit Zählblock und Zählgerät,  
einfaches Millimeterpapier.

##### Teil 2

Aktives Präparat,  
Glockenzählrohr mit Zählblock und Meßgerät.

#### Theorie

Funktionsweise von Ionisationskammern, Proportionalzählern und Geiger-Müller-Zählrohren.

#### Ausführung

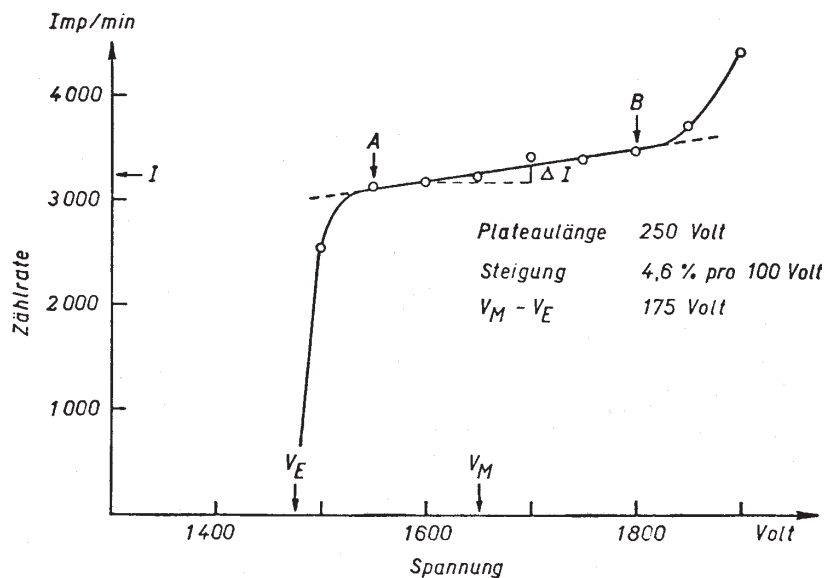
##### Teil 1

Nach Einschalten des Gerätes und kurzer Wartezeit drehe man die Hochspannung am Potentiometerknopf langsam hoch, bis die ersten Impulse gezählt werden (*Einsatzspannung*  $V_E$ ). Dann drehe man die Hochspannung schrittweise um 10 (oder auch um 20) Volt höher und messe jeweils mindestens 1000 Impulse. Bei einer ausreichend hohen Zählrate sollte man für jede Spannungseinstellung mehrere Werte bestimmen und den Mittelwert bilden. Aufgetragen wird die (mittlere) Impulszahl/Messzeit = Zählrate gegen die Spannung.

Das Ende des Plateaus zeigt sich durch ein rascheres Ansteigen der Zählrate mit der Spannung an (vgl. Abb. 1). Man sollte das Zählrohr keinesfalls längere Zeit über dem Plateauende betreiben, da es sonst sehr schnell unbrauchbar wird. Um

sicherzugehen, sollte man in der Nähe des (vermutlichen) Plateauendes die Spannung zunächst bei geöffnetem Zählkanal stufenlos erhöhen, bis sich der rasche Anstieg der Impulsfrequenz auf dem Zählwerk zu erkennen gibt. Man schalte dann sofort die Hochspannung wieder herunter und kann anschließend die Reststrecke des Plateaus stufenweise ausmessen.

Bei guten (neuen) Endfensterzählrohren kann sich das Plateau über 200-300 Volt erstrecken; bei Flüssigkeitszählrohren ist es im Allgemeinen kürzer. Im übrigen erhält man umso kleinere Plateaulängen, je länger das Zählrohr in Betrieb ist. Man sollte von Zeit zu Zeit die Charakteristik neu aufnehmen, um zu vermeiden, dass die ursprünglich gewählte Arbeitsspannung  $V_M$  außerhalb des Plateaus liegt. Gewöhnlich arbeitet man mit etwa 100 V oberhalb der Einsatzspannung.



**Abbildung 1:** Charakteristik eines Geiger-Müller-Zählrohrs

Die Steigung ( $\tan \phi$ ) des Plateaus ist nach Abb. 1 durch das Verhältnis  $(I_B - I_A)/(V_B - V_A)$  definiert. Es erscheint sinnvoller, eine "relative" Steigung anzugeben, d.h. die Differenz  $I_B - I_A$  durch die mittlere Zählrate  $I_M$  (bei  $V_M = (U_B + U_A)/2$ ) zu dividieren. Mit  $I_M = (I_B + I_A)/2$  ist dann die "prozentuale Steigung" gleich

$$m = \frac{(I_B - I_A) \cdot 2}{I_B + I_A} \cdot \frac{100\%}{V_B - V_A} \quad (1)$$

Wenn wir die Angabe generell auf das Intervall 100 Volt beziehen, dann erhalten wir für die prozentuale Steigung im Intervall 100 V

$$m = \frac{(I_B - I_A) \cdot 2}{I_B + I_A} \cdot \frac{100 \cdot 100\%}{V_B - V_A} \quad (2)$$

Dieser Wert soll angegeben werden; er darf den Wert 15% nicht überschreiten, da sonst das Zählrohr unbrauchbar ist.

## Teil 2

Zunächst bestimme man bei einer Messzeit von 10 Minuten die Nullrate ( $I_0 = N_0/t$ ) und ihre Standardabweichung  $\sigma_0 = \sqrt{N_0}/t$ . Dann wird das Präparat im Zählblock in eine Position gebracht, in der die Zählrate 200-500  $\text{min}^{-1}$  beträgt. Man bestimme für 1/4, 1/2, 1, 2, 3, 5, 7 und 10 Minuten die Impulszahl und rechne die jeweiligen Zählraten  $I_i = N_i/t_i$  und ihre Standardabweichung aus. Anzugeben sind als Ergebnis die Nettozählraten  $I_i - I_0$  und ihre Standardabweichungen

$$\sigma_I = \sqrt{\sigma_0^2 + \sigma_i^2} = \sqrt{N_0/t_0^2 + N_i/t_i^2} \quad (3)$$

sowie die prozentualen Fehler

$$\Delta I = \frac{\sqrt{(N_0/t_0^2 + N_i/t_i^2)}}{I_i - I_0} \cdot 100\% \quad (4)$$

Mit einer entsprechend aktiven Lösung (200-500  $\text{min}^{-1}$ ) kann der Versuch auch mit einem Flüssigkeitszählrohr durchgeführt werden.

## **4 Auflösungszeit eines Geiger-Müller-Auslesezahlrohrs (Versuch A2)**

### **Aufgabenstellung**

Die Auflösungszeit eines Geiger-Müller-Auslösezählrohres ist nach der Zwei-Präparate-Methode zu bestimmen.

### **Zubehör**

Zählgerät mit GM-Zählrohr und Zählblock  
2 Präparate (Aktivität wurde auf eine passende Unterlage gebracht und halbiert)  
1 gleich große Präparateunterlage

### **Theorie**

Totzeit von Detektoren zur Messung ionisierender Strahlung  
Löschverhalten des GM-Zählrohrs

### **Ausführung**

Die beiden Präparate lassen sich in gut reproduzierbarer Lage auf ihre Unterlage bringen, was besonders wichtig ist, damit die Zählwirksamkeit konstant bleibt. Man messe sowohl in der ersten als auch in der zweiten Position des Zählblocks beide Präparate gemeinsam und (in der gleichen Lage) jedes für sich. Damit der statistische Messfehler unter 1% bleibt, müssen in allen Fällen mindestens 10000 Impulse gezählt werden. Bei den Einzelmessungen und bei der Bestimmung der Nullrate entferne man vorsichtshalber das zweite bzw. beide Präparate aus der Nähe des Zählblocks. Die Totzeit wird (für beide Zählblock-Positionen getrennt) ausgerechnet.

## 5 Absorption von $\beta$ - und $\gamma$ -Strahlen (Versuch A3)

### Aufgabenstellung

#### Teil 1

Man bestimme die Durchlässigkeit von Aluminiumfolien verschiedener Dicke für die  $\beta$ -Strahlung zweier verschiedener Radionuklide und stelle sie in Abhängigkeit von der Absorberdicke graphisch dar. Aus der Absorptionskurve ermittle man die jeweilige *Halbwertsdicke*  $d_{1/2}$  der Absorption und aus dem Diagramm (Abbildung 2) die  $\beta$ -Maximalenergien der beiden Strahler.

#### Teil 2

Mit Blei als Absorbermaterial soll die Absorptionskurve eines  $\gamma$ -Strahlers aufgenommen und ebenfalls  $d_{1/2}$  und Maximalenergie ermittelt werden (Diagramm liegt aus).

### Zubehör

Glockenzählrohr mit Zählblock und Messgerät  
Halblogarithmisches Papier

#### Teil 1

ein reiner  $\beta$ - und ein  $\beta/\gamma$ -Strahler  
Aluminiumfolien verschiedener Dicken (angegeben in  $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

#### Teil 2

ein starkes  $\gamma$ -Präparat ( $^{137}\text{Cs}$ )  
Bleifolien verschiedener Dicke  
eine Aluminiumfolie

### Theorie

Energiebestimmung von  $\beta$ - und  $\gamma$ -Strahlung  
 $\beta$ -Spektrum  
Fermi-Kurie-Plot

### Ausführung

#### Teil 1

Die Aluminiumfolien werden (nacheinander) in die oberste, das jeweilige Präparat in die zweitoberste Position des Zählblocks gelegt. Man zähle jeweils mindestens 1000 Impulse (Variation der Messzeit) und ziehe von den gewonnenen Zählraten den vorher bestimmten Nulleffekt ab. Anschließend trage man auf halblogarithmischem Papier die Nettozählraten gegen die Absorberdicken (in  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) auf, ermittle aus der Kurve die Halbwertsdicke  $d_{1/2}$  und lese aus dem beigegebenen Diagramm die entsprechende Energie ab. Bei dem  $\beta/\gamma$ -Präparat ist der "Untergrund" vor Bestimmung der Halbwertsdicke von den gemessenen Werten abzuziehen und die neue Kurve ebenfalls zu zeichnen. Streng genommen sind als "Absorber" auch die durchstrahlte Luftschicht und das Zählrohrfenster (dessen Dicke

in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  meist angegeben ist) zu berücksichtigen. Da wir aber hier nur die (relative) Halbwertsdicke messen, kann eine entsprechende Abszissenkorrektur unterbleiben.

## Teil 2

Zur Aufnahme der  $\gamma$ -Absorptionskurve wird das  $^{137}\text{Cs}$ -Präparat wie unter 5 beschrieben, jedoch mit einer hinreichend dicken Al-Folie abgedeckt, in die zweitoberste Position des Zählblocks gelegt. Die Bleiabsorber schiebe man in die oberste Position. Man trage wiederum die Nettozählraten im halblogarithmischen Maßstab gegen die Absorberdicke (auf  $\text{mg}/\text{cm}^2$  umrechnen) auf und bestimme Halbwertsdicke und  $\gamma$ -Energie.

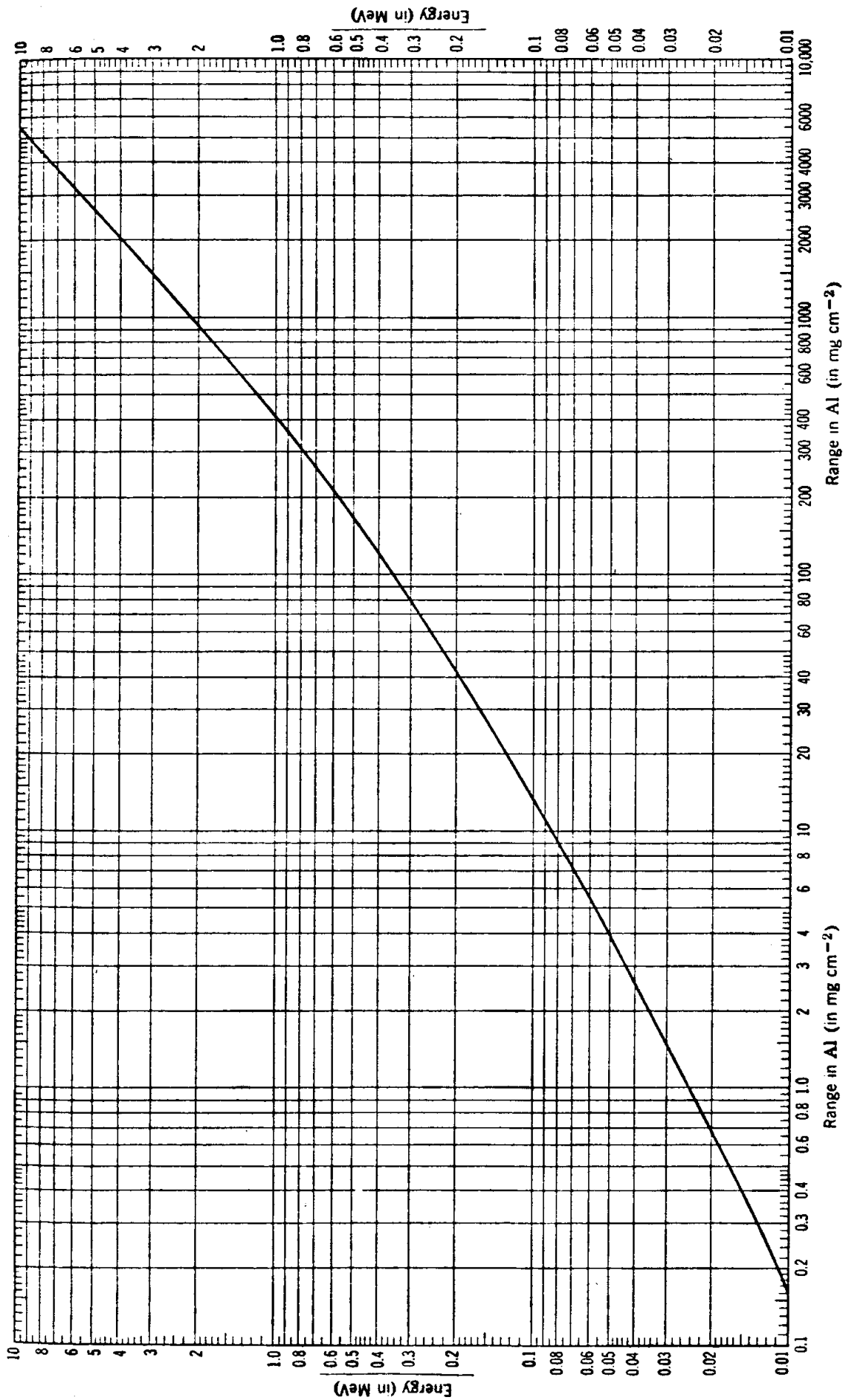


Abbildung 2: Reichweite von  $\beta$ -Strahlung in Aluminium

## 6 Abhängigkeit eines $^{32}\text{P}$ - bzw. $^{204}\text{Tl}$ -Präparats von Art und Dicke der Unterlage, Rückstreuung (Versuch A4)

### Aufgabenstellung

Man messe den Rückstreueffekt für zwei  $\beta$ -Strahler verschiedener  $\beta$ -Maximalenergie:

1) Thallium-204 ( $E_{\text{max}} = 0.77 \text{ MeV}$ ; Maximalreichweite  $\approx 280 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), und zwar in Abhängigkeit von der Dicke der Präparatunterlage (Aluminium).

2) Phosphor-32 ( $E_{\text{max}} = 1.7 \text{ MeV}$ ; Maximalreichweite  $\approx 785 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) a) in Abhängigkeit von der Unterlagen-Schichtdicke (Aluminium) b) in Abhängigkeit von der Kernladung (Ordnungszahl) des rückstreuenden Materials bei Rückstreusättigung.

### Zubehör

Ein  $^{32}\text{P}$ - und ein  $^{204}\text{Tl}$ - Präparat mit sehr dünner Unterlage (Schichtdicke vernachlässigbar)

Al-Folien verschiedener Dicke

Folien bzw. Bleche verschiedener Elemente

Einspannvorrichtung

Glockenzählrohr, Zählblock und Zählgerät

### Vorsichtsmaßnahmen

Die beiden Präparate sind, um eine Fremdabsorption weitgehend zu vermeiden, nicht abgedeckt. Die Oberseite der Präparatefolien darf daher nicht mit den Händen berührt werden.

### Ausführung

Damit die Zählgeometrie (Zählrohrabstand) bei allen Unterlagendicken erhalten bleibt, lege man die Präparate mit ihren Unterlagen nicht einfach in das Zählblockfach ein, sondern schiebe sie von unten an ein Rippenpaar heran und befestige die jeweiligen Unterlagen mit Hilfe der Einspannfeder. Zunächst messe man bei den Präparaten die Abhängigkeit des Rückstreufaktors von der Dicke der Al-Unterlage und stelle sie graphisch dar. Anschließend soll für das  $^{32}\text{P}$ -Präparat die Abhängigkeit der Rückstreuung von der Ordnungszahl des Rückstreumaterials ermittelt werden. Die verwendeten Bleche haben Sättigungsdicke.

## 7 Versuche zum Strahlenschutz: Aktivitäts- und Dosisleistungsmessung, Dekontamination (Versuch A5)

### Aufgabenstellung

Man untersuche einen präparierten Abzug auf Kontaminationen und beseitige diese fachgerecht (mündliche Anweisungen vom Assistenten).

### Theorie

Dosisbegriffe: Ionendosis, Energiedosis, Ortsdosis, Personendosis, Teilkörperdosis, Dosisleistung

### 7.1 Durchführung

Bei der Durchführung dieser Versuche ist gedanklich davon auszugehen, dass eine *unbekannte* Kontamination *unbekannt hoher Menge* vorhanden sein kann. Maxime ist die strikteste Vermeidung der Verschleppung von Kontamination. Zweckmäßig ist es, alle Arbeiten, bei denen Kontaminationsgefahr besteht, von einer Person ausführen zu lassen und alle Handreichungen von einer zweiten Person.

Mit dem Kontaminationsmonitor untersuche man den Abzug auf mögliche Kontaminationen. Wird der Messbereich überschritten, ist eine Dosisleistungsmessung vorzunehmen. Befindet sich die entdeckte Kontamination auf einem Gegenstand, der dekontaminiert werden kann, so reinige man ihn in (in dieser Reihenfolge) je dreimal mit Wasser, Aceton, Dekontaminationslösung, Stahlwolle. Zwischen den Reinigungsschritten messe man jeweils.

Wischprobe

Szintillationsmessung

## 8 Bestimmung des Selbstabsorptionskoeffizienten von $^{35}\text{S}$ - $\beta$ -Strahlung in $\text{BaSO}_4$ -Präparaten (Versuch A6)

### Aufgabenstellung

Es soll die Aktivität des energiearmen  $\beta$ -Strahlers  $^{35}\text{S}$  ( $E_{\max} = 0.167 \text{ MeV}$ ) in Abhängigkeit von der Dicke des Messpräparates ( $\text{BaSO}_4$ ) bei gleichbleibender Gesamtaktivität gemessen und der Selbstabsorptionsfaktor ermittelt werden.

### Zubehör

$^{35}\text{SO}_4$ -Lösung trägerfrei; dazu 10 ml-Messpipette  
BaCl<sub>2</sub>-Lösung (0.10 M)  
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (0.05 M)  
2 Büretten  
10 Glasstäbe  
20 Bechergläser 50 ml  
10 Präparatehalter (durch Bekleben mit Tesafilm gebrauchsfertig machen)  
Hahnsche Nutsche mit Saugflasche  
Membranfilter

### Vorsichtsmaßnahmen

Die aktiven Lösungen und die offenen  $\text{BaSO}_4$ -Präparate sind sehr sorgfältig zu handhaben, um einer Kontamination der Geräte und Arbeitstische vorzubeugen.

### Ausführung

Es werden 10 Präparate mit gleicher  $^{35}\text{S}$ -Aktivität, aber steigenden Mengen  $\text{BaSO}_4$  hergestellt und die Aktivität gemessen. Zunächst werden folgende Lösungspaare (a) und (b) in den 50 ml-Bechergläsern hergestellt (Bechergläser nummerieren - ebenso die Präparatehalter!).

**Tabelle 1:** vorbereitete Lösungen

Präp. Nr.	a		b		
	ml BaCl <sub>2</sub> -Lösung	ml H <sub>2</sub> O	ml $^{35}\text{SO}_4$ -Lösung	ml H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ml H <sub>2</sub> O
1	0.5	10	1	0.5	10
2	1.0	8	1	1.0	10
3	1.5	5	1	1.5	10
4	2.5	5	1	2.5	5
5	5.0	5	1	5.0	5
6	7.5	-	1	7.5	-
7	10.0	-	1	10.0	-
8	12.5	-	1	12.5	-
9	15.0	-	1	15.0	-
10	20.0	-	1	20.0	-

Die jeweils zusammengehörigen Lösungen werden getrennt erhitzt und zusammengegossen (BaCl<sub>2</sub> in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Nach Abkühlen wird das Gemisch über eine Hahnsche Nutsche mit Membranfilter (Papierfilter unterlegen) abgesaugt. Die

trockengesaugten Membranfilter (keine organischen Lösungsmittel verwenden) werden auf die inzwischen vorbereiteten Präparatehalter montiert und unter dem Glockenzählrohr gemessen. Man trage die gemessenen Zählraten nach Abzug des Nulleffekts gegen die entsprechende Präparatedicke in  $\text{mg}/\text{cm}^2$  auf und extrapoliere die Kurve gegen die Schichtdicke 0 (belegte Filterfläche:  $8.3 \text{ cm}^2$ , Molmasse des  $\text{BaSO}_4$ :  $233 \text{ g/mol}$ ). In einem zweiten Diagramm trage man den Selbstabsorptionskoeffizienten  $\mu_S$  gegen die Schichtdicke (in  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) auf.

## 9 Bestimmung kurzer Halbwertzeiten durch Aufnahme von Zerfallskurven (Versuch A7)

### Aufgabenstellung

Es sollen die Halbwertszeiten der radioaktiven Nuklide bestimmt werden, die durch kurzzeitige Bestrahlung von Silber- und Rhodiumblech mit thermischen Neutronen entstanden sind.

### Zubehör

Rhodium- und Silberblech  
Americium-Beryllium-Neutronenquelle im Paraffinblock  
Zählrohr-Messplatz - neben der Neutronenquelle aufgestellt  
Stoppuhr  
halblogarithmisches Papier

### Theorie

Weitere Methoden zur Bestimmung von Halbwertzeiten  
Bestimmung von Halbwertzeiten aus komplexen Zerfallskurven

#### 9.1 Zerfall und Nachbildung radioaktiver Kerne

Der radioaktive Zerfall eines Nuklids kann zu einem Tochternuklid führen, das seinerseits radioaktiv ist. Die zeitliche Veränderung der Zahl  $N_2$  der Tochteratome ergibt sich dann zu :

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1 \cdot \lambda_1 - N_2 \cdot \lambda_2 \quad (5)$$

$N_1 \cdot \lambda_1$  ist die Zerfallsrate des Mutternuklids,  $N_2 \cdot \lambda_2$  die Zerfallsrate des Tochternuklids. Liegen zur Zeit  $t = 0$   $N_{1,0}$  Mutteratome vor, so folgt :

$$\frac{dN_2}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} - \lambda_2 \cdot N_2 \quad (6)$$

Nach Erweitern dieser Gleichung mit  $e^{\lambda_2 t}$  kann

$$\lambda_2 \cdot N_2 \cdot e^{\lambda_2 t} = N_2 \cdot \frac{d(e^{\lambda_2 t})}{dt}$$

eingeführt werden. Gl. (6) erhält dadurch eine leicht integrierbare Form :

$$\frac{dN_2}{dt} \cdot e^{\lambda_2 t} + N_2 \cdot \frac{d(e^{\lambda_2 t})}{dt} = \lambda_1 \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} \cdot e^{\lambda_2 t} \quad (7)$$

Die Integration dieser Gleichung ergibt :

$$N_2 \cdot e^{\lambda_2 t} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} \cdot e^{\lambda_2 t} + C \quad (8)$$

Für  $N_2 = N_{2,0}$  bei  $t = 0$  ist

$$C = N_{2,0} - N_{1,0} \cdot \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (9)$$

**Allgemeines Nachbildungsgesetz** für ein radioaktives Tochternuklid :

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_{1,0} \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_{2,0} \cdot e^{-\lambda_2 t} \quad (10)$$

Wenn bei  $t = 0$  keine Tochteratome vorhanden sind, fällt der letzte Summand der Gl. (10) weg :

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot N_{1,0} \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (11)$$

Für die Nachbildung der **Zerfallsrate** des Tochternuklids gilt  $A_2 = N_2 \cdot \lambda_2$  :

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot A_{1,0} \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (12)$$

und für die Zerfallsrate von Mutter- und Tochteraktivität

$$A_{1+2} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot A_{1,0} \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + A_{1,0} \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (13)$$

**Diskussion der Gl. (12) und Gl. (13) (siehe dazu Abb. 3):**

1. Bedingung: $T_1 \gg T_2; \lambda_1 \ll \lambda_2; T_1 \gg t$
---

Dann ist:  $\lambda_2 - \lambda_1 \simeq \lambda_2$  und  $e^{-\lambda_1 t} \simeq 1$ .

Im Untersuchungszeitraum gilt  $A_1 = A_{1,0} = \text{const.}$ , und aus Gl. (12) folgt

$$A_2 = A_{1,0} \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}). \tag{14}$$

Nach dieser Gleichung ist in einer reinen Muttersubstanz :

bei	$t = 0$	$(e^{-0} = 1)$	$A_2 = 0$
	$t \ll T_2$	$(1 - e^{-\lambda_2 t}) \simeq \lambda_2 t$	$A_2 \simeq \lambda_2 t \cdot A_{1,0}$
	$t = T_2$	$(e^{-\ln 2} = 0.5)$	$A_2 = 0.5 \cdot A_{1,0}$
	$t = 2 \cdot T_2$		$A_2 = 0.75 \cdot A_{1,0}$
	$t = 10 \cdot T_2$		$A_2 = 0.999 \cdot A_{1,0}$
	$t \rightarrow \infty$		$A_2 = A_{1,0}$

Nach zehn Halbwertszeiten des Tochternuklids zerfallen praktisch ebenso viele Atome des Tochternuklids, wie durch den Zerfall des Mutternuklids gebildet werden; dann ist  $A_1 = A_2$ . Diesen Zustand bezeichnet man als **säkulares** oder **Dauer-Gleichgewicht**.

Zum Vergleich mit der Nachbildungsgleichung soll die **Zerfallsgleichung** des reinen Tochternuklids mit  $A_2 = A_1$  bei  $t = 0$  diskutiert werden :

$$A_2 = A_1 \cdot e^{-\lambda_2 t} \tag{15}$$

bei  $t = T_2$  ist  $A_2 = 0.5 \cdot A_1$ ; bei  $t = 2 \cdot T_2$  :  $A_2 = 0.25 \cdot A_1$ ; bei  $t = 10 \cdot T_2$  :  $A_2 = 0.001 \cdot A_1$  und bei  $t = \infty$  :  $A_2 = 0$ . Die Summe von nachgebildeter und zerfallener Tochteraktivität ist zu jeder Zeit  $t$  konstant.

In der Praxis wird entsprechend der Nachweisempfindlichkeit  $\varepsilon$  des Meßverfahrens nur ein Teil  $I = A \cdot \varepsilon$  der Zerfallsrate  $A$  gemessen. Außerdem kann eine reine Nachbildungsfunktion von  $A_2$  bzw.  $I_2 = 0$  an nur unter folgenden Voraussetzungen gemessen werden:

1. die Abtrennung des Tochternuklids vom Mutternuklid bei  $t = 0$  muss quantitativ sein;
2. es darf nur Strahlung des Tochternuklids gemessen werden. Andernfalls bildet die Strahlung des Mutternuklids einen konstanten Untergrund.

Die messbare Nachbildungskurve wird durch folgende Gleichung beschrieben :

$$I = I_\infty \cdot (1 - e^{-\lambda_2 t}) \tag{16}$$

Durch Umformen der Gl. (16) und Logarithmieren erhält man :

$$\ln(I_\infty - I) = \ln I_\infty - \lambda_2 \cdot t \tag{17}$$

Trägt man die Differenz zwischen dem Sättigungswert und den einzelnen Meswerten logarithmisch gegen  $t$  auf, so ergibt sich eine Gerade, aus der die Halbwertszeit des Tochternuklids ermittelt werden kann.

2. Bedingung:  $T_1 > T_2$

Die Nachbildungskurve der Tochteraktivität Gl. (12) steigt von  $A_2 = 0$  an und geht durch ein **Maximum** bei

$$t_{max} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (18)$$

Bei großem  $t$  wird in Gl. (12)  $e^{-\lambda_2 t}$  gegenüber  $e^{-\lambda_1 t}$  vernachlässigbar, so daß die Tochteraktivität mit der Halbwertszeit des Mutternuklids im **laufenden Gleichgewicht** abfällt. Im laufenden Gleichgewicht gelten folgende Beziehungen :

$$A_2 = \frac{T_1}{T_1 - T_2} \cdot A_1 \quad \text{und} \quad N_2 = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \cdot N_1 \quad (19)$$

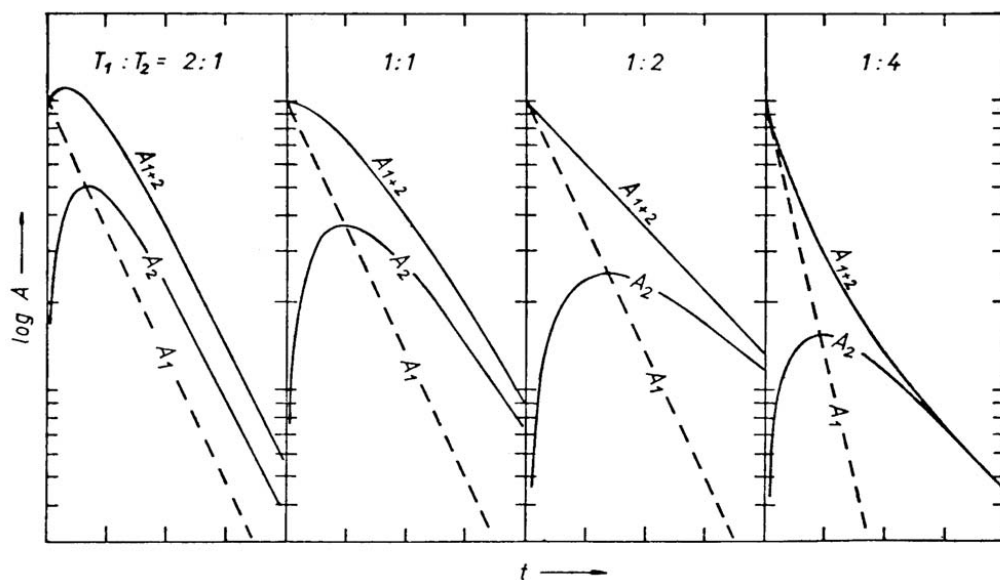
3. Bedingung:  $T_1 = T_2$

Gl. (12) ist in diesem Fall auf folgende Weise zu lösen: Nach Reihenentwicklung der beiden e-Funktionen  $e^{-\lambda_1 t}$  und  $e^{-\lambda_2 t}$  wird die Differenz der Reihen durch  $(\lambda_2 - \lambda_1)t$  dividiert. Setzt man nun  $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$ , so resultiert die Reihe für  $e^{-\lambda t}$ . Die Nachbildungsgleichung für  $T_1 = T_2$  lautet:

$$A_2 = \lambda \cdot t \cdot A_{1,0} \cdot e^{-\lambda t} \quad (20)$$

4. Bedingung:  $T_1 < T_2$

Die Nachbildungskurve Gl. (12) steigt von  $A_2 = 0$  an, erreicht bei  $t_{max}$  nach Gl. (18) das Maximum und fällt mit  $T_2$  ab, wenn bei großem  $t$   $e^{-\lambda_1 t}$  vernachlässigbar klein gegen  $e^{-\lambda_2 t}$  wird (d.h. nach praktisch vollständigem Zerfall der Mutteraktivität).



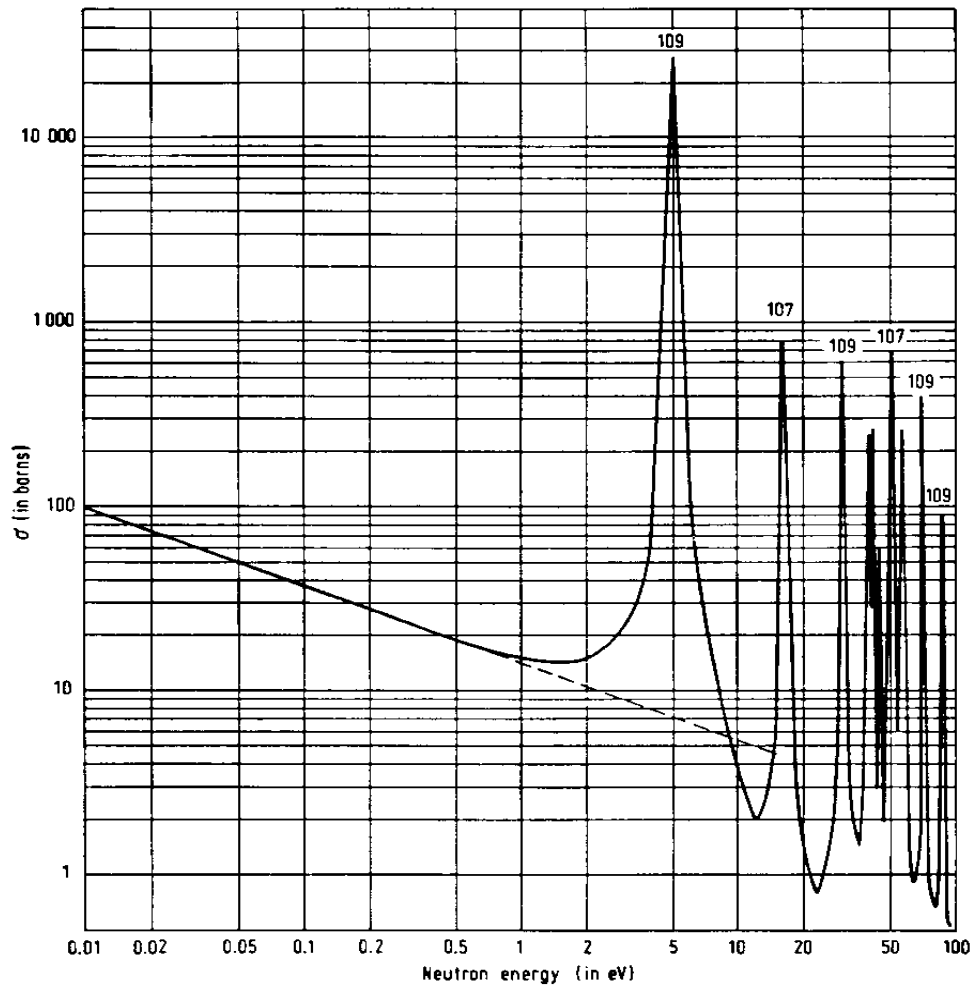
**Abbildung 3:** Zerfallskurven von Mutter- und Tochteraktivitäten unterschiedlicher Halbwertszeit

## Ausführung

Zunächst wird das Rhodiumblech in der Neutronenquelle bestrahlt. Man stelle zunächst eine Messzeit von 10 s ein. Das bestrahlte Rhodiumblech bringe man sodann möglichst rasch in den vorbereiteten Zählrohrblock (Prüfen → Messen, Hochspannung!) und beginne mit der Messung:

1. Alle 15 s messe man 10 s (s.o.) bis 2.5 min nach dem Start.
2. Danach wird die Messuhr auf die "50 s"-Marke (z.B. 0.83 min) gestellt und ab der dritten Minute jede Minute gemessen. Der kurzzeitige Messzyklus wird zur Erlangung der nötigen Routine zweckmäßigerweise vor dem Versuch eingeübt. Nach dem Umschalten auf den langsameren Messzyklus ist die ursprünglich gebildete  $^{104g}\text{Rh}$ -Aktivität ( $T_{1/2} = 42$  s) weitgehend abgefallen, so dass praktisch nur noch das 4.4 min-Rhodium gemessen wird. Man sollte dessen Aktivitätsabfall noch einige Halbwertszeiten lang verfolgen, um eine gut extrapolierbare Zerfallsgerade zu erhalten. Anschließend wird das Silberblech ca. 10 min lang bestrahlt und entsprechend ausgemessen.

Man bestimme aus den komplexen Zerfallskurven die Halbwertszeiten der Silber- bzw. Rhodiumisotope und vergleiche sie mit den Tabellenwerten.



**Abbildung 4:** Wirkungsquerschnitt der Aktivierung von Silber mit Neutronen. Im niedrigen Energiebereich (0.025 eV entsprechen etwa thermischen Energien bei Raumtemperatur) ist  $\sigma \propto \frac{1}{v}$ ; bei höheren Energien treten Resonanzen auf. Die beiden stabilen Silberisotope  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{109}\text{Ag}$  haben unterschiedliche Resonanzenergien.

## 10 Aufnahme und Vergleich verschiedener $\gamma$ -Spektren (Versuch A8)

### Aufgabenstellung

Mit einem Vielkanal-Spektrometer nehme man die  $\gamma$ -Spektren eines Kobalt-60- und eines  $^{137}\text{Cs}$ -Präparates sowie einiger "unbekannter" Präparate auf.

Mit Hilfe der Eichgeraden bestimme man die den Photopeaks der "unbekannten" Spektren zugehörigen  $\gamma$ -Energien und versuche herauszufinden, um welche Nuklide es sich handelt.

### Zubehör

- 1 Ge(Li)-Detektor
- 1 Hochspannungseinheit
- 1 Hauptverstärker
- 1 Vielkanal-Diskriminator

### Theorie

- Halbleiterdetektoren
- NaI(Tl)-Detektoren
- ADCs (Analog-Digital-Converter)
- MCAs (Multi Channel Analysators (*Vielkanalzähler*))

### Ausführung

**Kanal/Energie-Kalibrierung** Mit einem bereitstehenden Vielkanal-Spektrometer nehme man die  $\gamma$ -Spektren eines Kobalt-60- und eines Cäsium-137-Präparates sowie einiger "unbekannter" Präparate auf. Durch Vergleich der Kanalhöhen der Photopeaks von  $^{60}\text{Co}$  und  $^{137}\text{Cs}$  mit den zugehörigen "bekannten" Energien (1.33 und 1.17 MeV für  $^{60}\text{Co}$  und 0.662 MeV für  $^{137}\text{Cs}$ ) erhält man bei graphischer Darstellung eine Kanal/Energie-Kalibrierung für die entsprechende Geräteeinstellung (diese wird an Ort und Stelle diskutiert). Auch die Linie des natürlichen  $^{40}\text{K}$ -Untergrunds und in aller Regel der Nullpunkt können für die Kalibrierung genutzt werden.

**Messung unbekannter Proben** Mit Hilfe der Kalibriergeraden bestimme man die den Photopeaks der "unbekannten" Spektren zugehörigen  $\gamma$ -Energien und versuche herauszufinden, um welche Nuklide (aus einer begrenzten Anzahl bekannter Nuklide) es sich handelt.

## 11 Messung der natürlichen Radioaktivität von Paranüssen (Versuch A9)

### Aufgabenstellung

Man nehme mit dem Ge(Li)-Detektor und dem Vielkanalanalysator das  $\gamma$ -Spektrum und das  $\alpha$ -Spektrum der Paranüsse auf. Man versuche die Nuklide zu identifizieren und diskutiere das Spektrum.

### Zubehör

Ge(Li)-Messplatz  
 $\alpha$ -Messplatz  
Paranüsse  
Tiegel mit Deckel

### Theorie

Natürliche Zerfallsreihen  
Messung von  $\alpha$ -Strahlung  
Oberflächensperrschichtzähler

### Ausführung

#### $\gamma$ -Messung

Eine größere Menge Paranüsse (500g) wird mit dem Ge(Li) über längere Zeit gemessen (>2 h) Welche Linien lassen sich im Spektrum identifizieren? (Man benutze die Kalibrierung von Versuch 8).

#### $\alpha$ -Messung

**Kanal/Energie-Kalibrierung** Mit Hilfe des Np/Am/Cm-Standards wird am  $\alpha$ -Spektrometer ein Spektrum aufgenommen und damit eine Kanal/Energie-Kalibrierung durchgeführt.

**Messung der Paranüsse** Eine genau abgewogene Menge Paranüsse (ca. 1g) wird im bei ca. 900°C im Muffelofen verascht. Der Rückstand wird gewogen und gemörsert. Eine dünne Probe wird mit Hilfe von Klebeband präpariert (Bestimmung der genauen Probenmenge durch Differenzwägung). Auf den Probenträger sollten sich etwa 25 mg Asche aufbringen lassen. Die resultierende Probe wird in den folgenden Tagen mehrere Male jeweils 20h gemessen. Man vergleiche das erste erhaltene Spektrum mit dem letzten gemessenen Spektrum bzw. mit dem Summenspektrum aller Messungen. Man diskutiere die resultierenden Spektren<sup>1</sup>. Wenn die Zählraten ausreichend sind, diskutiere man die sukzessive Änderung des Spektrums. Man versuche eine Abschätzung der spezifischen <sup>226</sup>Ra-Aktivität der Paranüsse. Unter den gegebenen Bedingungen ist die Zähleffizienz  $\epsilon$  des  $\alpha$ -Spektrometers etwa 30%.

---

<sup>1</sup>Damit die Spektren auswertbar sind, müssen in der Regel jeweils 16 Kanäle zusammengefasst werden

## **12 Absolutmessung von Radioaktivität mit dem Flüssigszintillationszähler (*Liquid Scintillation Counter, LSC*), Versuch A10**

### **Aufgabenstellung**

Mit einem Flüssig-Szintillationszähler bestimme man die absolute Zerfallsrate (dpm) einer Lösung. Mit Hilfe von Lösungen bekannter Aktivität und einem "Blank" wird die Apparatur eingestellt und der Untergrund bestimmt. Nach Aufnahme der "Quench"-Kurve bestimme man die absolute Zerfallsrate einer Lösung.

### **Zubehör**

1 Flüssig-Szintillationszähler mit Datenausgabe-Einheit  
Verschiedene Lösungen bekannter und unbekannter Aktivität

### **Theorie**

Szintillationszähler  
Photomultiplier  
Flüssigszintillation

## 13 Aktivierungsanalyse (Versuch B1)

### Aufgabenstellung

Man bestimme die Konzentration zweier  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösungen.

### Zubehör

Drei  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösungen (eine mit bekannter und zwei mit unbekannter Mn-Konzentration) Bestrahlungskapseln Pipette (5 ml) Messkapseln Bohrlochdetektor mit Zählgerät

### Theorie

Wechselwirkung von Strahlung mit Materie  
Energetik von Kernreaktionen  
Neutronen (Eigenschaften etc.)  
Neutronenquellen  
NAA, INAA  
Aktivierungsgleichung  
 $^{56}\text{Mn}$  (Eigenschaften etc.)

### Ausführung

Von den drei bereitstehenden  $\text{Mn}^{2+}$ -Lösungen<sup>2</sup> (eine bekannte und zwei unbekannte Mn-Konzentrationen) ist jeweils die gleiche Menge<sup>3</sup> in eine Bestrahlungskapsel abgefüllt. Man bestrahle die drei Proben gleichzeitig etwa 3-4 Stunden lang in der Neutronenquelle (die Kapseln sollen sich dabei in drei von der Quelle gleich weit entfernten Löchern des Paraffinblocks befinden). Man lege wiederum den Zeitpunkt "Bestrahlungsende" ( $t=0$ ) fest und bestimme dann von jeder Probe mehrere Aktivitätswerte (Messzeit 1 min). Bei Verwendung eines Bohrlochkristalls können die Proben abwechselnd ausgemessen werden (Zeitabstand  $\Delta t$  zwischen zwei Messungen an einer bestimmten Probe z.B. 10 Minuten). Alternativ können die Proben mit dem Ge(Li)-Detektor gemessen werden. Man trage wiederum Netozählraten auf halblogarithmischem Papier gegen  $t$  auf; die Neigung der durch die Messpunkte zu legenden Geraden soll der Halbwertszeit von  $^{56}\text{Mn}$  (2.58 h) entsprechen (evtl. Schablone anfertigen). Schließlich vergleiche man die drei durch Extrapolation auf Bestrahlungsende ( $t=0$ ) ermittelten Aktivitätswerte miteinander und rechne die unbekannt Konzentrationen aus.

---

<sup>2</sup>Die zu aktivierenden Elemente sollen keine Lösungs- bzw. Bindungspartner besitzen, die unter den gegebenen Bedingungen messbar mitaktiviert werden. Wie man mit Hilfe der Nuklidkarte ( $\sigma$ -,  $T_{1/2}$ -Werte) durch Überschlagsrechnung leicht feststellen kann, fällt die Aktivität, die theoretisch in Begleitelementen wie C, H, O (org. Verbindungen), N, S, Cl (z.B. Nitrat-, Sulfat- bzw. Chloridionen) induziert wird, gegenüber der Hauptaktivität nicht ins Gewicht.

<sup>3</sup> Bei Verwendung eines Bohrlochkristalls: 5 ml; Bei Verwendung eines Flüssigkeitszählrohrs: 10 ml.

## 14 Aktivierungsanalyse, Variante (Versuch B2)

### Aufgabenstellung

Man bestimme die Cu-Konzentration in handelsüblicher Aluminiumfolie.

### Zubehör

Al-Folie  
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
halbkonzentrierte HCl  
 $\text{Na}_2\text{SO}_3$   
 $\text{NH}_4\text{SCN}$   
Hahnsche Nutsche

### Theorie

Zerfallsschema von  $^{64}\text{Cu}$

### Ausführung

Ca. 1000mg Al-Folie und ca. 100mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  werden in der Neutronenquelle über Nacht oder über ein Wochenende bestrahlt.

Die bestrahlte Aluminiumfolie wird in halbkonzentrierter HCl gelöst (es sind ca. 30ml notwendig; diese Menge nach und nach zugeben. Die Zugabe beenden, sobald das Al aufgelöst ist). Ca. 100mg  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (in Wasser gelöst) werden zugesetzt. Es wird eine Spatelspitze  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  zugesetzt und auf ca. 100 ml verdünnt und abgekühlt. Es wird 1 ml 10%-ige  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -Lösung zugegeben und zum Sieden erhitzt. Beim erneuten Abkühlen im Eis fällt das  $\text{CuSCN}$  aus, wird durch ein Membranfilter abgesaugt und mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$ -haltigem Wasser gewaschen. Das Filter wird aufgeklebt, abgeklebt und am Ge(Li)-Detektor gemessen.

Dieselbe chemische Trennung wird mit dem  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  wiederholt (hier wird nur ca. 1ml halbkonzentrierter HCl zugesetzt).

Man bestimme den Cu-Gehalt der Al-Folie aus dem Vergleich der beiden Aktivitäten. Ausgewertet wird die 511-keV-Linie.

## 15 Abtrennung eines Radionuklids durch Fällung mit isotopem Träger (Versuch B3)

### Aufgabenstellung

Man trenne  $^{137m}\text{Ba}$  von  $^{137}\text{Cs}$  (Mutter-Tochter-Gemisch)

### Zubehör

$^{137}\text{Cs}$ -Lösung  
BaCl<sub>2</sub>-Lösung (50 mg Ba/ml)  
CsCl-Lösung (50 mg Cs/ml)  
2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Dewar-Gefäß mit Eis  
Becherglas und Glasstäbe, Pipetten  
Filtriervorrichtung  
Stoppuhr  
Zählrohr mit Block und Zählgerät

### Theorie

Mutter-Tochter-Gleichgewichte  
Nuklidgeneratoren  
Zerfallsreihen  
 $^{137}\text{Cs}$  (Eigenschaften etc.)

### Ausführung

In ein 50 ml-Becherglas werden je 1 ml Ba- und Cs-Trägerlösung sowie 1 ml  $^{137}\text{Cs}$ -Lösung einpipettiert. Die Lösung wird mit 10 ml Wasser verdünnt, erwärmt; in der Wärme fällt man Bariumsulfat mit wenigen ml 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aus. Sobald die beiden Lösungen vereinigt sind, rührt man nur kurz um und filtriert dann das Gemisch durch ein Membranfilter. Als Nullzeit wird die mittlere Filtrationszeit (der Zeitpunkt, zu dem die Hälfte der Lösung durchs Filter gelaufen ist, gestoppt. Wenn die Lösung durchgelaufen ist, wird mit einigen ml der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gut gewaschen, das Filter aufmontiert und so schnell wie möglich in den Zählblock gebracht. (Wegen der kurzen Halbwertszeit sollten vom Fällungsbeginn bis zur ersten Messung nicht mehr als zwei Minuten vergehen.) Zunächst wählt man eine Messzeit von 20 s und jeweils 10 s Pause. Nach 10 min kann die Messzeit auf 30 s und nach weiteren 5 min auf 1 min ausgedehnt werden. Nach ca. 30 min ändert sich die Zählrate nicht mehr. Die verbleibende Restaktivität rührt (außer vom Nulleffekt) von mitgerissenem  $^{137}\text{Cs}$  her. Man trage die gemessenen Zählraten (in logarithmischem Maßstab) gegen die Zeit t auf und subtrahiere den Untergrund (Mittelwert aus den letzten Messungen). Wenn man die so ermittelte Zerfallsgerade auf den Fällungszeitpunkt zurück extrapoliert, lässt sich (durch Vergleich des entsprechenden Aktivitätswertes mit der  $^{137}\text{Cs}$ -Restaktivität) der Trennfaktor bestimmen. (Um einen exakten Wert für den Trennfaktor zu erhalten, müsste man die Aktivitätswerte auf gleiche Zählhausbeute korrigieren.)

## 16 Abtrennung eines Radionuklids durch Fällung mit isotopem Träger (Versuch B5)

### Aufgabenstellung

Analog zu Versuch B4 wird die Nachbildung des  $^{137}\text{Ba}$  gemessen. Dazu wird ein Reagenzglas in die (saubere(!)) Waschflasche eingebracht und das Filtrat aufgefangen. Der Niederschlag wird nicht (oder nur mit wenig  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) gewaschen, es muss alles aufgefangen werden. Ein Aliquot des Filtrats wird in ein Messröhrchen umgefüllt und mit dem gleichen Messregime wie zuvor der Niederschlag am NaI-Zähler oder am Ge(Li)-Detektor gemessen. Man trage die Differenz aus der Gleichgewichtszählrate (letzte Messung) und der jeweiligen Zählrate logarithmiert gegen die Zeit auf.

## 17 Trennung von Radionukliden mit Hilfe eines Ionenaustauschers (Versuch B6)

### Aufgabenstellung

Man trenne  $^{22}\text{Na}$  und  $^{137}\text{Cs}$  aus einem trägerarmen Gemisch mit Hilfe eines Kationenaustauschers ab.

### Zubehör

Kleine Austauschersäule mit Austauscherharz Dowex 50 (Siebzahl 200-400 mesh; Vernetzungsgrad X 8) Abmessungen des Austauscherbettes: 10 cm Länge, 3 mm Durchmesser

$^{22}\text{Na}/^{137}\text{Cs}$ -Lösung, trägerarm

3 M HCl als Eluent; dazu Spritzflasche bzw. Tropfpipette

50 Filterpapierstücke

Probenträger

IR-Lampe

Glockenzählrohr mit Zählblock und Zählgerät

### Theorie

Trennung der Lanthanoiden und Actinoiden

### Ausführung

#### Vorbereitung der Säule

(zweckmäßigerweise vom Assistenten vor Praktikumsbeginn durchzuführen): Eine ausreichende Menge Austauscherharz wird in einem Zentrifugenglas mit 3 M-HCl gesättigt, indem man es mehrmals mit 3 M-HCl aufschlämmt, kurz zentrifugiert und die überstehende Lösung durch neue HCl-Lösung ersetzt. Man bringe dann in die Spitze des Austauscherröhrchens einen kleinen Pfropfen aus Quarzwolle, spüle das Rohr mit 3 M-HCl und gieße, bevor der Flüssigkeitsspiegel in dem engen Teil des Rohres abgesunken ist und sich Luftblasen bilden können, einen Teil der HCl/Austauscher-Suspension nach. Die Tropfgeschwindigkeit verringert sich erheblich, sobald sich eine kleine Schicht des Austauscherharzes auf der Quarzwolle abgesetzt hat. Danach kann ohne besondere Eile (so oft wie nötig) ein Teil der überstehenden Salzsäure abpipettiert und die Suspension nachgegossen werden, bis das Austauscherharz den oberen Rand des engen Rohrteils erreicht hat. Überschüssiges Austauscherharz sauge man mit einer Pipette ab, achte aber - wie später beim Betrieb der Säule - streng darauf, dass die (unten nicht verschlossene) Säule stets mit Flüssigkeit bedeckt bleibt und nicht im oberen Teil leerläuft.

Im Idealfall soll die bestehende Säule nun eine Tropffrequenz von etwa 2/s haben. beibehalten werden. Die Säule kann über längere Zeit betriebsbereit stehen bleiben, wenn man den (etwa halb gefüllten) Trichter mit einem Gummistopfen verschließt. Bei längerem Stehen können u. U. von unten Luftblasen eindringen; die Säule muss dann neu gefüllt werden.

#### Trennvorgang

Man lasse die im Trichter befindliche Salzsäure ablaufen, bis der Meniskus den oberen Rand des Austauscherbettes erreicht hat. Dann bringe man 1-2 Tropfen der

$^{22}\text{Na}/^{137}\text{Cs}$ -Lösung auf die Säule, ohne die Wände des Trichters zu benetzen, lasse das Niveau (ohne Überdruck!) wieder auf Säulenhöhe absinken und fülle dann vorsichtig (am besten zunächst tropfenweise) 3 M-HCl nach. Das Austauscherharz sollte dabei so wenig wie möglich aufgewirbelt werden. Dann sammle man jeweils 3 Tropfen der auslaufende Salzsäure auf den Filterpapierstücken (selbstverständlich muss die Reihenfolge dmarkiert werden). Man achte darauf, dass der Trichter nicht leerläuft, und fülle notfalls zwischendurch Salzsäure nach. Insgesamt sollten 80-100 Tropfen aufgefangen, also 25-35 Filterpapiere verwendet werden. Die Filterpapiere werden getrocknet, auf Probenträger aufgeklebt und abgeklebt. Wegen der langen Halbwertszeit der beiden Nuklide ist bei der anschließenden Aktivitätsmessung keine Eile nötig. Die Aktivitätsmessung im Eluat wird graphisch dargestellt, indem man die einzelnen Zählraten (am besten im logarithmischen Maßstab) gegen die zugehörige Tropfen- (Schälchen-) Zahl aufträgt. Nach Möglichkeit sollte die den beiden Peak-Maxima entsprechende  $\gamma$ -Strahlung anschließend durch Ausmessen der betreffenden Schälchen im Vielkanal-Spektrometer analysiert werden (Vergleich der beiden Spektren mit einem  $^{22}\text{Na}$ - und einem  $^{137}\text{Cs}$ -Eichspektrum).

## 18 Szilard-Chalmers-Effekt und Isomerentrennung (Versuch B7)

### Aufgabenstellung

Aus neutronenbestrahltem Bromoform extrahiere man nacheinander das durch Szilard-Chalmers-Effekt bzw. durch Isomerentrennung von den organischen Molekülen gelöste radioaktive Brom und nehme von beiden Proben nach Trägerzusatz und  $\text{AgNO}_3$ -Fällung eine Zerfallskurve auf.

### Zubehör

Bromoform, getrocknet  
0.5 %ige  $\text{NH}_3$ -Lösung  
Ether  
Kaliumbromid, fest  
Salpetersäure  
0.1 M- $\text{AgNO}_3$ -Lösung  
 $\text{CaCl}_2$ , gekörnt  
Hahnsche Nutsche mit Saugflasche und Filter  
1 Scheidetrichter, 250 ml  
1 Becherglas  
1 Stoppuhr  
halblogarithmisches Papier  
1 Glockenzählrohr mit Zählblock und Zählgerät

### Theorie

Szilard-Chalmers-Effekt  
Isomere Zustände

### Ausführung

50 ml über Nacht bestrahltes Bromoform werden sofort nach Entnahme aus der Neutronenquelle 3 mal mit je 20 ml 0.5 %igem Ammoniak ausgeschüttelt. Man säure die vereinigten wässrigen Lösungen mit Salpetersäure an, gebe einige Körnchen Kaliumbromid zu (Auflösen) und fälle in der Hitze durch Zugabe von 0.1 M- $\text{AgNO}_3$  das Bromid als  $\text{AgBr}$  aus. Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser und Methanol (oder Aceton) gewaschen und trockengesaugt. Man montiere das Filter auf einen Schieber und beginne mit der Aufnahme der Zerfallskurve, nachdem man zwischendurch die Nullrate des Zählrohres ermittelt hat. Von der Extraktion bis zur ersten Messung sollten nach Möglichkeit nur einige Minuten vergehen, damit der Abfall des 18-Minuten-Broms in der Zerfallskurve noch sichtbar ist. Man messe die Aktivität 90 min lang alle 5 Minuten (Messzeit je 1 min) und anschließend einige Stunden lang alle 20 min (Messzeit evtl. verlängern). Die Zählraten werden nach Abzug des Nulleffekts auf halblogarithmischem Papier gegen die Zeit aufgetragen. Die komplexe Zerfallskurve lässt sich in bekannter Weise analysieren (vgl. Anleitung zu "Bestimmung kurzer Halbwertszeiten"). Während der anfangs steilere Abfall der Kurve dem  $^{80}\text{Br}$ -Grundzustand ( $T=18$  min) zuzuordnen ist, sollte der (ungefähr) geradlinige Teil dem Zerfall des  $^{80m}\text{Br}$  ( $T=4.4$  h) entsprechen. Da bei der Bestrahlung auch etwas  $^{82}\text{Br}$  ( $T=36$  h) entsteht und als Untergrund in die Messwerte eingeht, wird unter Umständen eine Halbwertszeit  $>4.4$  h vorgetäuscht und auch die Differenzkurve gefälscht (man überlege sich, in

welcher Richtung!). Eine gute halbe Stunde nach der ersten Extraktion schüttele man das Bromoform, das in der Zwischenzeit mit etwas  $\text{CaCl}_2$  getrocknet werden soll, wiederum 3 mal mit je 20 ml  $\text{NH}_3$ -Lösung aus. Zur Entfernung evtl. mitgerissener Bromoformspuren soll die angesäuerte wässrige Lösung mit Ether ausgeschüttelt werden, bevor man auf die oben beschriebene Weise möglichst schnell ein AgBr-Präparat herstellt. Man messe die Aktivität in Abständen von 5 min (entweder in den Messpausen für das erste Präparat oder in einem zweiten Zählgerät) und ermittle aus der Zerfallsgeraden die Halbwertszeit des  $^{80}\text{Br}$ . Falls die Zeit noch reicht, kann noch eine dritte Extraktion angeschlossen werden.

## 19 Löslichkeitsbestimmung (Versuch B8)

### Aufgabenstellung

Mit Hilfe von  $^{131}\text{I}$  als radioaktivem Indikator soll die Löslichkeit (Sättigungskonzentration) von Bleiiodid ( $\text{PbI}_2$ ) in Wasser bei einer bestimmten Temperatur gemessen werden.

### Zubehör

0.1 M-KI-Lösung, mit  $^{131}\text{I}$  markiert  
Bleiacetatlösung, ca. 0.05 M  
Pipetten, Messkolben  
Gefäß mit Heiz-(Kühl-)Mantel für Thermostatenflüssigkeit  
Zentrifuge mit großen Gläsern  
Flüssigkeitszählrohr mit Block und Messgerät

### Ausführung

In einem großen Zentrifugenglas fälle man durch Zugabe von 15 ml Bleiacetatlösung zu 10 ml KI-Lösung aktives  $\text{PbI}_2$  aus. Man zentrifugiere und wasche den Niederschlag einige Male mit wenig Wasser, gebe ihn dann in das an einen Thermostaten angeschlossene Gefäß und übergieße ihn mit heißem Wasser (ca. 20 ml), worauf man das Gefäß auf einen Magnetprüher stellt und das  $\text{PbI}_2$ /Wassergemisch wenigstens eine Stunde lang bei der gewünschten, am Thermostaten eingestellten Temperatur in Bewegung hält. In der Zwischenzeit kann die Aktivität berechnet werden (1 ml 0.1 M-KI-Lösung enthält 12.69 mg I). Von der gesättigten Lösung entnehme man nach Einstellung des Löslichkeitsgleichgewichts 10 ml zur Messung im Flüssigkeitszählrohr (nötigenfalls nach erneutem Zentrifugieren) und rechne die Nettozählrate pro ml aus. Man berechne die molare  $\text{PbI}_2$ -Konzentration (Molmasse von  $\text{PbI}_2$ : 461.1 g/mol).

## 20 Analyse durch Isotopenverdünnung (Versuch B9)

### Aufgabenstellung

In einem Halogenidgemisch unbekannter Konzentration soll der Gehalt an Iod durch Isotopenverdünnung unter Anwendung von  $^{131}\text{I}$  bestimmt werden.

### Zubehör

Analysenlösung ca. 25 mg I/ml, mit  $^{131}\text{I}$  markiert  
Ammoniumeisen(III)sulfat,  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , halbkonzentriert  
Natriumthiosulfat, 0.2 M  
Iodlösung, 0.1 M (Titrisol)<sup>4</sup>  
Stärkelösung  
Destillations-Apparatur  
Büretten, Erlenmeyerkolben, Pipetten, Flüssigkeitszählrohr,  
Zählblock, Messgerät

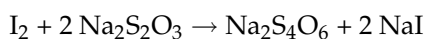
### Theorie

Isotopenverdünnungsanalysen  
 $^{131}\text{I}$  (Eigenschaften etc.)

### Ausführung

Man baue die Destilliervorrichtung in einem Abzug auf. Die Vorlage wird mit 30 ml Natriumthiosulfatlösung gefüllt (Pipette oder Bürette); das Einleitungsrohr darf jedoch nicht eintauchen. In den Destillierkolben gebe man 20 ml der markierten Analysenlösung sowie ein Siedesteinchen und Sorge für gute Durchmischung, bevor man ca. 2 g festes Ammoniumeisen(III)sulfat und anschließend 1-2 ml halbkonz. Schwefelsäure zugibt. Der Kolben muss dann sofort an die Destillationsbrücke angeschlossen werden, damit keine aktiven Ioddämpfe entweichen.

Man erhitze den Kolben direkt mit einer kleinen Bunsenflamme und treibe so die Ioddämpfe in die Vorlage, die, falls notwendig, mit kaltem Wasser von außen gekühlt werden sollte (Reaktionswärme). Ein Anschluss des Destillierkühlers an die Wasserleitung erübrigt sich. Meist scheidet sich ein Teil des überdestillierten Iods in der Vorlage und am unteren Ende der Brücke zunächst in fester Form ab, löst sich aber wieder auf, wenn man eine Weile wartet. Wenn der größte Teil des Iods aus der Lösung ausgetrieben worden ist, kann die Destillation abgebrochen werden. Der Inhalt der Vorlage wird dann, sofern er sich erwärmt hat, zunächst auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann quantitativ (Nachspülen!) in einen 100 ml-Messkolben überführt. Man achte darauf, dass von der Thiosulfatlösung nichts verspritzt. Nach Auffüllen und Durchmischen entnehme man 10 ml zur Messung im Flüssigkeitszählrohr (Nettozählrate =  $A^*/10$ ). Von den übrigen 90 ml werden zweimal je 40 ml in Erlenmeyerkolben überführt und nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung mit 0.1 M-Iodlösung gemäß der Reaktionsgleichung



<sup>4</sup>Herstellung einer Iodlösung: 2.54 g Kaliumiodid werden in möglichst wenig Wasser gelöst und dazu wird 1.27 g Iod gegeben. Sobald sich das Iod gelöst hat, wird mit destilliertem Wasser auf 100 ml verdünnt.

bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. 1 ml 0.1 M-Iodlösung entspricht 0.5 ml 0.2 M Thiosulfatlösung oder 0.1 mmol Thiosulfat. Bei einem Verbrauch von  $x$  ml Iodlösung enthielt die Vorlage nach der Destillation  $10/9 \cdot x \cdot 1/10 = x/9$  mmol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Vorgelegt waren 6 mmol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Die Differenz von  $(54 - x)/9$  mmol wurde zur Reduktion des überdestillierten Iods verbraucht. Auf  $\text{I}^-$  bezogen erhalten wir also (Atomgewicht von I: 126.9 g/mol)

$$m^* = (54 - x)/9 \cdot 126.9 \text{ mg.} \quad (21)$$

Daraus folgt

$$m_x = (2 \cdot A^\circ \cdot (54 - x)) / (A^* \cdot 9) \cdot 126.9 \text{ mg} \quad (22)$$

$m^*$ : Masse des Iods im Destillat

$m_x$ : Masse des Iods in 20 ml Analysenlösung

$A^\circ$ : Im Flüssigkeits-Zählrohr gemessene Aktivität von 10 ml Analysenlösung

## 21 Untersuchung von Austauschreaktionen mit Hilfe radioaktiver Indikatoren (Isotopenaustausch, Versuch B10)

### Aufgabenstellung

Man bestimme die Geschwindigkeit des Iod-Austausches zwischen Ethyliodid und Natriumiodid in alkoholischer Lösung.

### Zubehör

Wasserfreies NaI  
alkoholische Lösung von Na<sup>131</sup>I  
Ethyliodid, möglichst frisch destilliert  
Ethanol  
Chloroform  
Aceton (als Spülmittel)  
2 100 ml-Messkolben sowie mehrere 20- bzw. 10 ml-Messkolben  
1 50 ml-Bürette  
1 Messzylinder 250 ml  
1 Scheidetrichter 250 ml  
16 Reagenzgläser im Gestell (mit Korkstopfen)  
1 Austauschgefäß für erhöhte Temperatur (Gefäß mit Heizmantel und Magnet-Rührfisch, verschließbar)  
1 ebensolches Gefäß zum Erwärmen der Partnerlösung  
2 100 ml-Erlenmeyerkolben mit Stopfen (Austauschgefäß bzw. Gefäß f. Partnerlsg. bei Raumtemperatur)  
1 Thermostat  
1 Magnetrührer mit Fisch  
1 Rückfluss-Destilliervorrichtung, Siedesteine, Klammern, Stative, Muffen usw.  
1 Stoppuhr  
1 Gefäß (5 l-Flasche) für <sup>131</sup>I-Abfalllösungen

### Theorie

Mechanismen von Austauschreaktionen  
McKay-Gleichung

### Ausführung

In einen 100 ml-Messkolben wiege man 100 mg wasserfreies NaI ein und gebe genügend aktive Lösung hinzu (Assistent!). Durch Zusatz von reinem Ethanol bringe man das NaI in Lösung und fülle bis zur Marke auf. Von dem Austauschpartner Ethyliodid werden 75 g zu 100 ml in Ethanol gelöst (Messkolben). Von der NaI-Lösung pipettiere man je 40 ml in die beiden Austauschgefäße und von der Ethyliodid-Lösung ebenfalls je 40 ml in die beiden anderen Gefäße (Gefäße verschließen!). Anschließend entnehme man aus den beiden Messkolben noch einmal je 15 ml (Messpipette), gebe sie in den Destillierkolben, mische gut durch und koche mindestens 30 min am Rückfluss. Dabei auf Dichtheit achten (radioaktives Iod!).

Die beiden Gefäße, welche die Lösungen für den Austausch bei ca. 30 °C enthalten, werden im Thermostaten die gewünschte Temperatur eingestellt ist. Es empfiehlt

sich, die Ethyliodid-Lösung (durch Einhüllen des Gefäßes in Alu-Folie) vom Tageslicht fernzuhalten. In der Zwischenzeit soll der Austauschversuch bei Zimmertemperatur ausgeführt werden. Man setze die NaI-Lösung in dem als Austauschgefäß vorgesehenen Erlenmeyerkolben in Bewegung. Dann gieße man die Ethyliodidlösung in einem Guss hinzu und setze gleichzeitig die Stoppuhr in Gang (Austauschzeitpunkt Null). Wenn die Lösungen hinreichend gut durchgemischt worden sind, kann der Magnetrührer wieder abgeschaltet werden. Der Austauschgrad soll etwa alle 10 Minuten untersucht werden, insgesamt sieben mal. Man entnehme dem Gemisch jeweils etwa 10 ml und gebe sie zum gewünschten Zeitpunkt in einen 25 ml-Scheidetrichter, der 100 ml Wasser (Messzylinder) und 12 ml Chloroform (Bürette) enthalten soll.<sup>5</sup> Man verschließe den Scheidetrichter, schüttele kurz durch, lasse dann die das Ethyliodid enthaltende Chloroform-Phase absitzen und das organische Gemisch in ein Reagenzglas (kein Plastikreagenzglas(!)) laufen; von dort können später 10 ml zur Messung am Ge(Li)-Detektor entnommen werden. (Nettozählrate  $\equiv$  A). Der Scheidetrichter muss vor der nächsten Trennung gesäubert<sup>6</sup> und (zumindest im Auslaufrohr) getrocknet werden (Aceton, Pressluft).

Anschließend gebe man die erwärmten Lösungen unter Rühren in dem betreffenden Austauschgefäß zusammen. Das weiterhin auf der eingestellten Temperatur zu haltende Gemisch soll dann alle 5 Minuten auf den Austauschgrad hin untersucht werden, analog wie oben beschrieben. Es sollen wiederum sieben Proben entnommen werden.

Die gleiche Menge (10 ml) entnehme man auch der am Rückfluss gekochten und wieder erkalteten Lösung, führe die oben beschriebene Trennung aus und bringe von der Chloroform-Lösung ebenfalls 10 ml zur Messung am Ge(Li)-Detektor. Die entsprechende Netto-Zählrate gilt als  $A_\infty$  für beide Messreihen.

Je nach Zeitabstand zwischen den einzelnen Aktivitätsmessungen überlege man sich, ob eine Abklingkorrektur nötig ist oder nicht ( $T_{1/2} = 8.02d$ ). Gegebenenfalls verwende man zur Berechnung der Größe  $(1 - A/A_\infty) = (1 - x/x_\infty)$  die auf einen bestimmten Zeitpunkt korrigierten A-Werte. Die zur Berechnung von R aus den jeweiligen Austauschhalbwertszeiten nötigen Konzentrationen a und b ergeben sich wie folgt:  $M(C_2H_5I) = 155.9 \text{ g/mol}$ ;  $M(NaI) = 149.89 \text{ g/mol}$ . Die ursprünglichen Messlösungen enthalten  $(75/155.9) \cdot 10 \text{ mol/l}$  Ethyliodid und  $(0.1/149.89) \cdot 10 \text{ mol/l}$  NaI. Sie werden beim Zusammengeben der Austauschkomponenten auf das doppelte Volumen verdünnt, so dass  $[C_2H_5I] = 2.40 \text{ mol/l}$  bzw.  $[NaI] = 3.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ .

---

<sup>5</sup>Die Trennung vollzieht sich praktisch beim Einlaufen der alkoholischen Lösung in das Wasser.

<sup>6</sup>Man achte darauf, dass alle  $^{131}\text{I}$ -haltigen Lösungen in die dafür vorgesehene Abfallflasche und nicht in den Ausguss gegeben werden

## 22 Die Chemie des Neptuniums, Element 93 (Versuch B11)

### Aufgabenstellung

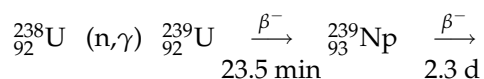
#### Zubehör

s. Durchführung der Einzelversuche

#### Theorie

Die in der Natur nicht vorkommenden Elemente 93 bis 103 sind zusammen mit Protactinium, Thorium und Uran Mitglieder der Actiniden-Gruppe, deren Elektronenhüllen sich durch unterschiedliche Auffüllung der 5f-Schale (analog zu den Lanthaniden, 4f) unterscheiden. Transurane können durch (vielfachen) Neutroneneinfang in Reaktoren, durch Kernexplosionen oder durch Schwerionenreaktionen hergestellt werden.

Das erste Transuran, Neptunium, wurde 1940 von McMillan und Abelson durch die Reaktion



hergestellt und durch Mitfällung an  $\text{LaF}_3$  chemisch isoliert. Der genetische Zusammenhang der neuen 2.3 d -  $\beta$  - Aktivität zum 23.5 min  ${}^{239}\text{U}$  wurde durch Abmelken bewiesen (McMillan, Abelson, Phys.Rev.57, 1185 (1940)).

Zunächst war nicht klar, ob bei Np die 6d-Schale weiter aufgefüllt wird oder die 5f-Schale. Im ersten Fall wäre Np ein dem Rhenium (Re) homologes Element der VII.Nebengruppe, im zweiten Fall das vierte Mitglied einer neu entdeckten Actinidenreihe mit einem dem Uran ähnlichen chemischen Verhalten. Die chemischen Eigenschaften des Neptuniums (rhenium-homolog oder uranähnlich) wurden durch Mitfällung trägerfreier Aktivitäten an inaktiven Niederschlägen aufgeklärt. Entsprechende Versuche sind im folgenden beschrieben.

### Ausführung

2.3 d- ${}^{239}\text{Np}$  wurde durch Bestrahlung von  ${}^{238}\text{U}$  mit thermischen Neutronen ( 10 mg  ${}^{238}\text{U}$ , 1 h bei 100 kW,  $\Phi = 7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$  ) im Reaktor nach der oben angegebenen Gleichung hergestellt. Das bestrahlte Salz wird in Wasser aufgelöst: Np-Stammlösung.

1. Präparat: Re-ähnlich?

Zu 1 ml Np-Stammlösung werden 10 mg  $\text{Ag}^+$ -Träger und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Mit  $\text{Na}_2\text{S}$ -Lösung wird  $\text{Ag}_2\text{S}$  gefällt und durch Filtration ein Präparat hergestellt.

2. Präparat: U-ähnlich?

Zu 1 ml Np-Stammlösung werden 10 mg  $\text{Th}^{4+}$ -Träger, 5 ml 2n HCl, 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und eine Spatelspitze  $\text{FeSO}_4$  gegeben. Es wird 5 min gekocht, um eine vollständige Reduktion und eine Zerstörung des überschüssigen  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  zu erreichen. Nach Abkühlen der Lösung wird mit einem  $\text{KIO}_3$ -Überschuss  $\text{Th}(\text{IO}_3)_4$  ausgefällt. Falls Neptunium ein Actinidenelement ist, sollte es als  $\text{Np}(\text{IO}_3)_4$  mitgefällt werden.

3. Präparat: U-ähnlich?

Zu 1 ml Np-Stammlösung werden 5 mg  $\text{Fe}^{3+}$ -Träger, 10 ml 2n  $\text{HNO}_3$  und eine Spatelspitze  $\text{KBrO}_3$  gegeben. Um eine vollständige Oxidation des Np zu erreichen, muss 5 bis 10 min lang gekocht werden ( Abzug,  $\text{Br}_2$ -Entwicklung !). Mit carbonathaltiger  $\text{NH}_3$ -Lösung im Überschuss wird  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ausgefällt. Falls Neptunium ein Actinidenelement ist, sollte es analog dem Uran als Carbonatkomplex in Lösung bleiben (vgl. Versuch 2.3.1)

4. Präparat: U-ähnlich?

Zu 1 ml Np-Stammlösung werden eine gehäufte Spatelspitze  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Es wird 5 min lang gekocht. Nach Zugabe von 5 mg  $\text{Fe}^{2+}$ -Träger wird in nach Zugabe einer Spatelspitze  $\text{Na}_2(\text{SO}_3)_2$  mit carbonathaltiger  $\text{NH}_3$ -Lösung  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  gefällt. Neptunium sollte wie Uran im vierwertigen Zustand als Hydroxid ausfallen.

5. Präparat: Re-ähnlich?

Zu 1 ml Np-Stammlösung werden 10 ml 2n  $\text{HNO}_3$  und eine Spatelspitze  $\text{KBrO}_3$  gegeben. Im Abzug wird 5 bis 10 min lang gekocht. Nach Zugabe von 10 mg  $\text{La}^{3+}$ -Träger und 5 Tropfen  $\text{Zr}^{4+}$ -Träger wird mit gesättigter NaF-Lösung  $\text{LaF}_3$  gefällt. Als Actinidenelement sollte Neptunium, das in der Form  $\text{NpO}_2^{2+}$  vorliegt, in Lösung bleiben, da zur Fluoridfällung reine Metallkationen ( $\text{Np}^{6+}$ ) nötig wären.

6. Präparat: U-ähnlich

Zu 1 ml Np-Stammlösung werden eine gehäufte Spatelspitze  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  und 10 ml  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Es wird 5 min lang gekocht. Nach Zugabe von 10 mg  $\text{La}^{3+}$ - und 5 Tropfen  $\text{Zr}^{4+}$ -Träger wird in Gegenwart von  $\text{SO}_2$  mit gesättigter NaF-Lösung  $\text{LaF}_3$  gefällt. Neptunium sollte im vierwertigen Zustand ein schwerlösliches Fluorid bilden, das am  $\text{LaF}_3$ -Niederschlag mitgefällt wird.

- Standardpräparat

Ein Glasfaserfilter, dessen Durchmesser gleich dem Innendurchmesser des Schornsteins der Hahn'schen Nutsche ist, wird auf einen Präparateträger gelegt, mit 1 ml Np-Stammlösung getränkt, unter dem Heizstrahler getrocknet und mit Klebefolie abgedeckt.

Die Oxidation und Reduktion des trägerfreien Neptuniums verläuft sehr langsam. Deshalb sollten die bei den Präparaten angegebenen Zeiten eingehalten werden. Die Präparate werden mit einem  $\text{NaI}(\text{Tl})$ -Detektor gemessen. Mit dem Einkanal-diskriminator wird ein Fenster auf die 106 keV  $\gamma$ -Linie des  $^{239}\text{Np}$  gesetzt. Die Zählraten der Präparate 1 bis 6 werden nach Abzug des Nulleffekts auf die Zählrate des Standardpräparats (100%) bezogen. In den Präparaten 1 bis 6 ist folgende Aktivitätsverteilung zu erwarten :

**Tabelle 2:** Chemisches Verhalten von Np

Präparat	Niederschlag	Aktivität des Neptuniums %	Chemisches Verhalten des Neptuniums
1	Ag <sub>2</sub> S	1	keine Sulfidfällung kein Eka-Rhenium
2	Th(IO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	60	Mitfällung als Np <sup>4+</sup> (IO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>
3	Fe(OH) <sub>3</sub>	10	NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> bleibt wie UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> als Carbonatkomplex in Lösung
4	Fe(OH) <sub>2</sub>	90	Mitfällung als Np(OH) <sub>4</sub>
5	LaF <sub>3</sub>	10	NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup> bleibt in Lösung
6	LaF <sub>3</sub>	100	Mitfällung als Np <sup>4+</sup> F <sub>4</sub>