

Beiträge zum Transport von Radionukliden in der Gasphase

Unter dem Titel

„Beiträge zum Transport von Radionukliden in der Gasphase“

werden vorläufig folgende zwölf Beiträge vorgestellt, die vor über 30 Jahren an der Technischen Hochschule Darmstadt verfasst wurden:

- 1. Transport von ^{131}Te im Chlor-Sauerstoffstrom,**
- 2. Transport von ^{104}Mo im Chlor-Sauerstoffstrom,**
- 3. Modell zur schnellen on-line Trennung der Radionuklide Zr, Nb und Mo in der Gasphase,**
- 4. Eine neue on-line Methode zur Bestimmung von unabhängigen und kumulativen Spaltausbeuten,**
- 5. Modell zur schnellen und selektiven on-line Trennung von Zr und Nb im Millisekundenbereich,**
- 6. Bestimmung kleiner Halbwertszeiten im on-line Verfahren,**
- 7. Über die Chlorierung von ^{136}J in der Gasphase,**
- 8. Eine Bestimmungsmöglichkeit von Spaltausbeuten kurzlebiger Radionuklide im strömenden System,**
- 9. Bindungsenergien der superschweren Elemente 111, 112, 113, 114 und 115**
- 10. Modell zur Trennung von Radionukliden im Chlor- Sauerstoffstrom,**
- 11. Transport von Radionukliden im Chlor- Sauerstoffstrom,**
- 12. Selektive Abtrennung von Ruthenium aus Rückstoßprodukten in der Gasphase.**

Einige dieser Berichte wurden bereits damals wegen des großen Interesses publiziert.

Diese Arbeiten waren u.a. erste Antworten auf die damals brennenden Fragen, ob und wie Rückstoßatome von superschweren Elementen, die bei Kernreaktionen an einem dünnen Urantarget, das dem Uranstrahl des im Bau befindlichen Schwerionenbeschleunigers bei Darmstadt, ausgesetzt werden sollen, in der Gasphase vom Entstehungsort zum Messplatz transportiert und gemessen werden können.

Somit waren diese Veröffentlichungen und Berichte Pionierarbeiten auf diesem Gebiet.

Um Wege einer schnellen Trennung dieser „heißen Atome“ in der Gasphase zu studieren, diente der Spontanspalter ^{252}Cf als Quelle der Rückstoßatome(**siehe u. a. Beiträge 1 und 12**).

Als Transportmedium dienten die Gase Argon und Stickstoff für den Transport der Spaltedelgase und zusätzlich die Reaktionsgase Chlor und Sauerstoff bzw. Gemische dieser Gase für den Transport von ursprünglich nicht flüchtigen Spaltprodukten, die flüchtige Chloride, Oxichloride und Oxide bilden(**siehe u. a. Beiträge 1, 2, 3, 7, 10, 11 und 12**).

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie wurde ein Modell für den Reaktionsablauf der Chlorierung und Oxidation diskutiert, auf dessen Basis und auf Grund der Transportausbeuten im Chlor bzw. Chlor-Sauerstoffstrom die mittleren Geschwindigkeitskonstanten der Chlorierung \bar{k}_{Cl} und der Oxidation \bar{k}_{O} ermittelt werden konnten(**siehe u. a. Beiträge 1, 2 und 3**). Es zeigte sich, dass die Chlorierung zehnmal so schnell wie die Oxidation abläuft ($k_{\text{Cl}} \sim 10 \cdot \bar{k}_{\text{O}}$).

Durch die Möglichkeit der unterschiedlichen Einstellungen der Partialdrücke von Chlor und Sauerstoff konnten daher mit $\bar{k}_{\text{Cl}} / \bar{k}_{\text{O}} \sim 10$ die Bruchteile der flüchtigen Komponenten der untersuchten Elemente variiert werden. Hierbei konnten die Bruchteile der flüchtigen Komponenten, z. B. von Te, Zr, Nb und Mo durch Lösung der neun Differentialgleichungen für Tellur und Zirkon, von 12 Differentialgleichungen für Niob und 15 Differentialgleichungen für Molybdän bestimmt werden(**siehe u. a. Beitrag 10**).

In Beitrag „**Transport von Radionukliden im Chlor – Sauerstoffstrom**“ wird dieses Verfahren zur Bestimmung der Bruchteile der flüchtigen Komponenten am Beispiel des Elementes Niob durch Lösung der entsprechenden 12 Differentialgleichungen explizit beschrieben(**siehe Beitrag 11, Anhang 1**).

Auf Grund der vorgeschlagenen Modelle der Chlorierung und Oxidation von Spaltprodukten einschließlich der Kinetik der jeweiligen Reaktionsabläufe konnte nicht nur ein wesentlicher Beitrag zum Transport dieser Nuklide sondern auch zu deren Trennung in der Gasphase geliefert werden(**siehe u. a. Beiträge 3, 5, 10 und 11**).

Eine weitere offene Frage war, ob die Rückstoßatome, auf Grund der extrem niedrigen Konzentration, überhaupt in der Gasphase transportiert werden können. Diese Frage konnte

eindeutig bejaht werden, und zwar durch den Transport der Spaltedelgase ^{139}Xe , ^{140}Xe , ^{142}Xe und ^{90}Kr (siehe u. a. **Beiträge 4, 6 und 8**).

Diesbezüglich konnte auch ein grundlegend neues Verfahren zur Bestimmung von sehr kleinen Halbwertszeiten flüchtiger Radionuklide bzw. flüchtiger Verbindungen von ursprünglich schwerflüchtigen Nukliden mit sehr geringen Impulsraten entwickelt werden. Mit dieser neuen Technik konnten daher Halbwertszeiten von Nukliden gemessen werden, die sonst nicht messbar gewesen wären, wobei eine Grenze der Impulsraten nach unten nicht gegeben ist(siehe u. a. **Beitrag 6**).

Auch die Kardinalfrage, ob die in die Gasphase emittierten Radionuklide in flüchtige Verbindungen überführt werden können, konnte am Beispiel der Chlorierung von ^{136m}J zuerst experimentell und dann durch theoretische Berechnungen mittels der kinetischen Gastheorie bestätigt werden(siehe u. a. **Beitrag 7**).

Später wurde auch der Transport der Isotope folgender Spaltprodukte gemessen werden: Zr, Nb, Mo, Tc, Sn, Te, J und Ru(siehe u. a. **Beitrag 11**).

Insgesamt war es aus dem Geschwindigkeitsablauf der Chlorierung. Oxidation und Oxichloridbildung der einzelnen Element möglich, Modelle zur Trennungen dieser Radionuklide zu postulieren und durchzuführen.

Im reinen Sauerstoffstrom war schließlich ein selektiver Transport von Ruthenium messbar(siehe **Beitrag 12**).

Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, wenn hier alle angeführten Arbeiten abgedruckt würden. Daher werden hier beispielhaft der **Beitrag 1** – „Transport von ^{131}Te im Chlor- Sauerstoffstrom“ - und der **Anhang 1 des Beitrages 11**, in dem 12 Differentialgleichungen für das Element Niob gelöst werden, um die Konzentrationen der entsprechenden Chlor - ,Oxichlor - und Oxiverbindungen zu berechnen, präsentiert.

Die anderen Arbeiten können auf Anfrage erhalten werden.

TRANSPORT VON ^{131}Te IM CHLOR-SAUERSTOFFSTROM

H. Steinwandter

Fachbereich 8, Technische Hochschule Darmstadt
D-61 Darmstadt

(Received 21 July 1972)

ZUSAMMENFASSUNG

Von den aus einer ^{252}Cf -Quelle austretenden Rückstoßatomen wurde das Transportverhalten des ^{131}Te in der Gasphase untersucht. Als Transportgas wurde N_2 verwendet, als Reaktionsgas Cl_2 und ein $\text{Cl}_2\text{-O}_2$ -Gemisch.

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie wird ein Modell für den Reaktionsablauf der Chlorierung und Oxidation von ^{131}Te diskutiert. Daraus ergibt sich ein Wert von 10 für das Verhältnis der mittleren Geschwindigkeitskonstante der Chlorierung zur mittleren Geschwindigkeitskonstante der Oxidation.

EXPERIMENTELLES

Bei Kernreaktionen an einem dünnen Target, das dem Ionenstrahl eines Schwerionenbeschleunigers ausgesetzt wird, treten eine Vielzahl von Reaktionsprodukten in Form von Rückstoßatomen aus dem Target aus. Um Wege einer schnellen chemischen Trennung dieser "heißen Atome" zu studieren,

diente das spontansplattende ^{252}Cf als Quelle der Rückstoßatome.

Um das Transportverhalten von ^{131}Te zu untersuchen, wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur eingesetzt.

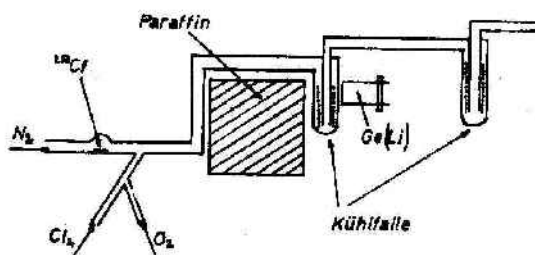


ABB. 1

Apparatur für den Transport von Rückstoßprodukten in der Gasphase.

0,5 μg ^{252}Cf wurden auf eine Pt-Folie elektrolysiert und mit einer Al-Folie ($1,3 \text{ mg/cm}^2$) abgedeckt. Auf einer geeigneten Halterung montiert, wurde dieses Präparat in die Apparatur eingebaut.

Über die Rückstoßquelle wurde ein auf 350°C erhitzter N_2 -Strom geführt, in welchem die Rückstoßprodukte thermalisiert und an den Eintrittsort des Reaktionsgases gebracht wurden. Als Reaktionsgas wurde einmal reines Cl_2 ($p_{\text{Cl}_2} = 50 \text{ Torr}$) und zum anderenmal ein Cl_2 - O_2 -Gemisch ($p_{\text{Cl}_2} : p_{\text{O}_2} = 1/3$) dem N_2 -Strom beigemischt. Die Durchsatzvolumina von N_2 , Cl_2 und O_2 wurden mit Rotametern gemessen. Bei allen Versuchen wurde der Gesamtgasdurchsatz konstant bei 55 l/h gehalten.

Nach einer Transportstrecke von 1 m wurde der Gasstrom durch eine Kühlfalle ($d = 20$ mm) geleitet, in der sich Glaskügelchen befanden. Diese Glaskügelchen ($d = 2$ mm) dienten einerseits um die Kondensationsgeschwindigkeit transportierter Nuklide zu erhöhen und andererseits um den Kondensationsbereich möglichst punktförmig zu halten. Der Aktivitätsverlauf, der in dieser Kühlfalle kondensierten Radionuklide wurde mit einem 40 cm^3 Ge(Li)-Detektor im on-line Verfahren gemessen.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

In Tabelle 1 sind die Impulsraten des transportierten ^{131}Te in Impulse pro Sekunde, die Partialdrücke der einzelnen Gasgemische und die Meßzeiten angegeben.

TABELLE 1

Gemessene Impulsraten (Ips) von ^{131}Te bei verschiedenen Gaszusammensetzungen (Partialdruck in Torr).

P_{N_2}	P_{Cl_2}	P_{O_2}	Ips	Meßzeit (sec)
760	0	0	0,02	14000
710	50	0	0,32	18000
560	50	150	0,15	7200

Die Meßzeiten für die Versuche betragen:

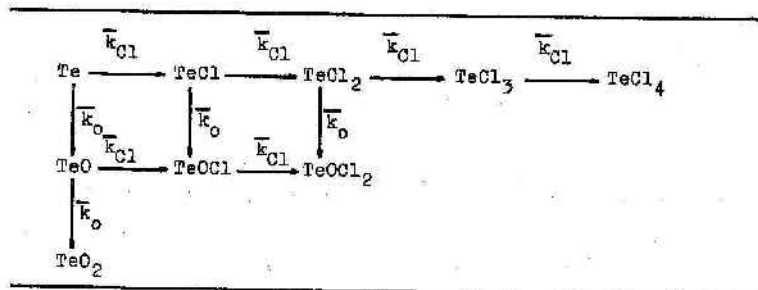
14000 sec für reinen Stickstoff, 18000 sec für $\text{N}_2\text{-Cl}_2$ und
7200 sec für $\text{N}_2\text{-Cl}_2\text{-O}_2$ - Gemische.

Wie man der Tabelle 1 entnehmen kann, beträgt der Transport-
beitrag des N_2 ungefähr 7 % des Transporteffektes von Cl_2 .
Zusatz von O_2 erniedrigt die ^{131}Te -Ausbeute in der Kühl-
falle von 43,5 % gegenüber reinem Cl_2 als Reaktionsgas. Der
mindernde Einfluß von O_2 auf die Transportierbarkeit des
 ^{131}Te wird der Bildung schwererflüchtiger Telluroxide und
Oxichloride zugeschrieben.

In Tabelle 2 sind alle möglichen Reaktionsprodukte von
 ^{131}Te mit O_2 und Cl_2 eingetragen.

TABELLE 2

Reaktionsablauf von ^{131}Te im $\text{Cl}_2 - \text{O}_2$ - Gemisch.



Unter der Annahme, daß nur die Endprodukte $^{131}\text{TeCl}_4$, $^{131}\text{TeOCl}_2$
und $^{131}\text{TeO}_2$ zum Transportverhalten des ^{131}Te beitragen,

wurden die individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_i durch mittlere Geschwindigkeitskonstanten für die Chlorierung \bar{k}_{Cl} und für die Oxidbildung \bar{k}_O ersetzt. Für die Bruchteile der Endprodukte $^{131}\text{TeCl}_4$, $^{131}\text{TeOCl}_2$ und $^{131}\text{TeO}_2$ erhält man dann für angenommene Verhältnisse $\bar{k}_{\text{Cl}}/\bar{k}_O$ den in Abbildung 2 gezeigten Verlauf.

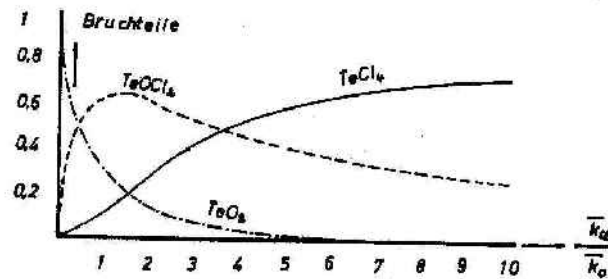


ABB. 2

Konzentrationsabhängigkeit der Tellurverbindungen
vom Verhältnis $\bar{k}_{\text{Cl}}/\bar{k}_O$

Dabei ist ein Verhältnis der Partialdrucke von Chlor und Sauerstoff von 1 zugrunde gelegt.

Wird bei der verwendeten Versuchsführung nur $^{131}\text{TeCl}_4$ zur Meßstelle transportiert, ergibt sich aus der Tabelle 1 der Anteil des transportierten TeCl_4 im Chlor-Sauerstoffstrom zu 43,5 %. Berücksichtigt man, daß für den Versuch $p_{\text{O}_2}/p_{\text{Cl}_2} = 3$ ist, erhält man für die mittleren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten $\bar{k}_{\text{Cl}} = 10 \bar{k}_O$.

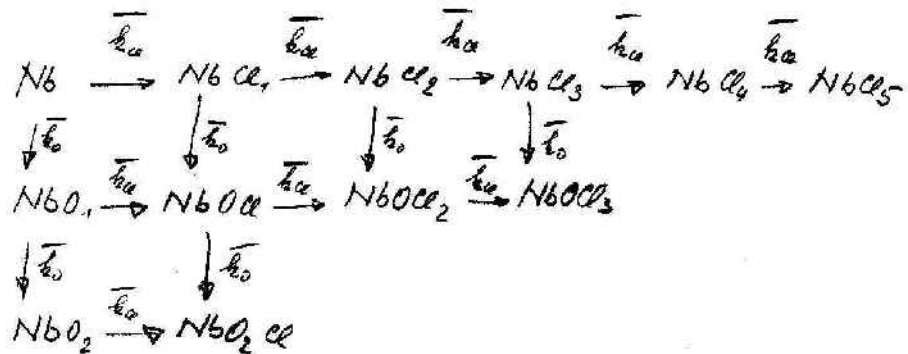
Wenngleich die berichteten Ergebnisse zunächst nur qualitativ interpretiert werden können, so zeigt sich doch, daß die Bildung von Chloriden, Oxichloriden und Oxiden des ^{131}Te in Systemen dieser Art von großer Bedeutung sind. Von anderen Autoren (1,2) wird berichtet, daß Te im Chlor-Stickstoffstrom schlechter transportiert wird als in reinem N_2 -Strom. Dieses Ergebnis scheint als Folge nicht konstanter Kondensationsausbeuten leicht interpretierbar, da Kühlfallen ohne Füllkörper eingesetzt wurden.

LITERATUR

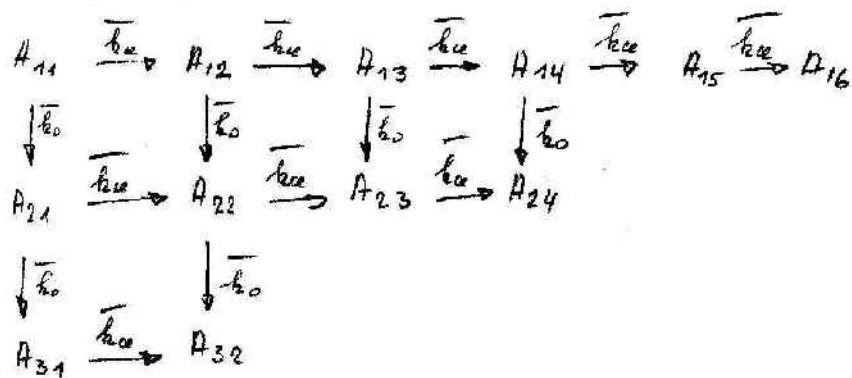
1. N. MOHETT, Diplomarbeit, Technische Hochschule Darmstadt, 21.4.1972
2. K. BACHMANN, "Chemische Probleme bei der Suche nach super-schweren Elementen", Vorstellungsvortrag zur Besetzung einer H_2 -Stelle, Darmstadt, 14.6.1972

Anhang I

Das Reaktionsschema von Niob ist:



In diesem Reaktionsschema werden für die einzelnen Niobspezies gesetzt:



Daraus ergeben sich zwölf Differentialgleichungen:

$$\dot{A}_{11} = -(\bar{k}_{11} + \bar{k}_{20}) \cdot A_{11} \quad (1)$$

$$\dot{A}_{12} = \bar{h}_{ce} A_{11} - (\bar{h}_{ce} + \bar{h}_o) A_{12} \quad (2)$$

$$\dot{A}_{13} = \bar{h}_{ce} A_{12} - (\bar{h}_{ce} + \bar{h}_o) A_{13} \quad (3)$$

$$\dot{A}_{14} = \bar{h}_{ce} A_{13} - (\bar{h}_{ce} + \bar{h}_o) A_{14} \quad (4)$$

$$\dot{A}_{15} = \bar{h}_{ce} A_{14} - \bar{h}_{ce} A_{15} \quad (5)$$

$$\dot{A}_{16} = \bar{h}_o A_{15} \quad (6)$$

$$\dot{A}_{21} = \bar{h}_o A_{11} - (\bar{h}_{ce} + \bar{h}_o) A_{21} \quad (7)$$

$$\dot{A}_{22} = \bar{h}_{ce} A_{21} + \bar{h}_o A_{12} - (\bar{h}_{ce} + \bar{h}_o) A_{22} \quad (8)$$

$$\dot{A}_{23} = \bar{h}_{ce} A_{22} + \bar{h}_o A_{13} - \bar{h}_{ce} A_{23} \quad (9)$$

$$\dot{A}_{24} = \bar{h}_{ce} A_{23} + \bar{h}_o A_{14} \quad (10)$$

$$\dot{A}_{31} = \bar{h}_o A_{21} - \bar{h}_{ce} A_{31} \quad (11)$$

$$\dot{A}_{32} = \bar{h}_{ce} A_{31} + \bar{h}_o A_{22} \quad (12)$$

Die Lösung dieser 12 Differentialgleichung ergibt für die Zeitabhängigkeit der einzelnen Nibkomponenten:

$$A_{11}(t) = A_0 e^{-(\bar{k}_a + \bar{k}_0) \cdot t} \quad (13)$$

$$A_{12}(t) = \bar{k}_a \cdot A_0 \cdot t e^{-(\bar{k}_a + \bar{k}_0) \cdot t} \quad (14)$$

$$A_{13}(t) = \frac{1}{2} (\bar{k}_a \cdot t)^2 A_0 e^{-(\bar{k}_a + \bar{k}_0) \cdot t} \quad (15)$$

$$A_{14}(t) = \frac{1}{6} (\bar{k}_a \cdot t)^3 A_0 e^{-(\bar{k}_a + \bar{k}_0) \cdot t} \quad (16)$$

$$A_{15}(t) = \frac{\bar{k}_a^4}{\bar{k}_0^4} A_0 e^{-\bar{k}_a \cdot t} -$$

$$- \frac{\bar{k}_a}{6} A_0 e^{-(\bar{k}_a + \bar{k}_0) \cdot t} \left(\frac{t^3}{\bar{k}_0} + \frac{3t^2}{\bar{k}_0^2} + \frac{6t}{\bar{k}_0^3} + \frac{6}{\bar{k}_0^4} \right) \quad (17)$$

$$\begin{aligned}
A_{16}(t) = & A_0 \left[\left(\frac{\bar{h}_u}{\bar{h}_u + \bar{h}_0} \right)^4 - \left(\frac{\bar{h}_u}{\bar{h}_0} \right)^4 e^{-\bar{h}_u t} + \right. \\
& + \frac{\bar{h}_0^5}{6} e^{-(\bar{h}_u + \bar{h}_0)t} \cdot \left(\frac{t^3}{\bar{h}_0(\bar{h}_u + \bar{h}_0)} + \frac{3t^2(\bar{h}_u + 2\bar{h}_0)}{\bar{h}_0^2(\bar{h}_u + \bar{h}_0)^2} + \right. \\
& + \frac{6t(\bar{h}_u^2 + 3\bar{h}_u\bar{h}_0 + 3\bar{h}_0^2)}{\bar{h}_0^3(\bar{h}_u + \bar{h}_0)^3} + \\
& \left. \left. + \frac{6(\bar{h}_u^3 + 4\bar{h}_u^2\bar{h}_0 + 6\bar{h}_u\bar{h}_0^2 + 4\bar{h}_0^3)}{\bar{h}_0^4(\bar{h}_u + \bar{h}_0)^4} \right) \right] \quad (18)
\end{aligned}$$

für $t \rightarrow \infty$ erhält man

$$A_{16}(\infty) = A_0 \left(\frac{\bar{h}_u}{\bar{h}_u + \bar{h}_0} \right)^4 \quad (19)$$

$$A_{21}(t) = \bar{h}_0 A_0 t e^{-(\bar{h}_u + \bar{h}_0)t} \quad (20)$$

$$A_{22}(t) = \bar{h}_u \bar{h}_0 A_0 t^2 e^{-(\bar{h}_u + \bar{h}_0)t} \quad (21)$$

$$A_{23}(t) = \frac{3 A_0 \bar{h}_u}{\bar{h}_0^2} e^{-\bar{h}_u t} -$$

$$- \frac{3}{2} \bar{h}_u^2 \bar{h}_0 A_0 \left(\frac{t^2}{\bar{h}_0} + \frac{2t}{\bar{h}_0^2} + \frac{2}{\bar{h}_0^3} \right) \cdot e^{-(\bar{h}_u + \bar{h}_0)t} \quad (22)$$

$$A_{24}(t) = A_0 \left[\frac{\bar{h}_u (4 \bar{h}_u \bar{h}_0^3 + 3 \bar{h}_0^4)}{\bar{h}_0^2 (\bar{h}_u + \bar{h}_0)^4} - 3 \left(\frac{\bar{h}_u}{\bar{h}_0} \right)^2 e^{-\bar{h}_u t} + \right.$$

$$+ \bar{h}_u^3 e^{-(\bar{h}_u + \bar{h}_0)t} \cdot \left(- \frac{\bar{h}_0 t^3}{6(\bar{h}_u + \bar{h}_0)} + \frac{\bar{h}_u t^2}{2(\bar{h}_u + \bar{h}_0)^2} + \right.$$

$$+ \frac{t \cdot (3 \bar{h}_0^2 + 9 \bar{h}_u \bar{h}_0 + 5 \bar{h}_0^2)}{\bar{h}_0 (\bar{h}_u + \bar{h}_0)^3} +$$

$$\left. + \frac{(3 \bar{h}_u^3 + 12 \bar{h}_u^2 \bar{h}_0 + 18 \bar{h}_u \bar{h}_0^2 + 8 \bar{h}_0^3)}{\bar{h}_0^2 (\bar{h}_u + \bar{h}_0)^4} \right] \quad (23)$$

für $t = \infty$ erhält man

$$A_{24}(\infty) = \frac{A_0 \bar{k}_u^2 (4 \bar{k}_u \bar{k}_0^2 + 3 \bar{k}_0^4)}{\bar{k}_0^2 (\bar{k}_u + \bar{k}_0)^4} \quad (24)$$

$$A_{31}(t) = A_0 \left[e^{-\bar{k}_u t} - e^{-(\bar{k}_u + \bar{k}_0)t} \cdot (\bar{k}_0 t + 1) \right] \quad (25)$$

$$A_{32}(t) = A_0 \left[\frac{\bar{k}_0 (2 \bar{k}_u \bar{k}_0 + \bar{k}_0^2 - \bar{k}_u^2)}{(\bar{k}_u + \bar{k}_0)^3} e^{-\bar{k}_u t} + \right.$$

$$+ e^{-(\bar{k}_u + \bar{k}_0)t} \left(- \frac{\bar{k}_0 \bar{k}_u t^2}{\bar{k}_u + \bar{k}_0} + \frac{(\bar{k}_u \bar{k}_0 - \bar{k}_0 \bar{k}_u) \cdot t}{(\bar{k}_u + \bar{k}_0)^2} + \right.$$

$$\left. \left. + \frac{\bar{k}_u^3 + 3 \bar{k}_u^2 \bar{k}_0}{(\bar{k}_u + \bar{k}_0)^3} \right) \right] \quad (26)$$

Für $t \rightarrow \infty$ erhält man

$$A_{32}(\infty) = \frac{A_0 \bar{k}_0^2 (3\bar{k}_{10} + \bar{k}_0)}{(\bar{k}_{10} + \bar{k}_0)^3} \quad (27)$$

Literatur

- (1) H. Steinwandter, Selektive Abtrennung von Ruthenium aus Rückstoßprodukten in der Gasphase.
- (2) H. Steinwandter, Chlorierung und Transport von Rückstoßprodukten in der Gasphase.
- (3) H. Steinwandter, Über die Chlorierung von J^{136m} in der Gasphase.
- (4) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Niob, Teil B 1, 8. Auflage, p.171, Verlag Chemie (1970)
- (5) S.W. Benson, W.B. DeMore, Ann. Rev. Phys. Chem. 16, 440 (1965)
- (6) N.N. Semjonow, Einige Probleme der chem. Kinetik und Reaktionsfähigkeit, p.26, Akademie-Verlag, Berlin (1961)
- (7) I. Zvara, T.s. Zvarova, M. Krzhivanek, Yu.T. Chuburkov, Radiokhimiya 8, 1, 77 (1966)