

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

August 1970

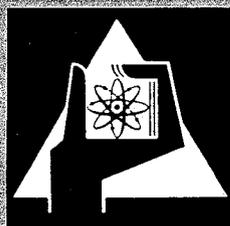
KFK 1257

Institut für Heiße Chemie

Zur Anwendung chemischer Reaktionen von Rückstoßatomen  
für Radionuklidtrennungen

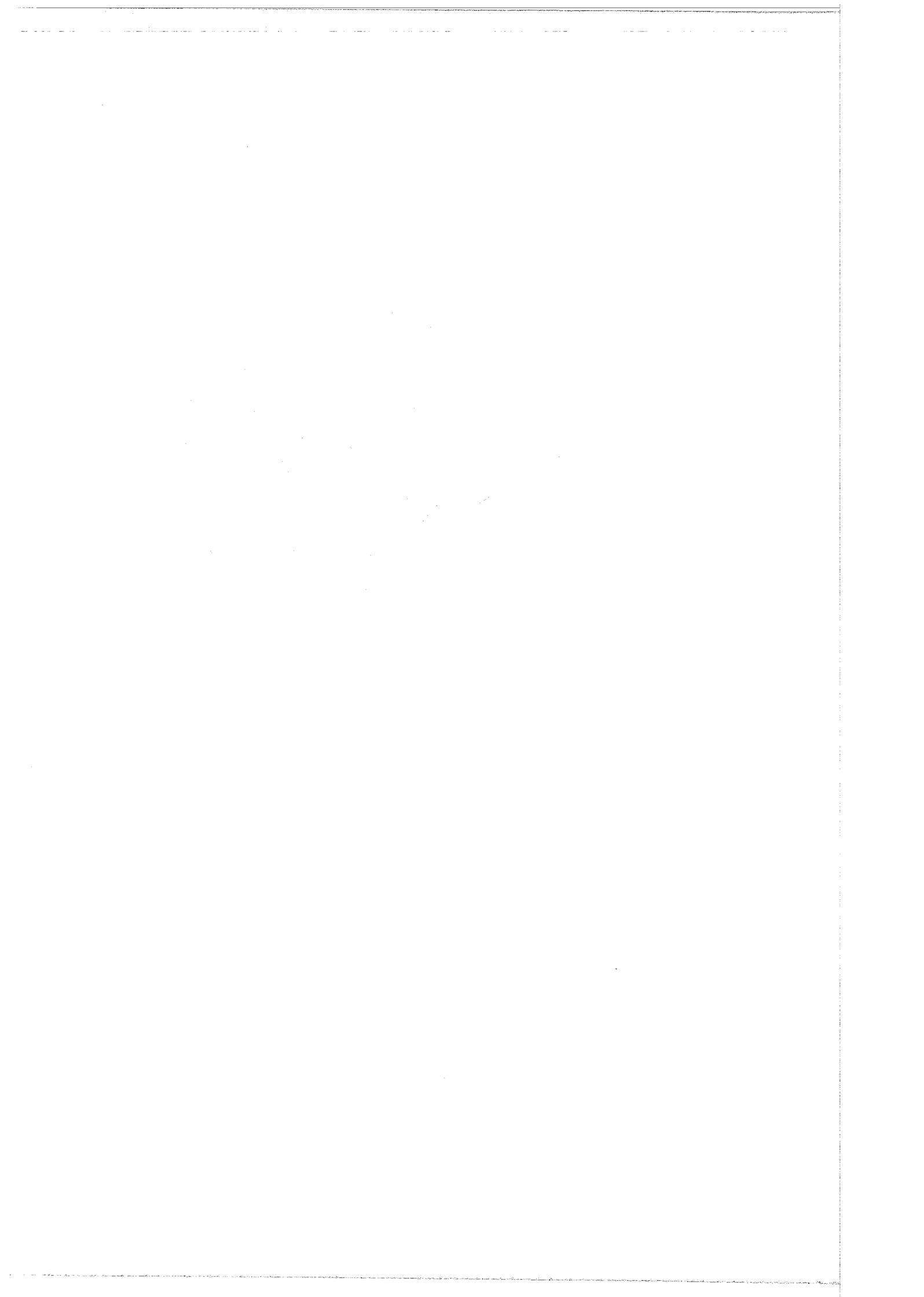
I. Kontinuierliche trägerfreie Trennungen aus Oxidschmelzen

G. K. Wolf, T. Fritsch



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

August 1970

KFK-1257

Institut für Heiße Chemie

ZUR ANWENDUNG CHEMISCHER REAKTIONEN VON RÜCK-  
STOSSATOMEN FÜR RADIONUKLIDTRENNUNGEN.

I. KONTINUIERLICHE TRÄGERFREIE TRENNUNGEN AUS  
OXIDSCHMELZEN

G.K. Wolf und T. Fritsch, Lehrstuhl für Radiochemie  
der Universität Heidelberg und Institut für Heiße  
Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe.

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe



## Zusammenfassung

Die kontinuierliche trägerfreie Abtrennung von Radionukliden aus Gemischen von Kernreaktionsprodukten ist bisher wenig bearbeitet worden. Mit dem steigenden Interesse an "on line"-Trennverfahren, insbesondere solchen mit nachgeschalteten Isotopenseparatoren, hat auch der Bedarf an derartigen Trennungen zugenommen.

Die Umsetzung von durch die Kernreaktion entstandenen Rückstoßatomen mit einer Fängerschmelze zu flüchtigen Produkten ist ein mögliches Trennprinzip. Bestrahlte Suspensionen von  $\text{GeO}_2$  bzw.  $\text{SnO}_2$  in einer  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Schmelze und von  $\text{WO}_3$  in einer  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Schmelze wurden daraufhin untersucht, ob sich aus ihnen Arsen, Antimon, Indium und Osmium trägerfrei verflüchtigen lassen. Die Selektivität, Effektivität und Geschwindigkeit der Trennungen wurden bestimmt und die radiolytische und thermische Zersetzung der Targets gemessen. Es zeigte sich, daß in allen Fällen eine Verflüchtigung, wenn auch mit wechselnder Ausbeute, möglich war. Die Selektivität war für die Arsen- und Osmiumverflüchtigung gut. Die mittleren Verweilzeiten der Produkte im Target waren bei Antimon, Indium und Osmium  $\approx 1-3$  Minuten, bei Arsen ca. 30 Minuten. Die allgemeinen, für derartige Verfahren wichtigen Prinzipien werden diskutiert.

Als Test für das  $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{GeO}_2$ -Target wurden die Halbwertzeiten von  $^{69}\text{As}$  und  $^{68}\text{As}$  bestimmt. Es ergaben sich Werte von  $19 \pm 3$  Minuten bzw.  $7,5 \pm 1$  Minute.

### Abstract

Only a few studies are existing on the continuous carrier-free separation of radionuclides from products of nuclear reactions.

Since "on line" separations specially in connection with isotope separations find increasing interest, the need for such separations is also increasing. Chemical reactions of atoms recoiling from nuclear reactions into a molten carrier to form volatile products offer possible separation principles. Irradiated suspensions of  $\text{GeO}_2$  and  $\text{SnO}_2$  in molten  $\text{B}_2\text{O}_3$  and of  $\text{WO}_3$  in molten  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  were studied with respect to the volatilization of Arsenic, Antimony, Indium and Osmium. The selectivity, efficiency and speed of the separations were examined and the thermal and radiation decomposition of the targets measured.

In all cases a more or less efficient volatilization was possible. The selectivity was good for the cases of Arsenic and Osmium. The hold up time of the products in the targets was 1-3 minutes for Antimony, Indium and Osmium and 30 minutes for Arsenic. The general principles being important for such reactions are discussed.

As test for the  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  target the half lifes of  $^{69}\text{As}$  and  $^{68}\text{As}$  were determined. The resulting values were  $19^{+3}$  minutes and  $7,5^{+1}$  minutes.

## I. Einleitung:

Die für die Abtrennung von Radionukliden aus Bestrahlungsproben bisher bei weitem am meisten angewandten Verfahren benutzten chemische Reaktionen in wässrigen Lösungen (1,2).

Nur in wesentlich geringerem Maße wurden auch Festkörperreaktionen (1,3) und Gasphasenreaktionen eingesetzt (1,2,4).

Die naßchemischen Verfahren haben den großen Vorteil, daß sie auf unzählige wohl erprobte Trennmethode der analytischen Chemie zurückgreifen können, und daß sie sehr selektiv geführt werden können. Solche sehr selektiven Trennungen schnell auszuführen, ist ein schwieriges Problem, das sich aber, wie insbesondere Herrmann und Mitarbeiter (1) zeigten, durchaus lösen läßt, wenn auch mit einem gewissen technischen Aufwand. An die Grenzen der naßchemischen Verfahren stößt man dann, wenn die Trennungen kontinuierlich durchgeführt werden müssen, und wenn das abgetrennte Endprodukt trägerfrei und in flüchtiger Form vorliegen soll. Diese beiden Forderungen rühren einmal von der Meßtechnik her, die für  $\alpha$ - und  $\beta$ -spektroskopische Messungen sehr dünne Meßpräparate verlangt, welche sich am besten durch Abscheidung trägerfreier flüchtiger Nuklide herstellen lassen; zum anderen von den "Isotopenseparator on line" Verfahren (ISOL-Verfahren) zur Untersuchung von Radionukliden (5,6). Bei diesen Verfahren werden durch Reaktorneutronen oder beschleunigte geladene Teilchen Kernreaktionen in Targets induziert, die direkt an einen Isotopenseparator angekoppelt sind, der wiederum "on line" mit den Meßgeräten installiert wird. Die im Target produzierten Nuklide werden dabei kontinuierlich in den Isotopenseparator und die massengetrennten Isotope an die Meßstellen transportiert. Um hier vor der Massentrennung eine chemische Trennung durchführen zu können, müssen die Produkte dieser Trennung des Target gasförmig und weitgehend trägerfrei ver-

lassen. Dabei soll sich das Target selbst möglichst wenig verändern. Diesen Forderungen kommen am besten selektive Verflüchtigungen aus Festkörpern oder Schmelzen entgegen. Die Methoden sind in ihrem Ablauf einfach und arbeiten für die meisten Anwendungen hinreichend schnell, hinreichend selektiv und mit hinreichender Ausbeute.

In der Praxis wurde bisher in erster Linie die selektive Verflüchtigung von Edelgasen aus emanierenden Targets (z.B. Spaltkrypton aus Uranstearat (7), Spallationskrypton (8) aus  $ZrO_2 \cdot xH_2O$ ), die Verflüchtigung von Elementen mit hohem Dampfdruck aus Metallschmelzen (z.B. Spallations-Quecksilber aus geschmolzenem Blei (9)) und die spezifische Oberflächenionisation von Alkalien aus Wolfram- oder Tantaloberflächen (10) angewandt.

## II. Prinzipielles zur Verflüchtigung der Produkte chemischer Reaktionen von Rückstoßatomen

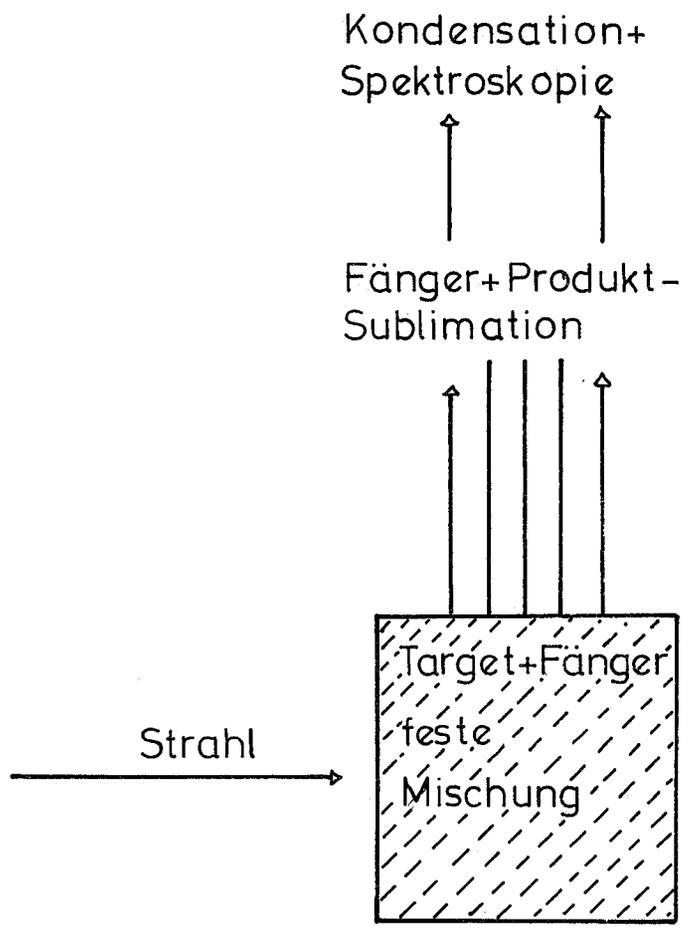
Die genannten Verflüchtigungen sind nur auf eine Reihe von Elementen anwendbar. Um Trennmethode für möglichst alle Elemente zu finden, muß man von der Elementverflüchtigung zu der Verflüchtigung von Verbindungen übergehen.

Wenn in einer chemischen Verbindung eine Kernreaktion induziert wird, dann löst sich das Reaktionsprodukt durch den ihm dabei übertragenen Impuls fast immer aus seiner chemischen Bindung, wird ein Stück weitertransportiert, abgebremst und kann dann entweder in einer direkten "heißen" Reaktion oder in einer verzögerten "thermischen" Reaktion mit seiner Umgebung zu einer Verbindung reagieren. Ist die gebildete Verbindung flüchtig, dann läßt sich der Vorgang für eine Trennung ausnutzen.

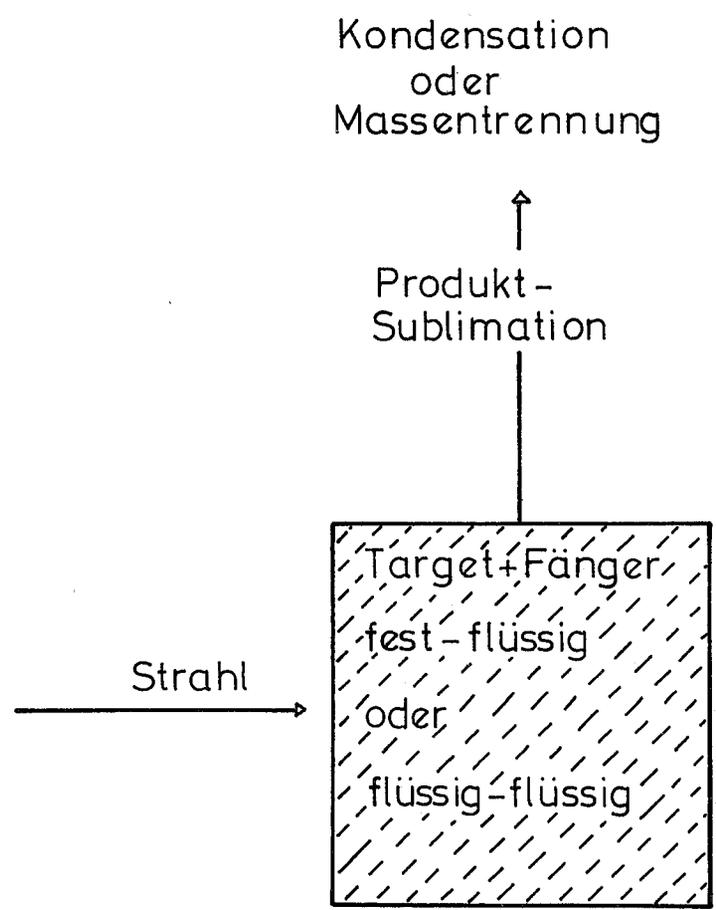
Die chemischen Reaktionen können sich entweder in der eigentlichen Targetverbindung abspielen, oder aber in einer mit dem

Abb. 1 Trennung durch chemische Reaktionen von Rückstoßatomen

I



II





Target in Kontakt befindlichen Reaktionssubstanz, dem Fänger. Im letzteren Fall dient der Impuls (Rückstoß), den das Reaktionsprodukt bei der Kernreaktion erhält, zum Transport in den Fänger.

Die Abbildung 1 zeigt schematisch zwei Fälle, die man grundsätzlich unterscheiden muß.

1. Fall: Hier ist die Target- oder Fängersubstanz selbst flüchtig, und das gebildete Produkt wird zusammen mit ihr verflüchtigt. Diese Methode ist zwar sehr schnell und selektiv - sie wurde z.B. zur Abtrennung von Molybdänisotopen aus Spalt(11)- und Spallationsproduktmischungen (12) und von Tellur- und Jodisotopen aus Spaltproduktmischungen (13) benutzt - für die kontinuierliche Trennung trägerfreier Produkte aber vom Prinzip her nicht geeignet.

2. Fall: Hier ist die Target- oder Fängersubstanz selbst nicht flüchtig; nur das Produkt setzt sich zu einer flüchtigen Verbindung um, die kontinuierlich und trägerfrei verflüchtigt werden kann. Target und Fänger können dabei entweder fest sein (Pulvermischung) oder flüssig (geschmolzene Mischung) oder eine Suspension des Targets in einer Fängerschmelze. Systeme, bei denen die Targetsubstanz gleichzeitig Fänger ist, können als ein Sonderfall der Pulvermischung oder geschmolzenen Mischung betrachtet werden.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeit beschäftigen wir uns nur mit Systemen, die zum 2. Fall gehören. An ein brauchbares kontinuierliches Trennsystem müssen folgende Forderungen gestellt werden:

1. Es muß effektiv arbeiten, d.h. die Produkte mit ausreichenden Ausbeuten liefern. Dabei muß die Ausbeute eines Elements natürlich um so höher sein, je niedriger die Produktionsraten sind, mit denen das gewünschte Isotope dieses Elements erzeugt wird, und je höher die Verluste in den anderen Teilen des Gesamttrennsystems sind. Die Ausbeute für die Umsetzung eines bestimmten Elements mit seiner chemischen Umgebung und die folgende Verflüchtigung hängen von physikalischen und chemischen Faktoren ab.

Bei Pulvermischungen und Suspensionen des Targets in einer Fängerschmelze müssen die Rückstoßreichweiten der Produktkerne in der Größenordnung der Targetkorngröße sein, da sonst ein großer Anteil, der nicht aus dem Target austreten kann, für die Reaktion verloren geht (14).

Die Tendenz des Rückstoßatoms, das in die Reaktionszone gelangt ist, sich zu der gewünschten Verbindung umzusetzen wird u.a. beeinflusst von der Wahrscheinlichkeit für die Umsetzung in einer "heißen" Reaktion, der Wahrscheinlichkeit für die Umsetzung in einer thermischen Reaktion, der Wahrscheinlichkeit für eine thermische Zersetzung der gebildeten Verbindung vor oder während der Verflüchtigung und der Wahrscheinlichkeit für Neben- und Sekundärreaktionen mit Verunreinigungen oder während der Bestrahlung entstehenden Radiolyseprodukten.

2. Es muß selektiv arbeiten. Der Grad der Selektivität ist dabei von den speziellen Experimentbedingungen abhängig. Wenn als Produktionsmethode der Kernspaltung mit ihrer Vielzahl von entstehenden Elementen benutzt wird, sind die Anforderungen natürlich wesentlich höher als bei einer  $(\alpha, n)$ -Reaktion, bei der nur wenige Elemente entstehen. Bei einer nachfolgenden Massentrennung muß das Verfahren nur in dem Elementbereich selektiv arbeiten, in dem Produkte mit den vom Massentrenner gleichzeitig erfaßten Massen vorliegen.

Die Selektivität wird einmal vom Verhältnis der Umsetzungswahrscheinlichkeiten des gewünschten Elements (die unter 1. bereits diskutiert wurden) zu den Umsetzungswahrscheinlichkeiten der nicht gewünschten Elemente beeinflusst, zum anderen von den Dampfdruckunterschieden der gebildeten Verbindungen der verschiedenen Elemente.

Wenn sich flüchtige Verbindungen mehrerer Elemente bilden, dann kann eine Adsorptionssäule mit einem Temperaturgefälle (Thermochromatographie) Verbindungen mit genügend großen Dampfdruckunterschieden trennen (15).

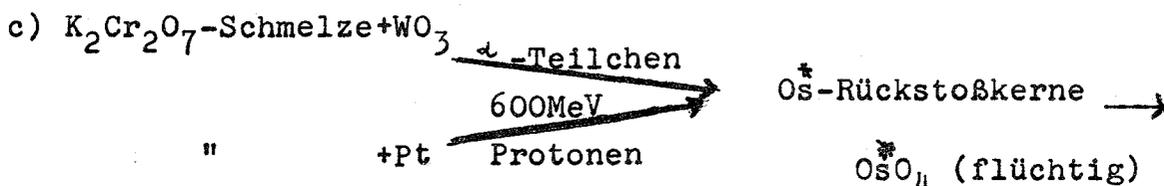
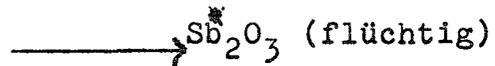
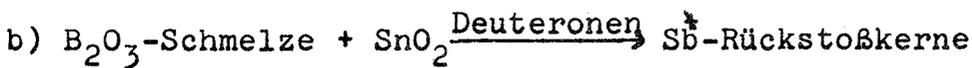
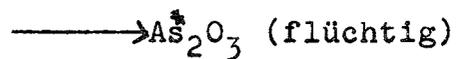
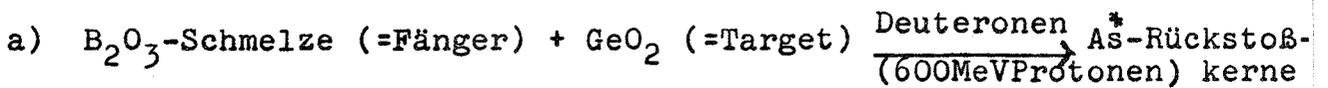
3. Es muß hinreichend schnell arbeiten. Auch hier hängen die Anforderungen von den experimentellen Einzelheiten ab, und zwar einmal von der Lebensdauer der interessierenden Radionuklide, zum anderen von den Verlusten durch Zerfall, die man sich leisten kann.
4. Es muß die Produkte in einer Form liefern, die der Ionenquelle eines Massentrenners zuträglich ist. Die flüchtigen Substanzen dürfen sich unter Ionenquellenbedingungen nicht zersetzen oder kondensieren. Bei der Bestrahlung des Targets sollen nur soviel gasförmige Radiolyseprodukte entstehen, daß das Vakuum in der Ionenquelle nicht zusammenbricht. Die Verträglichkeit eines Reaktionsprodukts mit den Ionenquellenbedingungen kann sowohl von Seiten der chemischen Reaktion her als auch in vielen Fällen durch eine Ionenquellenmodifikation verbessert werden.

Punkt 4 spielt natürlich nur für die chemischen Trennungen eine Rolle, denen eine Massentrennung nachgeschaltet ist.

Die unter 1. - 4. genannten vielfältigen Einflüsse auf die Brauchbarkeit einer Trennung zeigen deutlich, daß Voraussagen über das Verhalten bestimmter Elemente in einem System sehr schwer zu machen sind. Es ist meistens nicht zu umgehen,

alle Parameter experimentell durchzuspielen. Das ist wohl auch der Grund dafür, daß die Entwicklung solcher Trennungen noch sehr in den Anfängen steckt. Bisher wurde versucht Tellurtetrachlorid als Target für die Produktion von Sn- und Sb-Isotopen durch Spallation zu verwenden. Die Chloride beider Elemente sind flüchtig (16). Der Einsatz dieses Targets für "on line" Isotopentrennungen machte wegen der relativ geringen Dampfdruckunterschiede zwischen Target und Produkt und der leichten Zersetzlichkeit des Targets Schwierigkeiten. Bächmann (17) und Wolf (18) konnten mit Protonen bzw. Deuteronen bestrahltes  $YCl_3$  zur Produktion von Isotopen des Zirkons über die Bildung von flüchtigem Tetrachlorid benutzen. Auch dieses Target ist noch im Entwicklungsstadium.

Um die Bedingungen, unter denen auf chemischen Reaktionen der Rückstoßatome beruhende Trennungen arbeiten, etwas näher zu untersuchen, wurden von uns einige heterogene Oxidsysteme untersucht. Das Schwergewicht der Arbeit lag darauf, Prinzipielles über die unter 1. - 4. genannten Einflüsse auf ein Trennsystem kennenzulernen. Erst in zweiter Linie sollte die praktische Einsatzmöglichkeit der untersuchten Systeme als Target überprüft werden. Die folgenden Reaktionsgleichungen geben die Reaktionen an, die für die einzelnen Systeme erwartet wurden.



### III. Experimente und Ergebnisse

Die durch die vorgenannten Reaktionsgleichungen beschriebenen Systeme wurden alle in der gleichen Weise untersucht:

Die beiden Komponenten wurden als feine Pulver gut durchmischt und mit den entsprechenden Teilchen bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden die Mischungen im Vakuum auf verschiedene Temperaturen, in jedem Fall aber bis über den Schmelzpunkt des jeweiligen Fängers erhitzt, wobei zum Teil Trägergase zugegeben wurden. Die flüchtigen Fraktionen wurden außerhalb der Erhitzungszone kondensiert. Die Geschwindigkeit der Kondensation, die Zusammensetzung des Kondensats und die Ausbeuten der einzelnen radioaktiven Isotope wurden gammaspektrometrisch bestimmt.

#### 1. Bestrahlung, Aufarbeitung und Messung

Die Pulvermischungen wurden in Mengen von ca. 20 - 30 mg in kleine Quarzampullen (ca. 5mm Durchmesser) eingeschmolzen und bestrahlt. Das Target: Fängerverhältnis betrug ca. 1:2. Als Bestrahlungsquelle diente entweder der interne Strahl des Isochronzyklotrons des Kernforschungszentrums Karlsruhe oder des Synchrozyklotrons von CERN, Genf.

In Tabelle I sind die Bestrahlungsbedingungen für die verschiedenen Targets zusammengefaßt und die hauptsächlich für die Analyse verwendeten Isotope der gewünschten Elemente aufgeführt.

---

Tabelle I

---

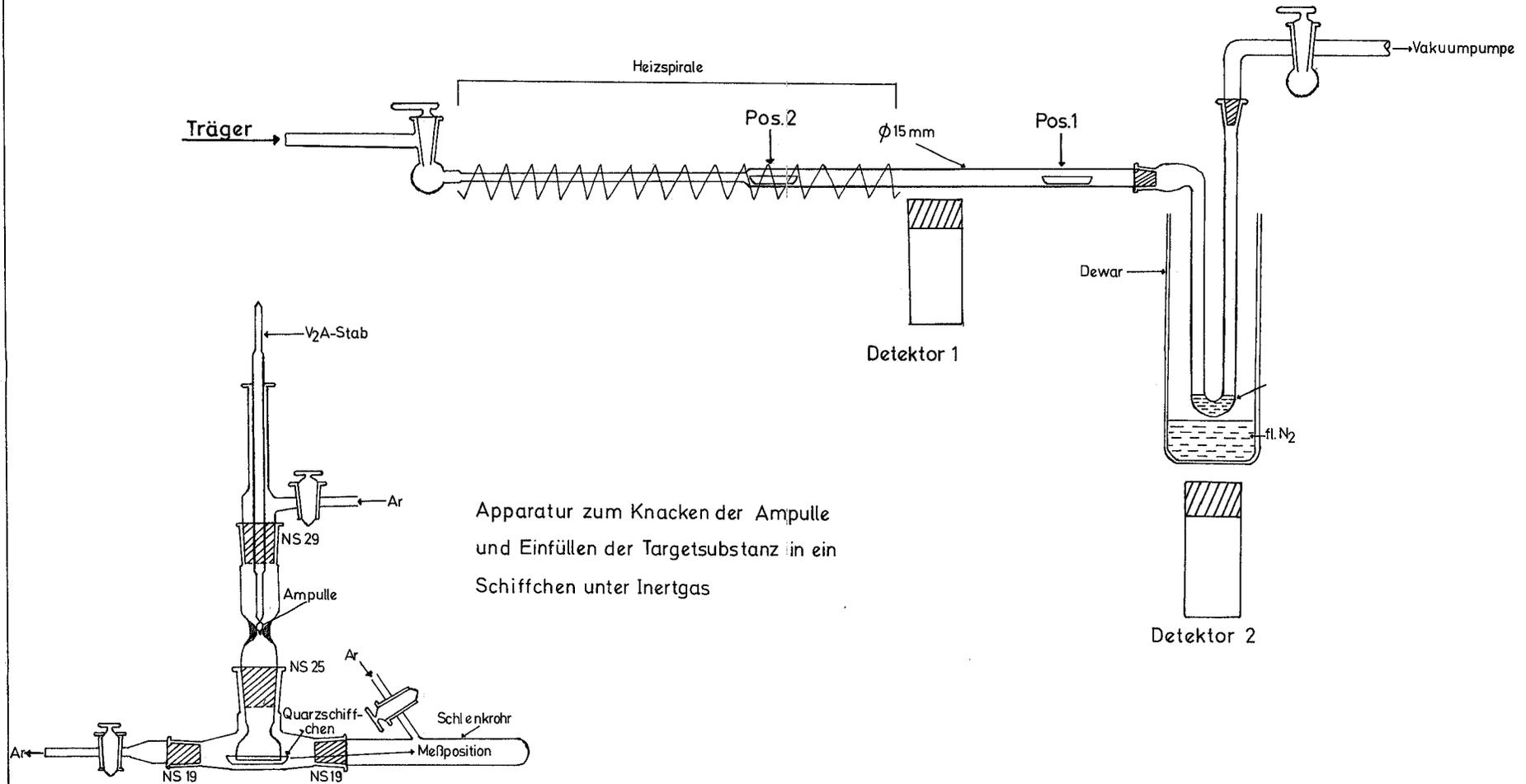
Daneben sind auch die bei den Bestrahlungen sonst noch in nachweisbaren Mengen entstehenden Elemente, von denen eine Trennung erfolgen sollte, aufgeführt. Bei den Bestrahlungen mit 600 MeV Protonen bilden sich darüber hinaus mit abnehmender

Tabelle I: Bestrahlungsbedingungen und Hauptprodukte

| Bestrahlungsquelle | Kernreaktion       | Teilchenenergie | Teilchenstrom | analytische<br>Hauptnuklide           | sonstige<br>Elemente        |
|--------------------|--------------------|-----------------|---------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| Zyklotron KFK      | Ge(d,xn)As         | 50 MeV          | 1-2 $\mu$ A   | $^{72}\text{As}$ , $^{71}\text{As}$   | Ge, Ga, Zn                  |
| SC CERN            | Ge(p,xn)As         | 600 MeV         |               | $^{72}\text{As}$ , $^{71}\text{As}$   | Ge, Ga, Zn                  |
| Zyklotron KFK      | Sn(d,xn)Sb         | 50 MeV          | 1-2 $\mu$ A   | $^{118}\text{Sb}$ , $^{120}\text{Sb}$ | Sn, Cd                      |
| Zyklotron KFK      | Sn(d,2pxn)In       | 50 MeV          | 1-2 $\mu$ A   | $^{111}\text{In}$                     | Sn, Cd                      |
| Zyklotron KFK      | W( $\alpha$ ,xn)Os | 100 MeV         | 1-2 $\mu$ A   | $^{182}\text{Os}$ , $^{183}\text{Os}$ | Re, W, Ta                   |
| SC CERN            | Pt(p,3pxn)Os       | 600 MeV         |               | $^{182}\text{Os}$ , $^{183}\text{Os}$ | Au, Pt, Ir<br>Re, W, Ta, Hf |

Abb. 2:

Sublimationsapparat





Intensität noch eine ganze Reihe von leichteren Elementen, wobei die Menge mit abnehmender Kernladungszahl abnimmt.

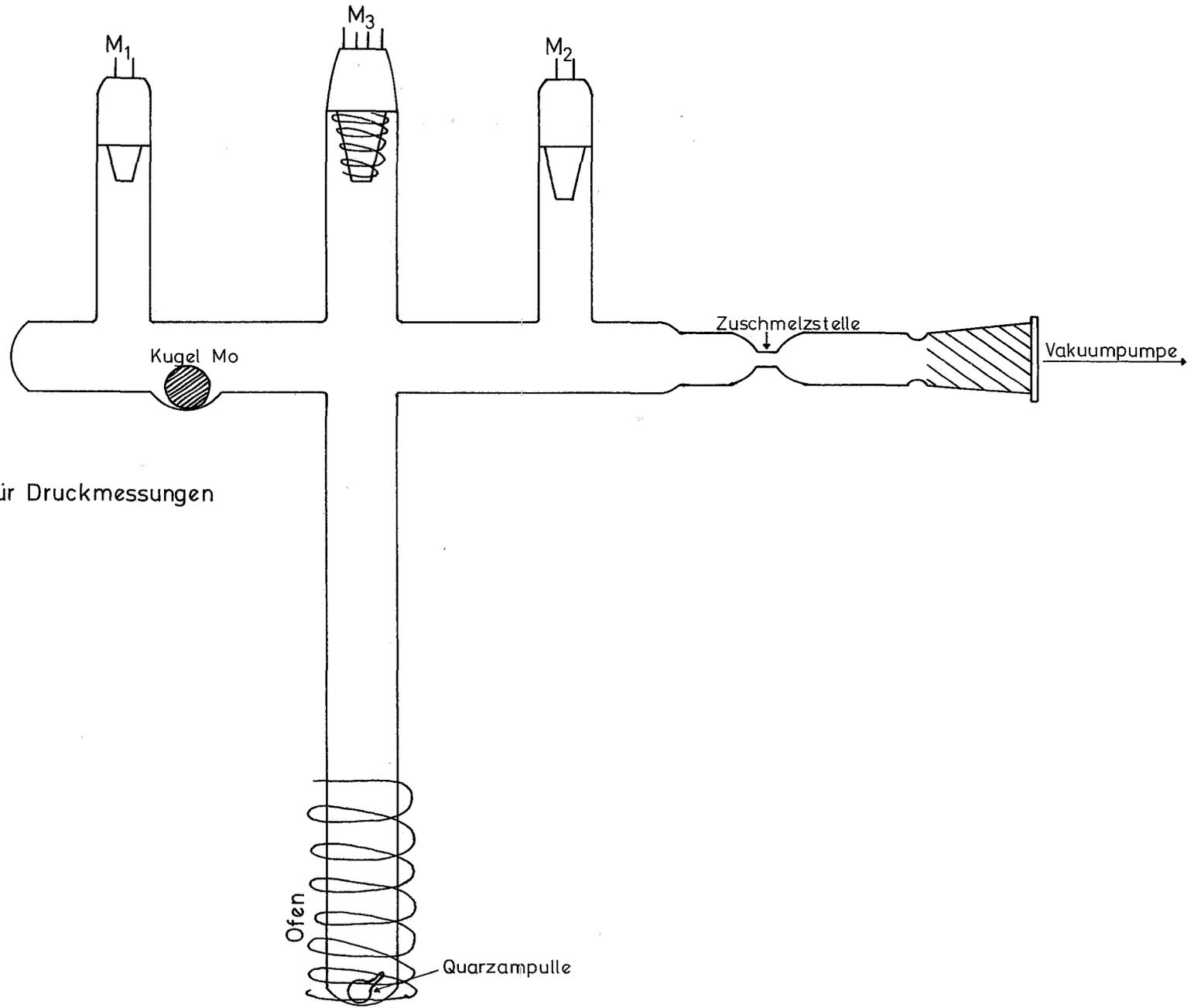
Nach der Bestrahlung wurde ca. 10 - 20h gewartet, um die kürzerlebigen Nuklide zerfallen und damit das  $\beta$ -Spektrum des Reaktionsproduktgemisches nicht zu komplex werden zu lassen. Danach wurde ein Spektrum der gesamten Bestrahlungsprobe aufgenommen. Die Ampulle wurde in die in Abb. 2 gezeigte Apparatur gebracht, die es gestattete, sie unter Inertgas zu zertrümmern, ohne die Substanzen mit Feuchtigkeit in Berührung kommen zu lassen. Die Ampullentrümmer fielen zusammen mit der bestrahlten Substanz in ein Quarzschiffchen, das in ein Schlenkrohr überführt werden konnte. Mit dem Schlenkrohr wurde das Schiffchen in die Sublimationsapparatur (Position 1) eingebracht. Diese Apparatur bestand aus einem langen Quarzrohr, dessen einer Teil mit einer Heizspirale bis auf ca.  $1000^{\circ}\text{C}$  geheizt werden konnte und dessen zweiter Teil ein Temperaturgefälle bis Zimmertemperatur bildete, das durch eine mit flüssigem  $\text{N}_2$  gekühlte Kühlfalle abgeschlossen war. Die in Abb. 2 gezeigte Apparatur war auf der einen Seite mit einer Vakuumpumpe verbunden, auf der anderen Seite mit einem heizbaren Vorratsgefäß, aus dem bei Bedarf Trägersubstanzen verdampft werden konnten. Mehrere Thermoelemente zeigten den Temperaturverlauf längs des Quarzrohres an. In einigen Fällen wurden in das Quarzrohr kurze Segmente eines weiteren Rohrs eingeschoben, die dann einzeln ausgemessen werden konnten. Am Ende der Heizspirale und vor der Kühlfalle waren abgeschirmte NaJ-Detektoren angebracht, die mit einer Zähler-Timereinheit und automatischem Drucker verbunden waren. Nach Erreichen der gewünschten Sublimationstemperatur und Einstellung des Vakuums oder eines konstanten Trägerstroms wurde das Schiffchen mit der Substanz schnell in die heiße Zone (Position 2) gebracht und der zeitliche Verlauf der Verdampfung und Kondensation der radioaktiven Kernreaktionsprodukte am Ende der Heizstrecke und in der

Kühlfalle verfolgt. Nach Beendigung der Aktivitätszunahme wurde mit einem Ge(Li) Detektor ( $30\text{cm}^3$  aktives Volumen, Auflösung für  $^{60}\text{Co} \approx 3\text{KeV}$ ) das Sublimat im Quarzrohr (bzw. in den einzelnen Segmenten des inneren Rohrs) und in der Kühlfalle analysiert. Die Intensitäten (Peakflächen) der jeweils stärksten  $\gamma$ -Linien eines bestimmten Nuklids wurden mit den Intensitäten derselben Linie im Spektrum der ursprünglichen Bestrahlungsprobe verglichen und daraus die Ausbeute berechnet. Zur Kontrolle wurde auch der Rückstand der Sublimation ausgemessen. Wenn möglich wurden immer mehrere Isotope eines Elements analysiert und Mittelwerte gebildet. Der Fehler der Ausbeutebestimmungen betrug  $< 20\%$ . Dekontaminationsfaktoren unerwünschter Elemente konnten, soweit diese gut nachweisbare  $\gamma$ -Linien besaßen, bis zu einer Grenze von  $10^2$  in einigen Fällen  $10^3$  bestimmt werden. Je nach der Komplexität der Spektren wurden diese per Hand oder mit Hilfe eines Computerprogramms (19) ausgewertet.

Die Experimente wurden für jedes System bei verschiedenen Sublimationstemperaturen sowie mit und ohne Trägergase durchgeführt. Außerdem wurde durch Verlagern der Heizspirale überprüft, inwieweit eine Weitersublimation eines einmal kondensierten Sublimats möglich war.

Zur Bestimmung der thermischen und radiolytischen Zersetzung des Targets wurde der Druck der entstehenden Gase gemessen. Dazu wurde die in Abb. 2a skizzierte Apparatur benutzt. Zunächst wurde die Apparatur ausgeheizt. Für die Bestimmung der thermischen Zersetzung wurde die Substanz an die mit "Quarzampulle" bezeichnete Stelle gebracht, für die der radiolytischen, die bestrahlte Quarzampulle. Sodann wurde die Apparatur evakuiert und abgeschmolzen, so daß ein geschlossenes System entstand (die Vakuummeßröhren waren eingeschmolzen). Danach wurde die Substanz bzw. die Quarzampulle einige Zeit auf die den Sublimationsexperimenten entsprechenden Temperaturen erhitzt und im Falle der Bestimmung der radiolytischen Zersetzung die Quarzampulle durch die Molybdänkugel zertrümmert. Während der gesamten Prozedur wurde der Druck abgelesen. Aus den Druckveränderungen konnte die gebildete Gasmenge berechnet werden.

Abb. 2a:



Apparatur für Druckmessungen



## 2. Ergebnisse für die Mischung $B_2O_3$ - $GeO_2$

Wie im Kapitel II erwähnt, war bei diesem System eine Verflüchtigung der bei der Bestrahlung entstehenden Arsennuklide als Oxyd erwartet worden. Ehe als Fänger  $B_2O_3$  gewählt wurde, wurden Versuche mit  $K_2Cr_2O_7$ ,  $NaNO_3$  und  $NaNO_2$  durchgeführt. In allen diesen Fällen bildete sich oberhalb der Schmelztemperatur und unterhalb der Zersetzungstemperatur des Fängers keine flüchtige Arsenverbindung. Das wird darauf zurückgeführt, daß in der Schmelze Arsenate oder Arsenite vorliegen, die nicht flüchtig sind. Daher wurde dann zu einem reinen Oxyd mit hoher Zersetzungstemperatur gegriffen. Oberhalb des Schmelzpunktes des  $B_2O_3$  ( $F_p \approx 450^\circ C$ ) sollte  $As_2O_3$  bei dem gewählten Arbeitsdruck von  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  torr sublimieren. Das war bei den Experimenten aber nicht der Fall. Nur äußerst geringe Mengen ( $\approx 1^\circ/oo$ ) der gesamten Arsenaktivität konnten in der Kühlfalle nachgewiesen werden. Erst bei Temperaturen von  $850-900^\circ C$  sublimierten größere Arsenmengen, die nur zu einem kleinen Teil in der Kühlfalle, zum größten Teil aber am Ende der Erhitzungszone (ca.  $350^\circ C$ ) kondensierten. (Beim nachträglichen Erhitzen der Kondensationszone auf ca.  $700^\circ C$  sublimierte das Arsen weiter, und setzte sich wieder bei  $300-400^\circ C$  ab.) Beim Durchleiten von gasförmigem  $As_2O_3$  durch die Apparatur während der Sublimation gelangte dagegen die gesamte sublimierende Arsenmenge in die Kühlfalle. Dieses Verhalten des Arsens deutet darauf hin, daß nur die bei niedrigen Temperaturen flüchtige geringe Arsenmenge als Oxyd in die Kühlfalle gelangt. Bei dem bei höheren Temperaturen sich bei  $300-400^\circ C$  kondensierenden Anteil handelt es sich evtl. um  $BAsO_4$ , eine Substanz die nach Literatur (20) oberhalb  $700^\circ C$  im Vakuum sublimierbar ist. Beim Überleiten von  $As_2O_3$  wandelt sich diese Substanz dann wahrscheinlich durch Austausch in  $As_2O_3$  um, das sich in der Kühlfalle anreichert.

In der Tabelle II sind die Ergebnisse der verschiedenen Experimente nochmals zusammengefaßt.

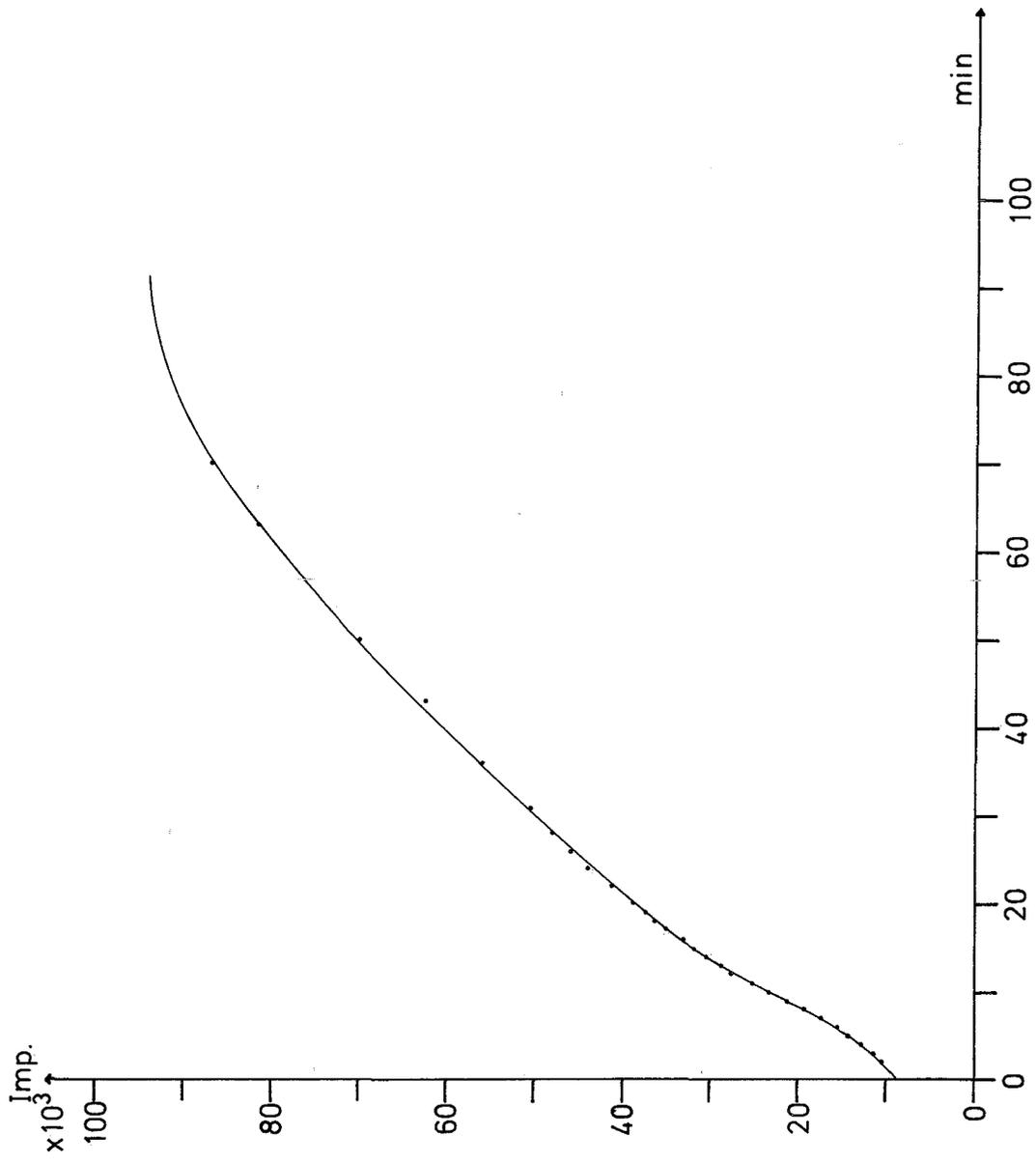
Tabelle II: Sublimationsbedingungen und Ausbeuten für die Verflüchtigung aus  $B_2O_3/GeO_2$  Targets

| Temperat.<br>°C | Druck bzw.<br>Träger<br>Torr    | Sublimieren-<br>des Produkt<br>(vermutet) | Gesamtausbeute<br>an As<br>(gemittelt aus<br>$^{71}As$ u. $^{72}As$ ) |                 | Ausbeute an-<br>derer Elemente<br>% |
|-----------------|---------------------------------|---|---|-----------------|-------------------------------------|
|                 |                                 |   | %Kühl-<br>falle   | % Subl.<br>Rohr |                                     |
| 400°C           | $10^{-1}$                       | $As_2O_3$                                 | ≈0,1  | -               | -                                   |
| 850-900         | $10^{-2}$                       | $As_2O_3$<br>$BAsO_4$                     | 1<br>-  | -<br>20         | Ge u. Ga<br><0,5                    |
| 850-900         | $10^{-1}$<br>$As_2O_3$ -<br>Gas | $As_2O_3$                                 | 40  |                 | Zn 20-40                            |

Es stört von den anderen Elementen also nur das Zink, das aber bei Deuteronenbestrahlungen mit sehr kleiner Ausbeute entsteht und daher nur bei den 600MeV Protonenbestrahlungen in Erscheinung tritt.

Abb. 3 zeigt den zeitlichen Verlauf der Arsenkondensation ( $BAsO_4$ ) am Ende der Erhitzungszone. Als Nullpunkt wurde der Zeitpunkt gewählt, an dem das Schiffchen in die heiße Zone gebracht wurde. Die Hälfte der Gesamtaktivität kondensierte in ca. 30 Minuten. Die Kondensationsgeschwindigkeiten mit und ohne Trägergas waren etwa gleich groß.

Abb.3: Zeitlicher Verlauf der  $\text{BAsO}_4$ -Kondensation





### 3. Halbwertzeitmessungen an $^{68}\text{As}$ und $^{69}\text{As}$ als Test eines $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ Targets

Aus experimentellen Gründen war unter den gegebenen Arbeitsbedingungen ein "on line"-Test des Targets nicht möglich. Aus dem in Abb. 3 gezeigten Zeitverhalten ergab sich auch sofort, daß das Target zur Untersuchung von Arsennukliden mit Halbwertzeiten unter einer Minute schwerlich geeignet sein würde. Daher wurde als "off line" Test die Aufgabe gewählt, die  $\gamma$ -Spektren des  $^{68}\text{As}$  und  $^{69}\text{As}$  zu messen und daraus deren Halbwertzeiten zu bestimmen. Neue  $\gamma$ -Linien des  $^{69}\text{As}$  sind erst kürzlich bekannt geworden (21), während die Halbwertzeit des  $^{68}\text{As}$  bisher nur indirekt aus dem "Abmelken" der Tochter  $^{68}\text{Ge}$  abgeschätzt wurde (22).

Ein  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ -Target wurde für 10 Minuten mit  $10 \mu\text{A}$  Deuteronen von 50 MeV bestrahlt. Das Target wurde sofort in der beschriebenen Art und Weise aufgearbeitet. Für diese Aufarbeitung wurden ohne Einhaltung optimaler Arbeitsbedingungen ca. 10 Minuten benötigt. Diese Zeit läßt sich noch wesentlich verkürzen. Das mit dem Ge(Li)-Detektor ausgemessene Arsen-Sublimat war so stark, daß es wegen der Totzeit der Meßapparatur nur bei einem Detektor-Proben Abstand von 50 cm gemessen werden konnte. Das zeigte, daß noch wesentlich geringere Sublimationsausbeuten und damit kürzere Sublimationszeiten toleriert werden können. Das  $\gamma$ -Spektrum der Probe wurde über längere Zeit jeweils für Perioden von 4 Minuten im Bereich 0-2 MeV aufgenommen, um den seitlichen Abfall der einzelnen  $\gamma$ -Linien verfolgen zu können. Die stärksten Linien waren die 511-KeV-Linie und die von der Detektorabschirmung verursachten Blei-Röntgenlinien. Daneben konnten die Hauptlinien des  $^{71}\text{As}$  ( $t_{1/2} = 65\text{h}$ ) und  $^{72}\text{As}$  ( $t_{1/2} = 26\text{h}$ ) und mit geringer Intensität Linien des  $^{69\text{m}}\text{Zn}$  und  $^{71\text{m}}\text{Zn}$  nachgewiesen werden. Unter den Linien mit kürzeren Halbwertzeiten dominierten die des  $^{70}\text{As}$  ( $t_{1/2} = 53 \text{ min}$ ) neben der 146 KeV- und 234 KeV-Linie des  $^{69}\text{As}$  (21). Abb. 4 zeigt den zeitlichen Abfall dieser Linien, aus dem eine Halbwertzeit von  $19 \pm 3 \text{ min}$  resultiert (Literaturwert (21) =  $15,5 \pm 1 \text{ min}$ ).

Der Abfall der 511 KeV Linie, zu dem alle genannten Isotope als  $\beta^+$ -Strahler beitragen, ist in Abb. 5 dargestellt. Eine Kurvenanalyse unter Verwendung von 53 Minuten und 19 Minuten als Halbwertzeiten für  $^{70}\text{As}$  und  $^{69}\text{As}$  ergab, daß eine sehr starke Komponente der 511er Linie von einem  $\beta^+$ -Strahler mit  $7,5^{+1}$  Minute Halbwertzeit herrührt, bei dem es sich vermutlich um  $^{68}\text{As}$  handelt, dessen Halbwertzeit in (22) mit  $<7$  min abgeschätzt wurde. Weitere  $\gamma$ -Linien, die mit dieser Halbwertzeit abfielen, konnten nicht gefunden werden. Es ist anzunehmen, daß eventuelle  $\gamma$ -Linien des  $^{68}\text{As}$  zu schwach sind, um in dem sehr hohen Untergrund, der von der Bremsstrahlung und der 511er Linie herrührt, aufgelöst zu werden.

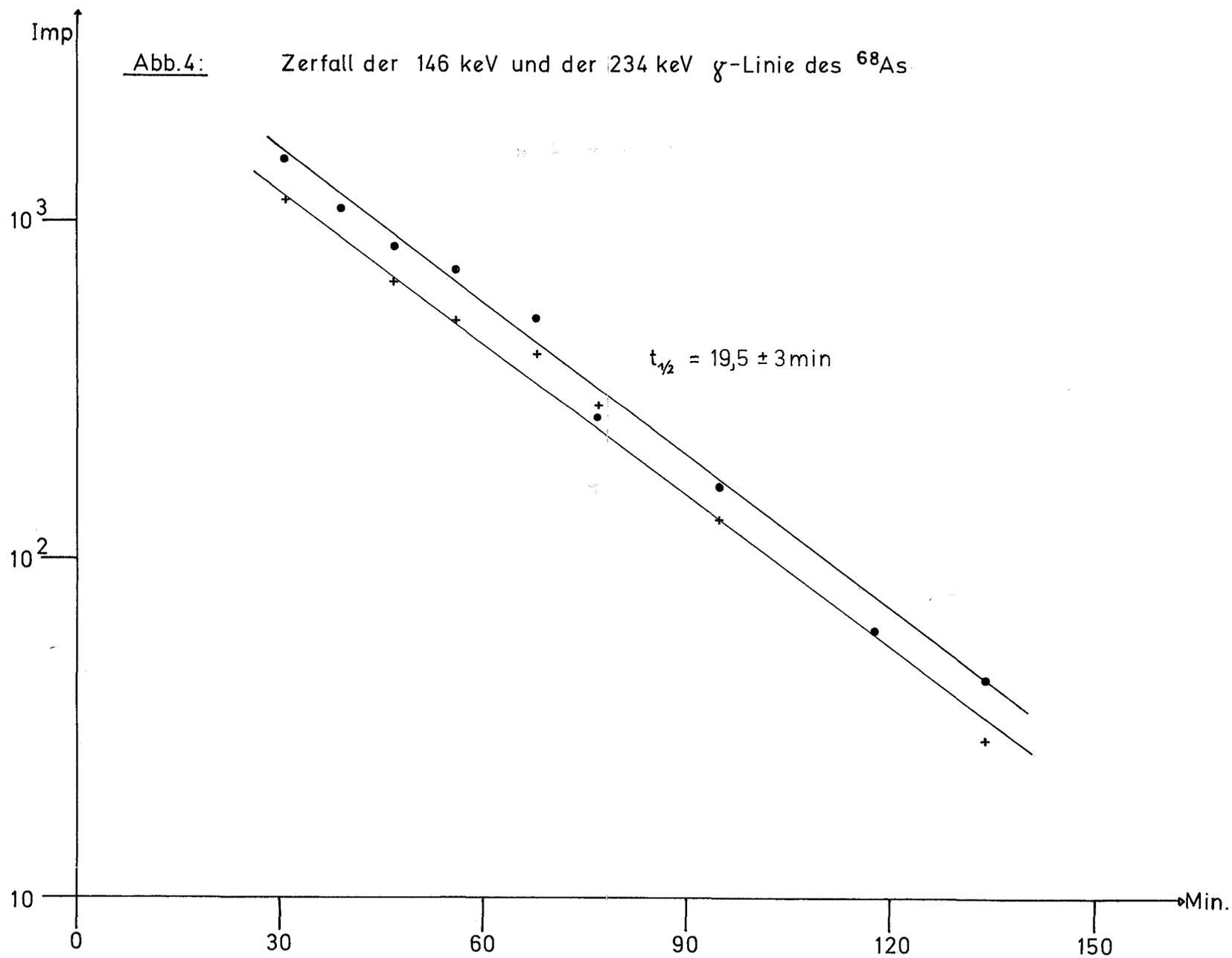
#### 4. Ergebnisse für die Mischung $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SnO}_2$

Beim Erhitzen der mit Deuteronen bestrahlten Mischung  $\text{SnO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  begann bei  $450^\circ\text{C}$  und  $10^{-2}$  torr eine Verflüchtigung aktiver Substanz, die bei  $750^\circ\text{C}$  beendet war. Das Sublimat bestand zum Teil aus Antimon, das teilweise in die Kühlfalle gelangte und sich teilweise am Ende der Erhitzungszone kondensierte, zum Teil aus Indium, das nur am Ende der Erhitzungszone gefunden wurde. Das Überleiten von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Träger brachte keine grundsätzliche Änderung der Verteilung der Sb-Aktivität, dafür aber einen Rückgang der Ausbeute.

Die Tabelle III zeigt die Ergebnisse der Experimente.

Abb.4:

Zerfall der 146 keV und der 234 keV  $\gamma$ -Linie des  $^{68}\text{As}$





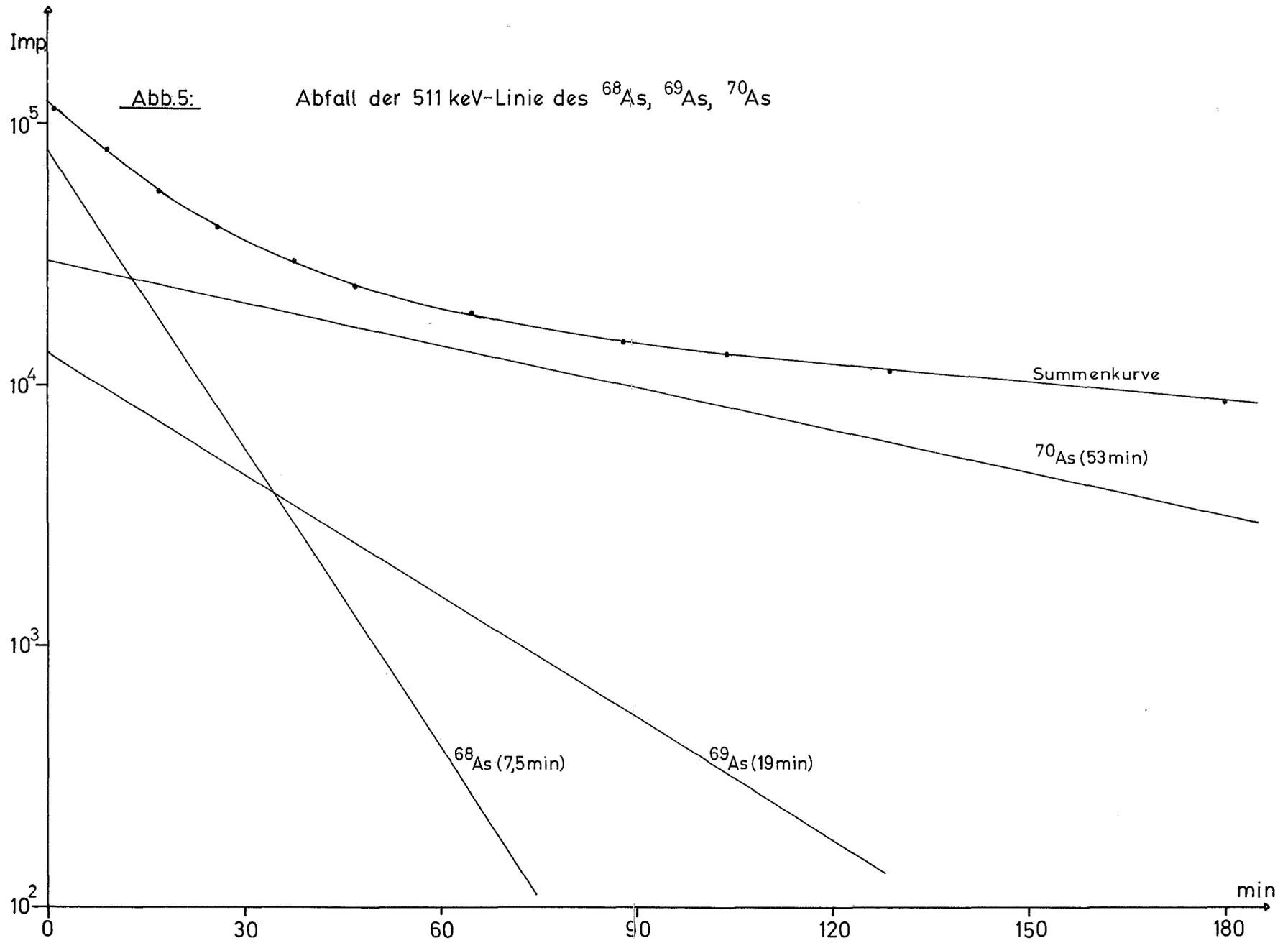




Tabelle III: Sublimationsbedingungen und Ausbeuten für die Mischung  $B_2O_3-SnO_2$

| Sublimat.-<br>Temperat. | Druck bzw.<br>Trägergas                 | Subl.<br>Produkt                  | Gesamtausbeute                   |                  | Ausbeute<br>anderer<br>Elemente |
|-------------------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|------------------|---------------------------------|
|                         |   |                                   | Sb( $^{118}Sb$ ,<br>$^{120}Sb$ ) | In( $^{111}In$ ) |                                 |
| $^{\circ}C$             | Torr                                    | (vermutet)                        | %Kühl-<br>falle                  | % Subl.<br>Rohr  | %                               |
| 450-700                 | $10^{-1}-10^{-2}$                       | $Sb_2O_3(Sb)$<br>$In_2O_3(In_2O)$ | 2,5                              | 1<br>20          | Sn 0,5                          |
| 700                     | $10^{-2}$                               | $Sb_2O_3(Sb)$<br>$In_2O_3(In_2O)$ | 2,5                              | 5<br>18          | Cd(Aus-<br>beute                |
| 700                     | $10^{-1}$ torr<br>$Sb_2O_3$ -<br>Träger | $Sb_2O_3$<br>$In_2O_3(In_2O)$     | 0,8                              | 2<br>14          | nicht be-<br>stimmbar)          |

Die Cadmiumausbeute war nicht bestimmbar, da sich unter unseren Bestrahlungsbedingungen kein Isotop mit geeigneten  $\gamma$ -Linien in ausreichender Ausbeute bildete.

In weiteren Experimenten, bei denen in das Sublimationsrohr kurze Segmente eines weiteren Rohrs eingeführt worden waren, die dann einzeln ausgemessen werden konnten, wurde die Aktivitätsverteilung längs des Rohrs bei Sublimationstemperaturen von  $500^{\circ}C$ ,  $600^{\circ}C$  und  $700^{\circ}C$  studiert.

Die ausgezogene Kurve in Abb. 6 zeigt für  $700^{\circ}C$  die Verteilung der Gesamtaktivität zwischen der Position der erhitzten Probe (Temperaturmaximum) und der Kühlfalle, sowie das Temperaturprofil in diesem Bereich. Eine eingehende  $\gamma$ -spektrometrische Analyse der verschiedenen Aktivitätspeaks ergab folgendes Bild:

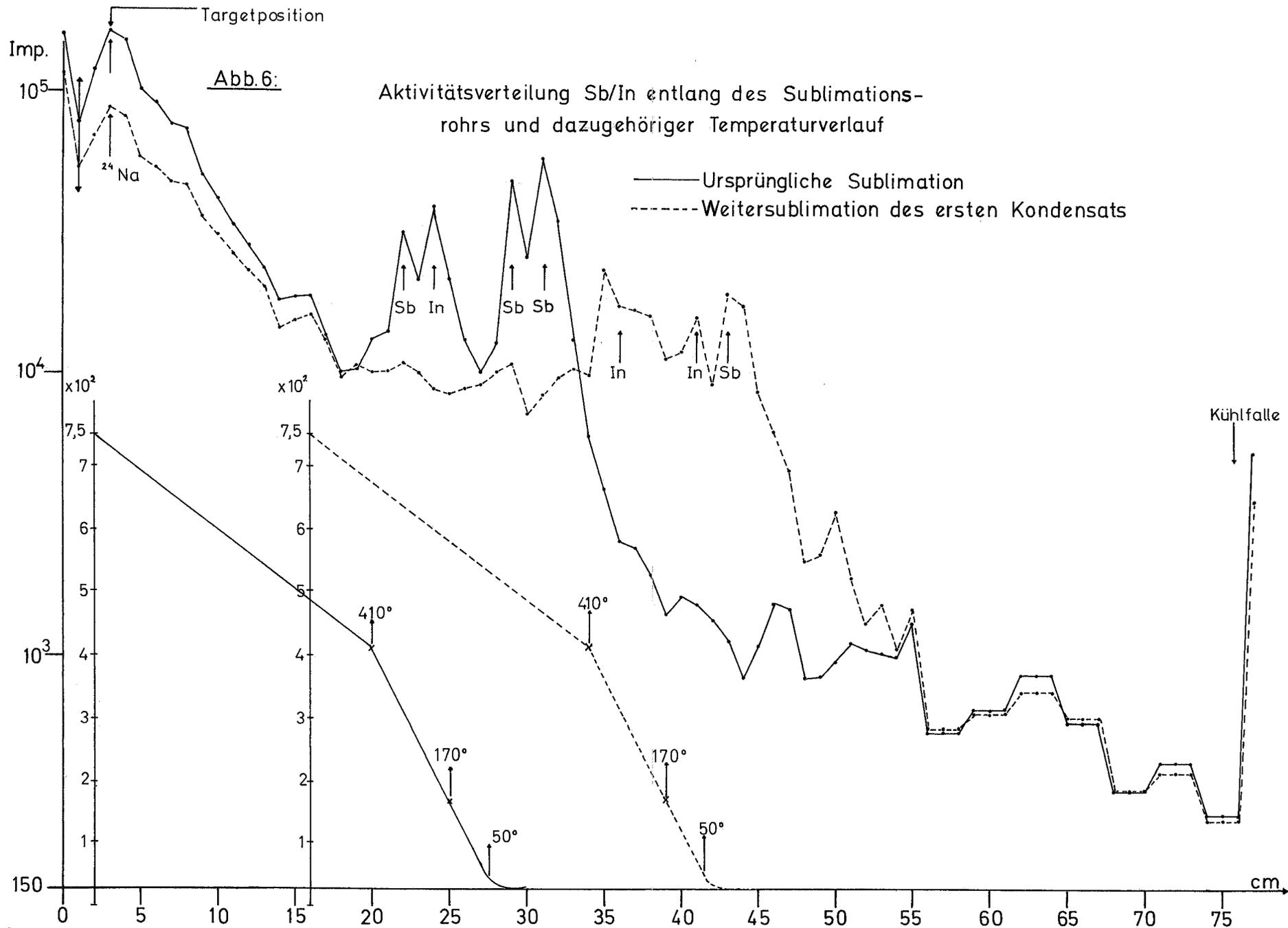
Die Hauptaktivität oberhalb 400°C war  $^{24}\text{Na}$  (gebildet bei der Bestrahlung der Quarzampulle). Bei 300°C lag ein Sb-Peak, dessen unteres Ende von einem Indiumpeak überlagert war, der ein Maximum bei ca. 200°C hatte. Darauf folgte ein reiner Sb-Peak mit zwei Maxima bei 100°C. Beim Weitersublimieren des Kondensats (gestrichelte Kurve) verhält sich das Indium wie bei der ersten Sublimation, während der 300°C Sb-Peak weitgehend verschwindet, d.h. sich entweder den Sb-Peaks bei niedriger Temperatur zugesellt oder über einen weiteren Bereich verschmiert.

Die Aktivitätsverteilung bei Sublimationstemperaturen von 500°C und 600°C ist ähnlich. Die Peaks sind aber weniger gut getrennt und die Ausbeute generell geringer. Außerdem tritt bei 500°C der 300°C Sb-Peak nicht mehr auf. In der Kühlfalle fand sich immer nur Antimon. Die chemische Identität der verschiedenen Peaks wird in Kapitel IV im Zusammenhang diskutiert.

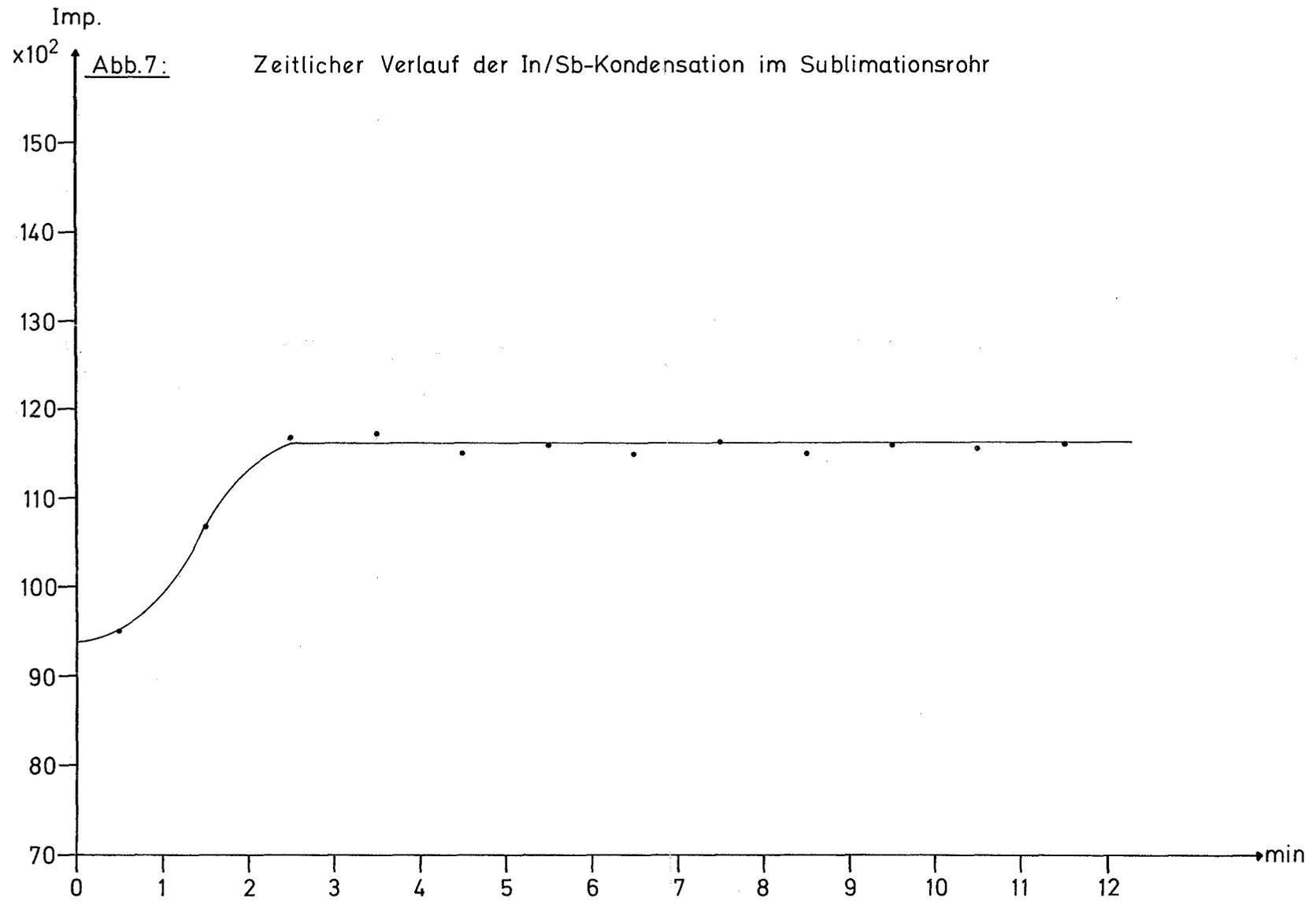
Der zeitliche Verlauf der Kondensation der In+Sb-Fraktion im Sublimationsrohr ist in Abb. 7 dargestellt. Leider war es hier nicht möglich eine genauere Zeitkurve zu erhalten, da der durch die Gesamtprobe verursachte Untergrund so hoch war, daß die Aktivitätszunahme nur noch sehr grob beobachtet werden konnte. Dennoch reichen die Werte als Anhaltspunkt dafür aus, daß die Hälfte der gesamten Aktivität in wenigen Minuten kondensierte.

##### 5. Ergebnisse für die Mischungen $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-WO}_3$ und $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-Pt}$

In ersten orientierenden Versuchen (23) hatte sich gezeigt, daß sich aus Mischungen von Platinpulver mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  und  $\text{NaNO}_3$  nach dem Bestrahlen mit 600 MeV-Protonen beim Erhitzen über den Schmelzpunkt des Fängers die gebildeten Osmiumisotope verflüchtigen ließen. Sonstige mit nennenswertem Bildungsquerschnitt erzeugte Isotope anderer Elemente sublimierten in keinem Fall mit mehr als 1% Ausbeute.









Das System mit dem Fänger  $K_2Cr_2O_7$ , das sich als das günstigste erwiesen hatte, wurde sodann näher untersucht. Eine  $WO_3-K_2Cr_2O_7$  Mischung wurde mit 100 MeV  $\alpha$ -Teilchen bestrahlt, und der bei  $450^\circ C$  ( $FpK_2Cr_2O_7 = 398^\circ C$ ) flüchtige Aktivitätsanteil analysiert. Osmium sublimierte mit guter Ausbeute und kondensierte teilweise in der Kühlfalle und teilweise im Sublimationsrohr. Sowohl das Überleiten von  $OsO_4$ -Träger, als auch von Sauerstoff brachte eine Erhöhung der Gesamtausbeute und des Os-Anteils in der Kühlfalle. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich beim trägerfreien Arbeiten ein Teil des  $OsO_4$  an der Targetposition und im Sublimationsrohr zu Os-Metall zersetzt. Durch den Träger bzw. Sauerstoff wird diese Zersetzung unterdrückt.

Die Tatsache, daß bei den Trägerversuchen eine bis zu 90%ige Ausbeute erreicht wurde, während aus geometrischen Gründen nur etwa  $\frac{2}{3}$  der Os-Rückstoßatome aus den Targetkörnern in den Fänger gelangen können, deutet darauf hin, daß in der  $K_2Cr_2O_7$  Schmelze keine  $WO_3$ -Suspension mehr vorliegt, sondern eine homogene Mischung der beiden Komponenten.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle IV zusammengestellt.

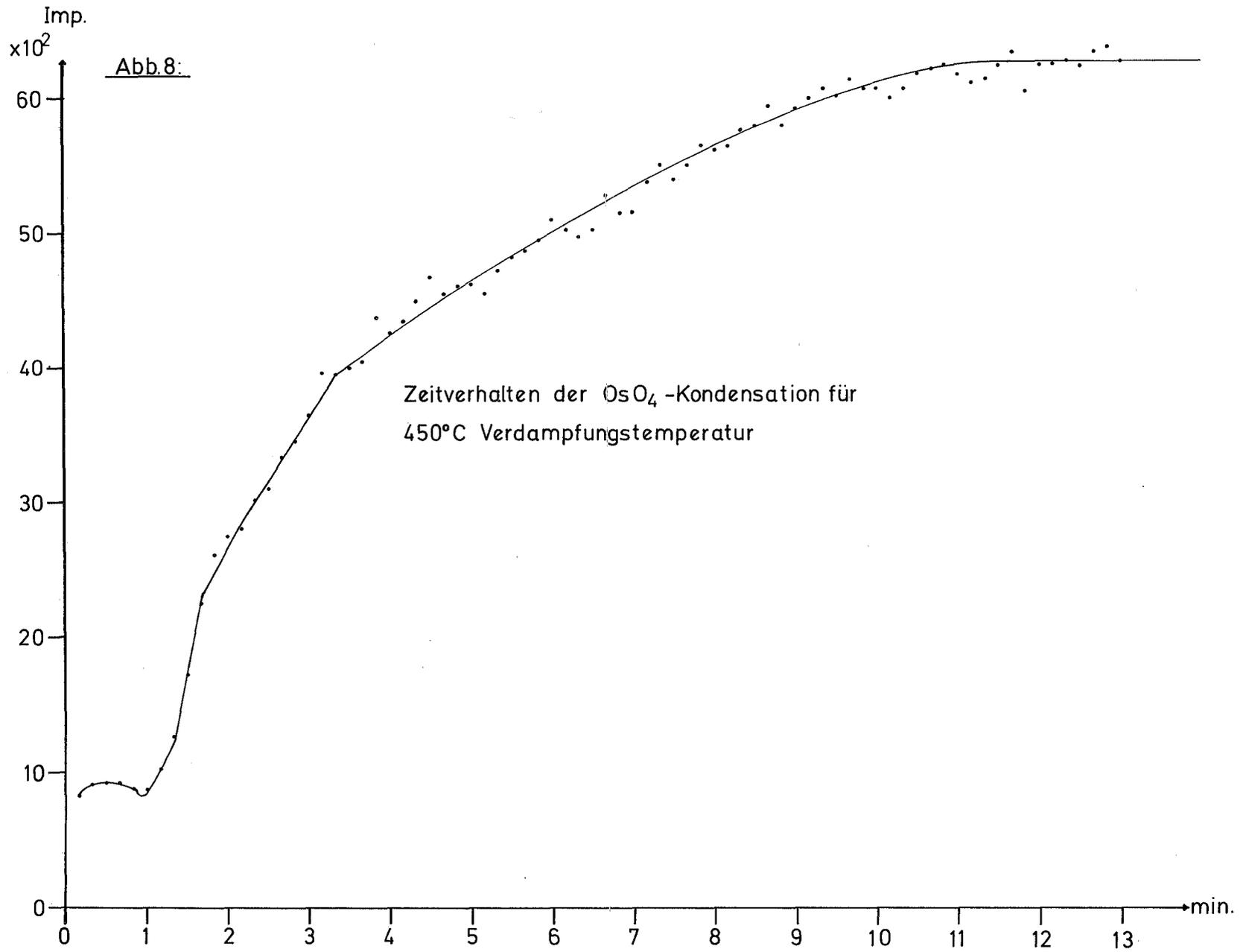
Tabelle IV: Sublimationsbedingungen und Ausbeuten für die Mischung  $K_2Cr_2O_7-WO_3$

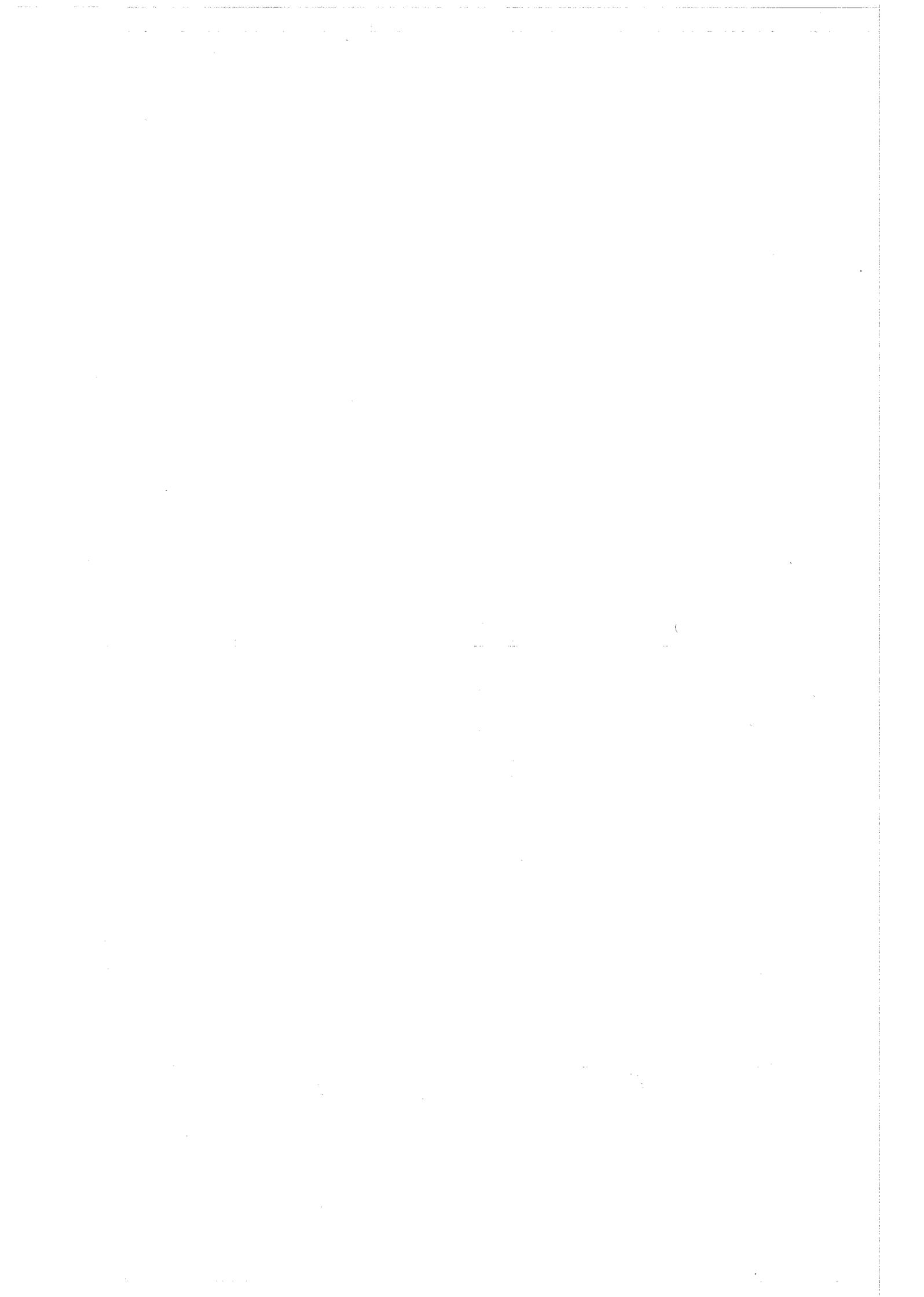
| Sublimat.-<br>Temperat. | Druck bzw.<br>Trägergas          | Subl.<br>Produkt | Gesamtausbeute<br>Os ( $^{182},^{183}Os$ ) |                | Ausbeute ande-<br>rer Elemente |
|-------------------------|----------------------------------|------------------|--|----------------|--------------------------------|
|                         |                                  |                  | % Kühl-<br>falle                           | %Subl.<br>Rohr |                                |
| $450^\circ C$           | $10^{-1}-10^{-2}$                | $OsO_4$          | 15-20<br>(mehrere<br>Exp.)                 | 30             |                                |
| $450^\circ C$           | $10^{-1}$<br>$OsO_4$ -<br>Träger | $OsO_4$          | 90   | 1              | 0,1-1% Re                      |
| $450^\circ C$           | $10^{-1}$<br>$O_2$               | $OsO_4$          | 50   | 20             | <1% übrige<br>Elemente         |

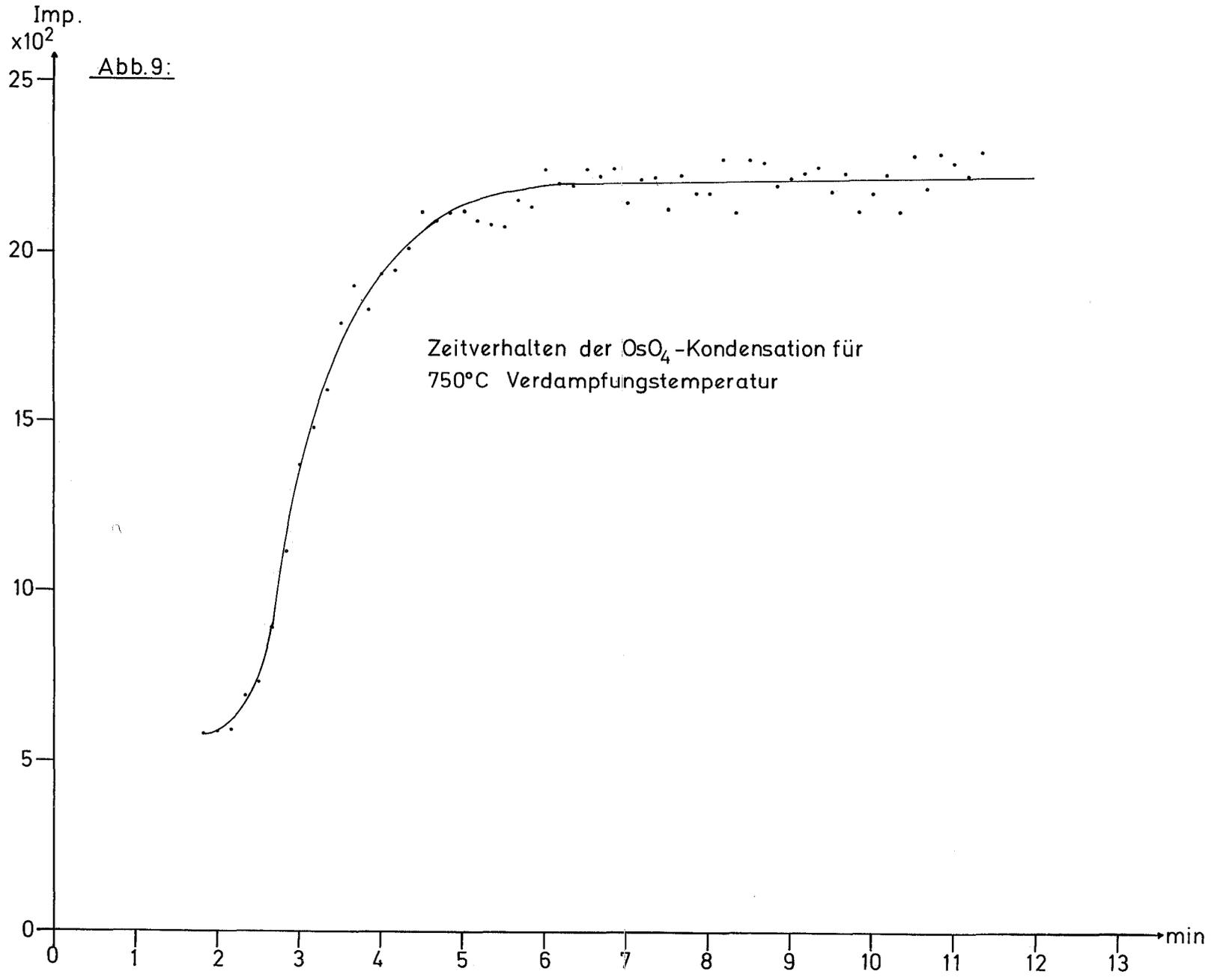
Der Anteil an Rhenium im Sublimat blieb stets in der durch den Anstieg der Re-Töchter der Osmiummutteratome zu erwartenden Größenordnung, obwohl  $\text{Re}_2\text{O}_7$  ebenfalls flüchtig ist.

Das System  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-WO}_3$  war besonders geeignet, um den zeitlichen Verlauf der Produktkondensation zu studieren, da die Aktivität der Fraktion in der Kühlfalle so hoch war, daß dort gemessen werden konnte. Ein in dieser Position platzierter Detektor läßt sich besonders gut abschirmen, so daß der Strahlungsuntergrund von der Gesamtprobe sehr gering ist. Die Abbildungen 8-10 zeigen den zeitlichen Verlauf der  $\text{OsO}_4$ -Kondensation in der Kühlfalle, und zwar Abb. 8 bei  $10^{-2}$  torr und  $450^\circ\text{C}$ ; Abb. 9 bei  $750^\circ\text{C}$ , einer Temperatur, bei der sich  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bereits zersetzt, und  $10^{-2}$  torr und Abb. 10 bei  $450^\circ\text{C}$  und  $10^{-1}$  torr unter einem Sauerstoffstrom. Alle drei Kurven zeigen, daß die Hälfte der Gesamtaktivität in wenigen Minuten kondensiert, doch ist dieser Zeitraum im ersten Fall (Abb. 8) merkbar länger als in den beiden anderen Fällen. Im Kapitel IV wird dieses Verhalten eingehender diskutiert.

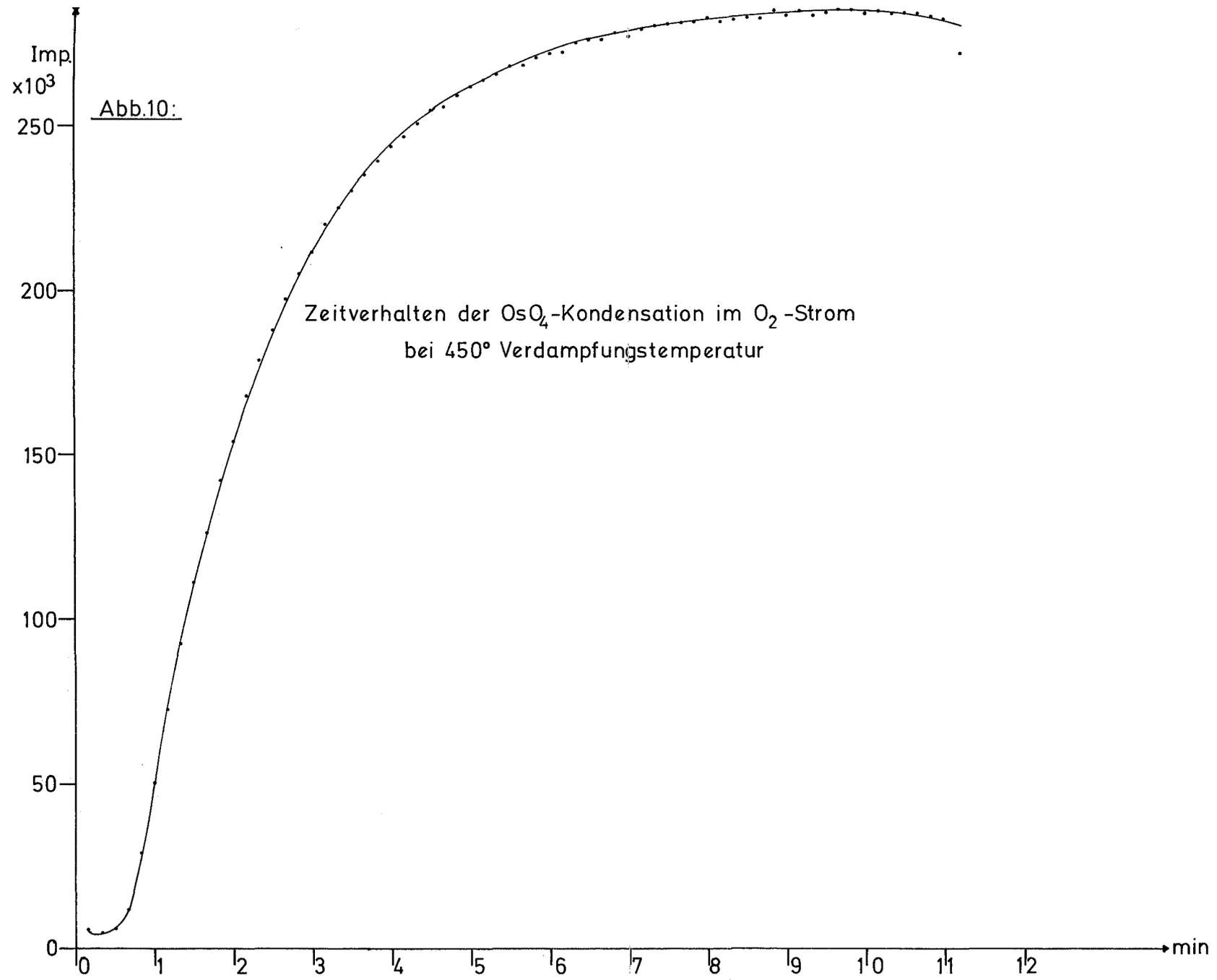
Von den bisher untersuchten Systemen bot sich die Mischung  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-WO}_3$  besonders für die Untersuchung der Sauerstoffbildung durch radiolytische und thermische Zersetzung an, da  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  sowohl thermisch wie auch radiolytisch weniger stabil ist als das zu den glasartigen Substanzen zählende  $\text{B}_2\text{O}_3$ , so daß die Ergebnisse für  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  als die ungünstigsten unter den untersuchten angesehen werden können. Auf die im experimentellen Teil beschriebene Weise wurde zunächst unbestrahltes  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  für 20 Minuten auf  $450^\circ\text{C}$  erhitzt und der Druck des dabei entstehenden Gases gemessen. In den ersten Minuten nahm der Druck um  $10^{-1}$  torr zu, um dann mit einer konstanten Rate von ca.  $8 \cdot 10^{-2}$  torr/10 Minuten weiter zuzunehmen. Wir nehmen an, daß die anfängliche schnelle Zunahme auf restliche Feuchtigkeitsspuren zurückzuführen ist, während die weitere Druckzunahme Sauerstoffbildung durch thermische Zersetzung ist. Diese Zunahme entsprach einer

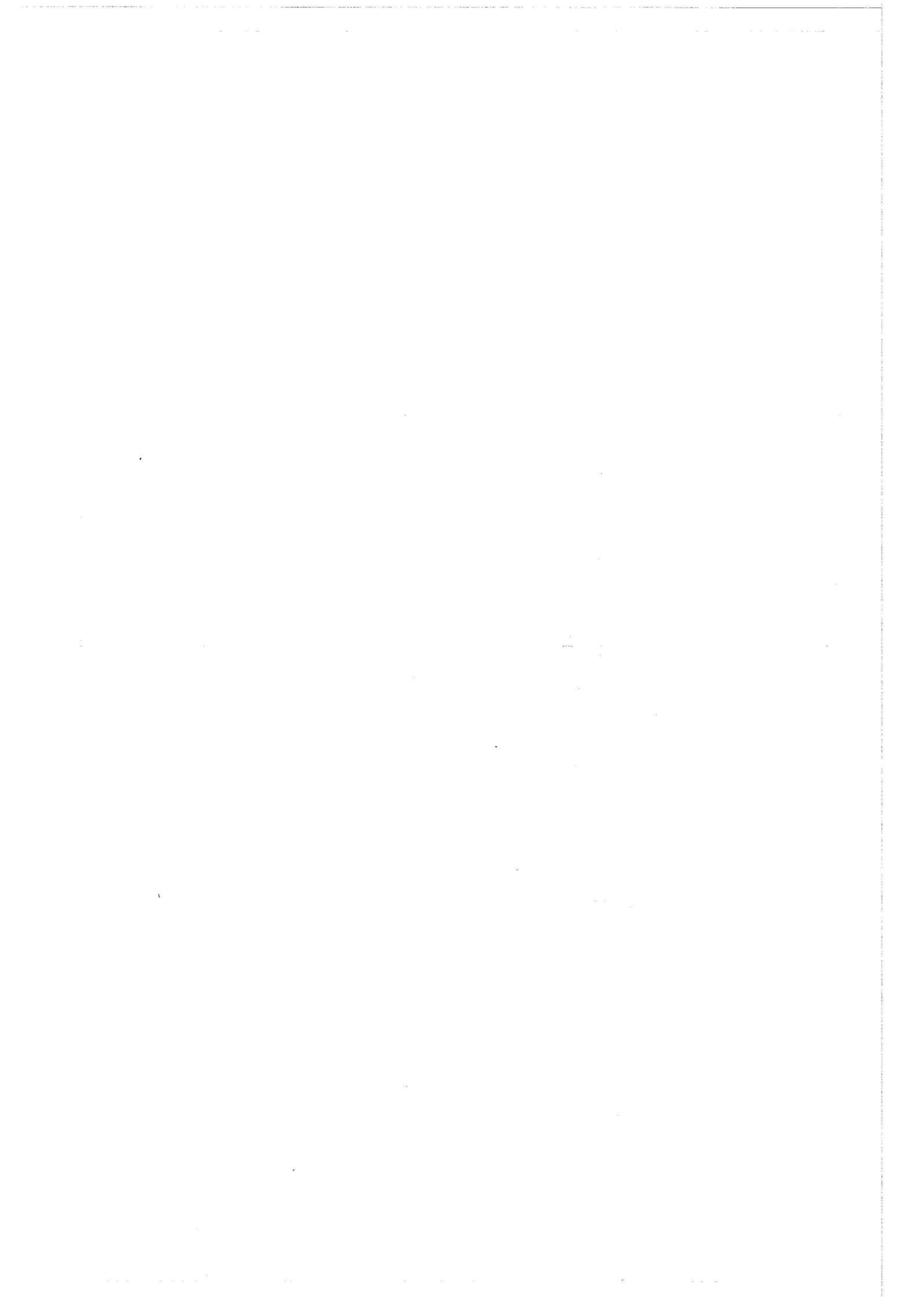












Sauerstoffbildung von 0,03 ml in 400 mg  $K_2Cr_2O_7$  pro 10 min.  
bzw.  $5 \cdot 10^{-9}$  mol/g.sek.

Sodann wurden 30 mg  $K_2Cr_2O_7-WO_3$  2:1 3h mit 2  $\mu A$   $\alpha$ -Teilchen von 100 MeV Energie bestrahlt. Die Quarzampulle wurde für 4h auf 200°C erhitzt und dann zertrümmert. Ein Erhitzen auf 450°C war hier nicht möglich, da keine Quarzapparatur zur Verfügung stand. Die gemessene Druckdifferenz betrug  $1,4 \cdot 10^{-2}$  torr, was einer Bildung von  $6 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>3</sup> O<sub>2</sub> entspricht bzw.  $2 \cdot 10^{-11}$  mol/sek.

#### IV. Zusammenfassende Diskussion

Die in Kapitel III beschriebenen Ergebnisse zeigten, daß Target-Schmelzen von  $B_2O_3$  und  $K_2Cr_2O_7$  gemischt mit  $GeO_2$  und  $SnO_2$  bzw.  $WO_3$  und Pt durch Bestrahlung gebildete Arsen-, Antimon-, Indium- und Osmiumnuklide kontinuierlich und trägerfrei in flüchtiger Form entlassen. In der Einführung waren darüber hinaus als Kriterien für die Brauchbarkeit von Targets hinreichende Selektivität, hinreichende Effektivität und hinreichende Schnelligkeit genannt worden. Für die Anwendung im Zusammenhang mit "on line" Isotopenseparatoren kam noch die Ionenquellenfreundlichkeit des flüchtigen Produkts hinzu. Im folgenden sollen nun die Resultate der Experimente im Lichte dieser Kriterien zusammenfassend diskutiert werden.

##### 1. Selektivität und Effektivität der untersuchten Systeme.

In der Tabelle V sind die wichtigsten Ergebnisse nochmals zusammengefaßt.

Tabelle V: Zusammenfassung der Sublimationsbedingungen und Ausbeuten

| Target   | Sublim.Temp. | Produkt<br>(vermutet)  | Gesamtausbeute  | Störende Nuklide<br>und deren Aus-<br>beute |
|--|--------------|--|---|---|
| GeO <sub>2</sub> +<br>B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 850-900°C    | BAsO <sub>4</sub><br>As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 20%(trägerfrei)<br>40%(mit As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Träger)                  | Zn(20-40%)                                  |
| SnO <sub>2</sub> +<br>B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                | 700°C        | Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sb<br>Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sb<br>In <sub>2</sub> O(In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | 7%(trägerfrei)<br>3%(mit Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>Träger)<br>18%(trägerfrei) | Cd ( ? )                                    |
| WO <sub>3</sub> +<br>K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 450°C        | OsO <sub>4</sub>   | 50%(trägerfrei)<br>70%(O <sub>2</sub> -Strom)<br>90%<br>(OsO <sub>4</sub> -Träger)      |   |

Die Werte für die Ausbeuten zeigen, daß die Trennungen für die meisten Produkte effektiv arbeiten, mit Ausnahme für Antimon, dessen Ausbeute unter 10% liegt.

Die Abtrennung von unerwünschten Nukliden ist für das Os sehr gut. Weder bei den Targets, die mit  $\alpha$ -Teilchen bestrahlt wurden, noch bei den mit 600 MeV-Protonen bestrahlten wurden im Sublimat störende Elemente in nachweisbaren Mengen gefunden. Auch für das As war bei beiden Bestrahlungsarten der Trenneffekt von allen unerwünschten Elementen, mit Ausnahme des Zinks, gut. Da bei den Deuteronenbestrahlungen aber nur sehr geringe Mengen <sup>69</sup>Zn gebildet werden, stört es dabei nicht. Bei den 600 MeV-Protonenbestrahlungen entstehen dagegen auch kurzlebige Zn-Isotope mit guten Ausbeuten. Die gleichen Massen, wie die kurzlebigen Arsenisotope, haben aber immer stabile oder langlebige Zinkisotope, so daß bei Verwendung eines Isotopentrenners eine As/Zn-Trennung nicht notwendig ist.

Nicht ganz befriedigend ist die Selektivität der Sb- bzw. In-Abtrennung. Durch Thermochromatographie läßt sich hier zwar Antimon indiumfrei, nicht aber Indium antimonfrei gewinnen. Versuche mit selektiven Adsorptionsmethoden sind vorgesehen. Für das Cadmium, dessen Ausbeute aus meßtechnischen Gründen nicht bestimmt werden konnte, gilt - soweit Antimon als Produkt betrachtet wird - die gleiche Überlegung wie für das Zn. Bei Deuteronenbestrahlungen stört es nicht, bei 600 MeV-Protonenbestrahlungen aus den oben genannten Gründen nur dann, wenn kein Isotopentrenner eingesetzt wird. Die Indiumabtrennung kann durch Cadmium gestört werden. Zwar fallen auf die Massen der Indiumisotope auch längerlebige Cadmiumisotope, doch sind die Unterschiede in diesem Fall nicht so groß. Hier sind also noch nicht alle Probleme gelöst.

Die Kenntnisse der chemischen Natur der verflüchtigten Spezies ist für die Brauchbarkeit eines Targets nicht sonderlich wichtig, da es dabei nur auf den empirisch ermittelten Trenneffekt ankommt. Aus allgemeinen Gesichtspunkten heraus ist es jedoch interessant, die Frage nach der Art der sublimierenden Verbindungen zu stellen. Im Falle des Osmiums bedarf es wohl keiner Diskussion darüber, daß es sich um  $\text{OsO}_4$  handelt. Schwieriger ist es beim Arsen und Antimon Aussagen zu machen. Aus zwei Gründen war nicht zu erwarten, daß Arsen- und Antimon-Oxid in hohen Ausbeuten aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  sublimieren würde. Erstens sind beide Oxide bei höheren Temperaturen in  $\text{B}_2\text{O}_3$  löslich. Bei den bei einer Bestrahlung entstehenden extrem kleinen Mengen war daher auch bei niedrigeren Temperaturen bereits eine Bindung an  $\text{B}_2\text{O}_3$  wahrscheinlich, so daß die Bildung sublimierbarer oxidischer Arsen- und Antimonverbindungen hauptsächlich unter Mitwirkung des bei der Bestrahlung radiolytisch gebildeten Sauerstoffs erfolgen sollte.  $\text{B}_2\text{O}_3$  hat also hier hauptsächlich die Funktion eines Sauerstofflieferanten. Zweitens ist aber auch bei Sauerstoffanwesenheit eine Bildung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{As}_2\text{O}_3$  kein besonders häufiger Vorgang, da dazu mindestens zwei evtl. vier ( $\text{As}_4\text{O}_6$  bzw.  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ) Metallatome, die

in der Schmelze  $\approx 10^{-10}$  molar vorliegen, zusammenkommen müssen. Welche Spezies entstehen, kann nur vermutet werden, da über die Verdampfung von Atomen, die in so extremen Verdünnungen vorliegen, daß Stöße, die zu den makroskopisch stabilen Verbindungen führen, selten sind, nichts bekannt ist. Aus dem Dampfdruck der Verbindungen auf ihre Identität zu schließen ist daher sehr schwierig. Einmal sind Dampfdrucke von  $\text{As}_2\text{O}_3$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , von in Transportreaktionen denkbaren anderen oxidischen Spezies und von monoatomarem As und Sb nicht bekannt, da diese Formen im makroskopischen Bereich nicht auftreten. Zum anderen gelten tabellierte Dampfdruckwerte nur für die Verdampfung von z.B. Arsenoxid von Arsenoxidoberflächen und nicht Arsenoxid von  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Oberflächen. Immerhin deuten sowohl Experimente mit Metallschmelzen (9) als auch unsere Ergebnisse darauf hin, daß die tabellierten Dampfdrucke zumindest einen groben Anhaltspunkt dafür geben, in welchem Temperaturbereich die Verdampfung bestimmter Verbindungsarten zu erwarten ist. Sowohl die hohe Verflüchtigungs- als auch Kondensationstemperatur spricht dafür, daß bei dem hauptsächlich entstehenden Arsenkondensat weder  $\text{As}_2\text{O}_3$  noch As vorliegt. In der Literatur finden sich Hinweise (20) auf die Existenz eines bei ca.  $700^\circ\text{C}$  im Vakuum sublimierenden  $\text{BASO}_4$ . Die hohe Ausbeute ( $\text{BASO}_4$  enthält nur 1 Arsenatom) und der gänzlich andere zeitliche Verlauf der Kondensation im Vergleich mit Antimon deuten darauf hin, daß es sich um diese Verbindung handelt. Bei der Antimonkondensation tauchen im Sublimationsrohr zwei Antimonpeaks auf. Der eine Peak bei einer Kondensationstemperatur von ca.  $300^\circ\text{C}$  könnte elementares Antimon sein. Rudstam und Westgaard (15) fanden diese Temperatur als makroskopische Kondensationstemperatur des Sb. Es kann sowohl direkt aus dem Target verdampft sein, als auch durch thermische Dissoziation von Antimonoxid entstanden sein (24). Der zweite Doppelpeak  $< 100^\circ\text{C}$  wäre dann einer oxidischen Antimonverbindung zuzuordnen. Ein dem  $\text{BASO}_4$  entsprechendes  $\text{BSbO}_4$  ist wegen seiner großen Instabilität nicht zu erwarten und wird auch in der Literatur nicht erwähnt.

Die wesentlich schnellere Verdampfung des Antimons gegenüber dem Arsen könnte daran liegen, daß das Antimon sich im Zusammenwirken mit dem radiolytisch gebildeten Sauerstoff verflüchtigt, während das Arsen als Verbindung mit Boroxid unabhängig davon von der  $B_2O_3$ -Oberfläche verdampft. Das im  $B_2O_3$ - $SnO_2$ -Target gebildete Indium kann sowohl als  $In_2O_3$  als auch  $In_2O$  als auch evtl.  $InO$  sublimieren. Die Literaturangaben (25) über die Flüchtigkeit der Indiumoxyde sind nicht eindeutig, so daß hiervon ausgehend keine Aussagen gemacht werden können. Die verglichen mit Antimon hohe Ausbeute spricht eher für eine Spezies, in der nur ein Indiumatom an Sauerstoff gebunden ist.

Aus unseren Ergebnissen lassen sich einige allgemeine Regeln ableiten, die für die Auswahl von Targets der beschriebenen Art wichtig sind.

- a) Das Produkt sollte in der Targetschmelze nicht löslich sein und mit deren Kationen oder Anionen keine Verbindungen bilden - wie Arsen mit Boroxid  $BAsO_4$  oder Arsen mit Kaliumnitrat, Kaliumarsenat oder Kaliumarsenit -, es sei denn, diese Verbindungen sind selbst flüchtig oder zersetzen sich unterhalb der Zersetzungstemperatur der Fängerschmelze in flüchtige Produkte.
- b) Flüchtige Produkte, die aus mehreren der bei der Bestrahlung gebildeten Atome aufgebaut sind, haben wegen der geringen Konzentration und damit Stoßwahrscheinlichkeit dieser Atome in der Schmelze keine große Bildungschance (z.B. geringe Bildung von  $As_4O_6$  ( $As_2O_3$ ),  $Sb_4O_6$  ( $Sb_2O_3$ ),  $Re_2O_7$  usw.).
- c) Radiolyseprodukte im Fänger können eine sehr wichtige Rolle für die gewünschte Umsetzung des Produkts spielen. Eine zu geringe Radiolyse kann in vielen Fällen die Ausbeute verschlechtern.
- d) In vielen Fällen erhöhen bereits sehr kleine Mengen eines gasförmigen Trägers, entweder in Form des sublimierenden Produkts (z.B.  $As_2O_3$ ) oder eines Reaktionsgases (z.B.  $O_2$  bei Oxydsystemen,  $Cl_2$  oder  $CCl_4$  bei Chloridsystemen (18)), die Ausbeute beträchtlich.

## 2. Geschwindigkeit der untersuchten Trennungen

Die Geschwindigkeit, mit der ein flüchtiges Produkt vom Target zur Meßstelle bzw. Ionenquelle eines Isotopenseparators transportiert werden kann, ist eines der wichtigsten Charakteristika eines Targets.

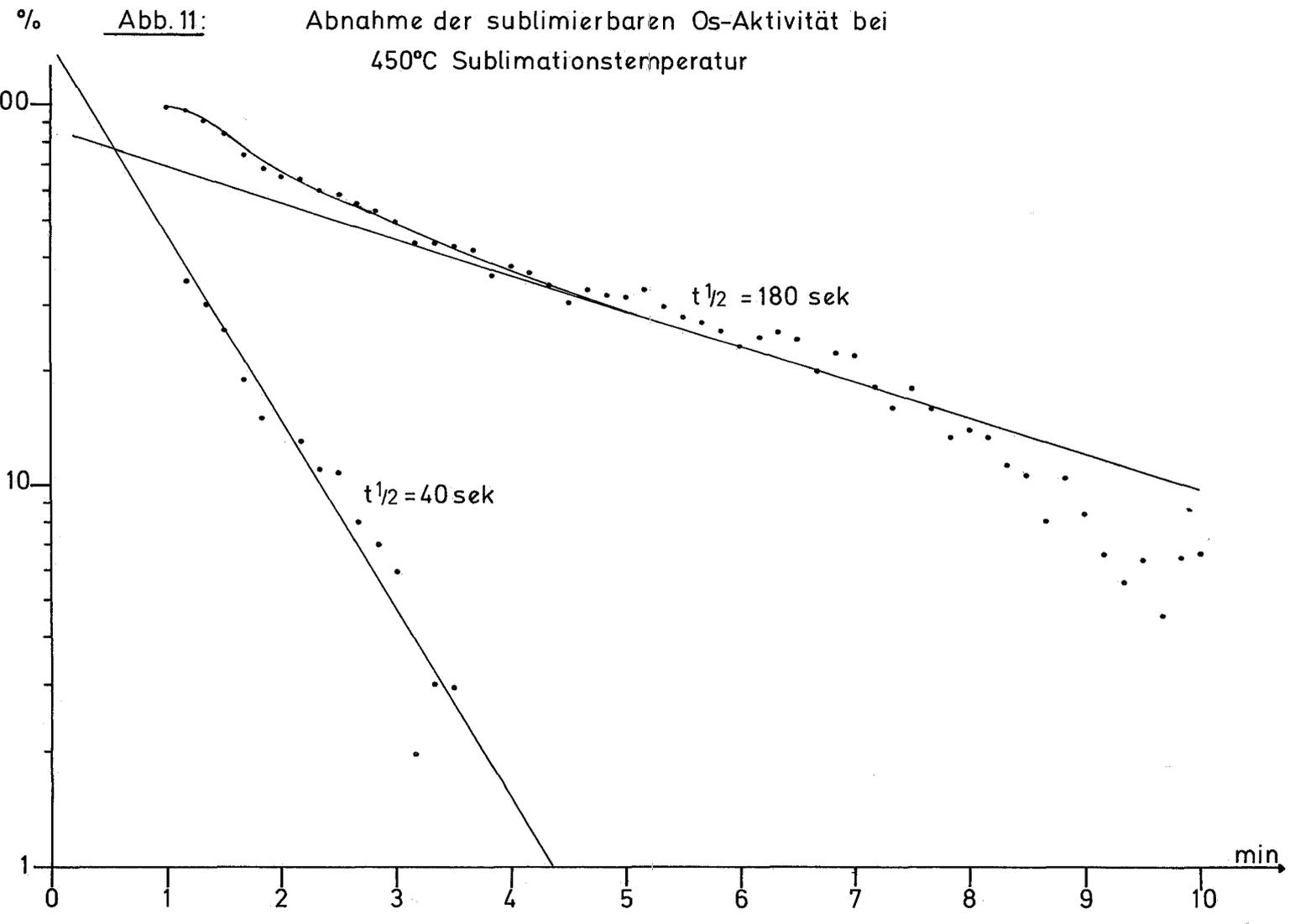
Diese Geschwindigkeit wird in erster Linie von drei Faktoren beeinflusst:

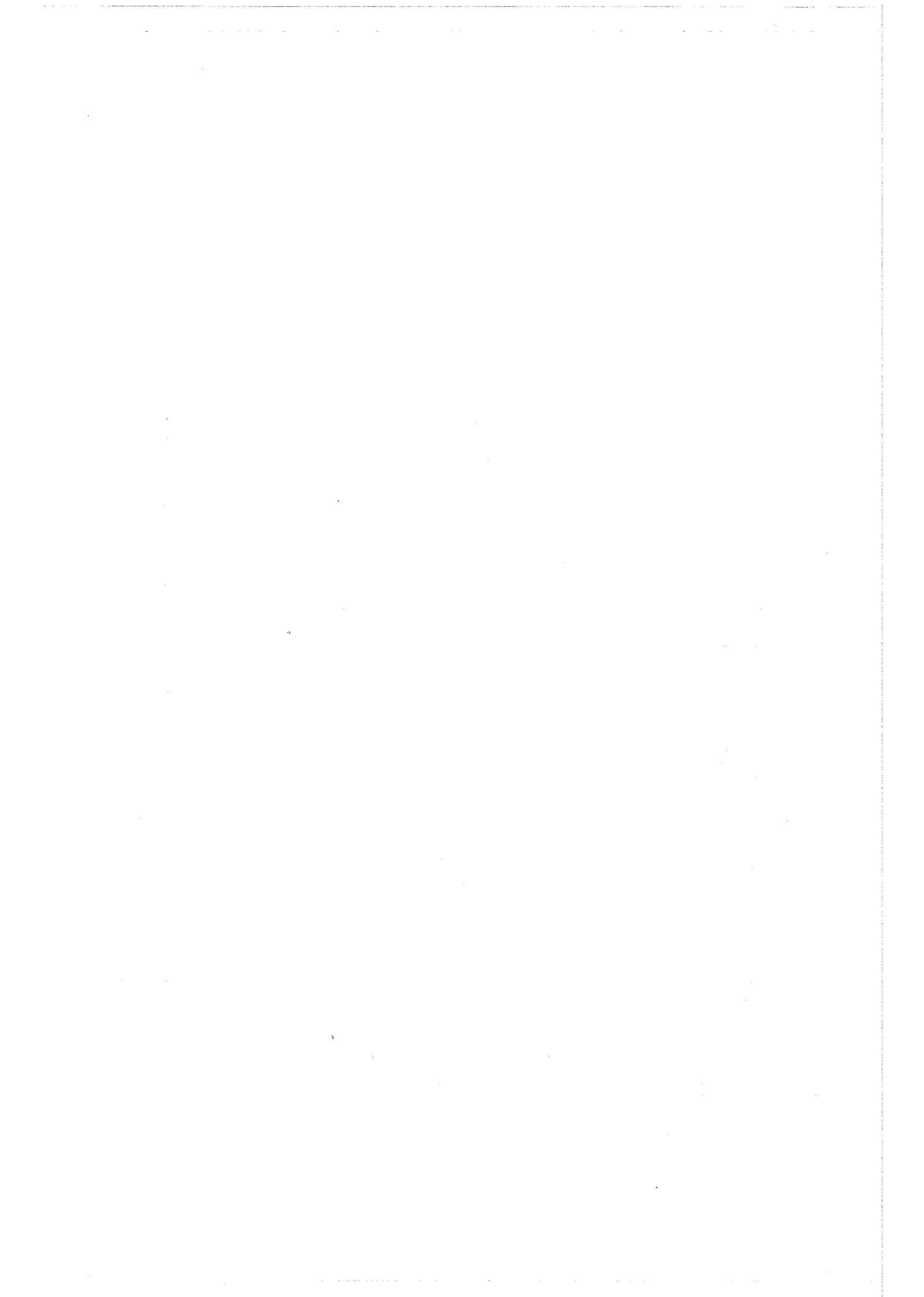
- a) Von der Diffusionsgeschwindigkeit der Produkte in der Targetschmelze,
- b) Von der Verflüchtigungsgeschwindigkeit der Produkte von der Oberfläche der Schmelze,
- c) Von der Transportgeschwindigkeit des flüchtigen Produkts zur Meßstelle bzw. Ionenquelle.

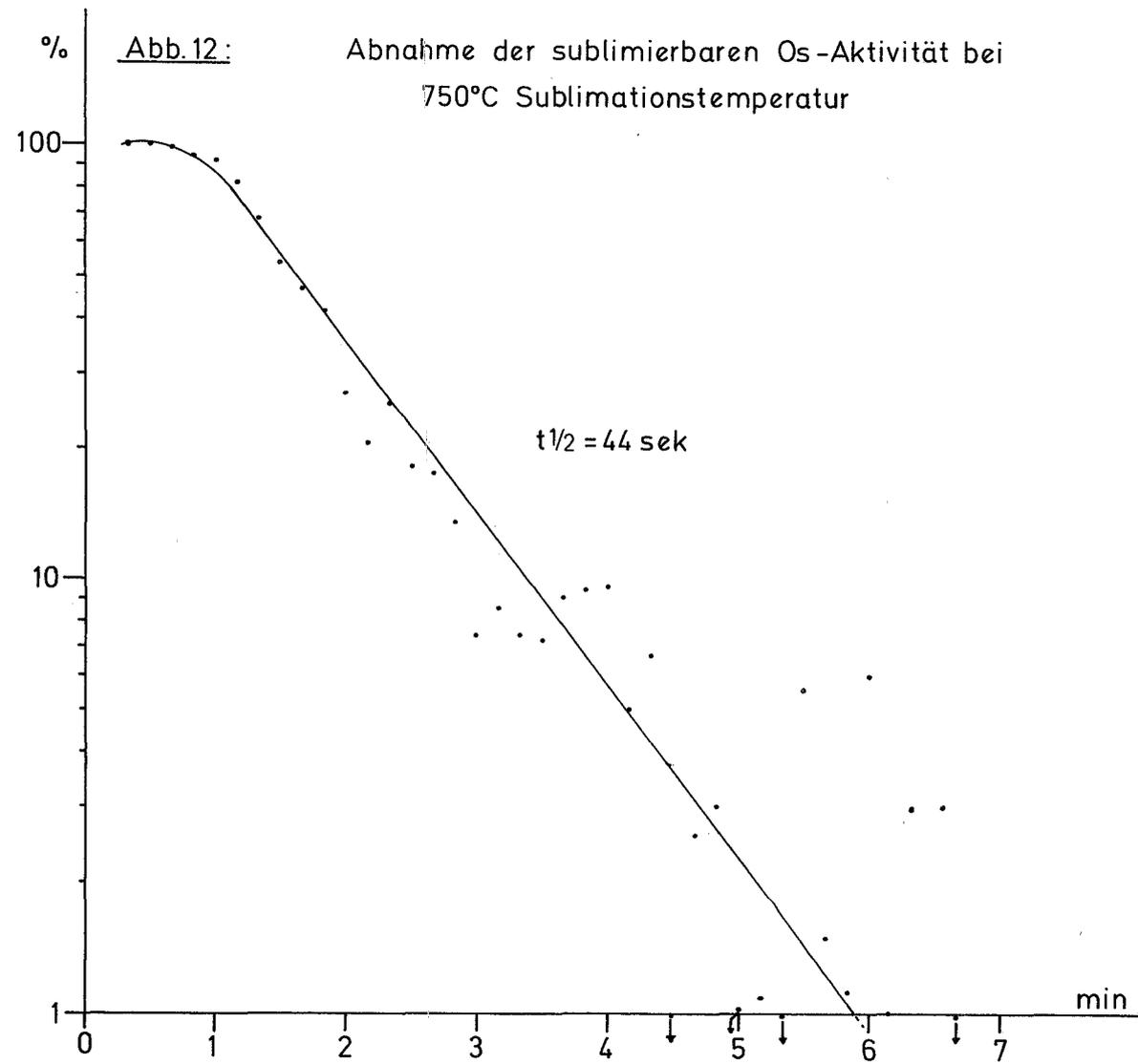
Bei Targetschmelzen lassen sich Schichtdicken von ca. 1 mm wohl nicht wesentlich unterschreiten. Da die Diffusionskoeffizienten solcher Schmelzen in der Größenordnung  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/sek. liegen, sind Diffusionszeiten von einer bis einigen Minuten zu erwarten. Demgegenüber spielen die Transportzeiten, die wesentlich kürzer gehalten werden können (5), keine Rolle und sollen in dieser Diskussion vernachlässigt werden.

Die für die Schnelligkeit von Verflüchtigungen charakteristischen mittleren Verweilzeiten wurden für unsere Systeme folgendermaßen bestimmt:

Die im Abschnitt III für die verschiedenen Sublimate gezeigten Kurven des Aktivitätsanstiegs in der Kondensationszone in Abhängigkeit von der Zeit wurden auf die entsprechende Aktivitätsabnahme im Target umgerechnet. Dabei ergaben sich die in Abb. 11-14 gezeigten Abfallkurven. Da diese Kurven einen exponentiellen (die in Abb. 11 gezeigte einen zusammengesetzt exponentiellen) Verlauf zeigen, lassen sie sich wie radioaktive Zerfallskurven behandeln, die ja auch die Abnahme einer ursprünglich vorhandenen Aktivitätsmenge beschreiben. Ebenso wie bei den Zerfallskurven kann man in unserem Fall eine Halbwertzeit und eine mittlere Lebensdauer d.h. mittlere Verweilzeit im Target bestimmen. In der Tabelle VI sind die Verweilzeiten für die verschiedenen Experimente zusammengestellt.







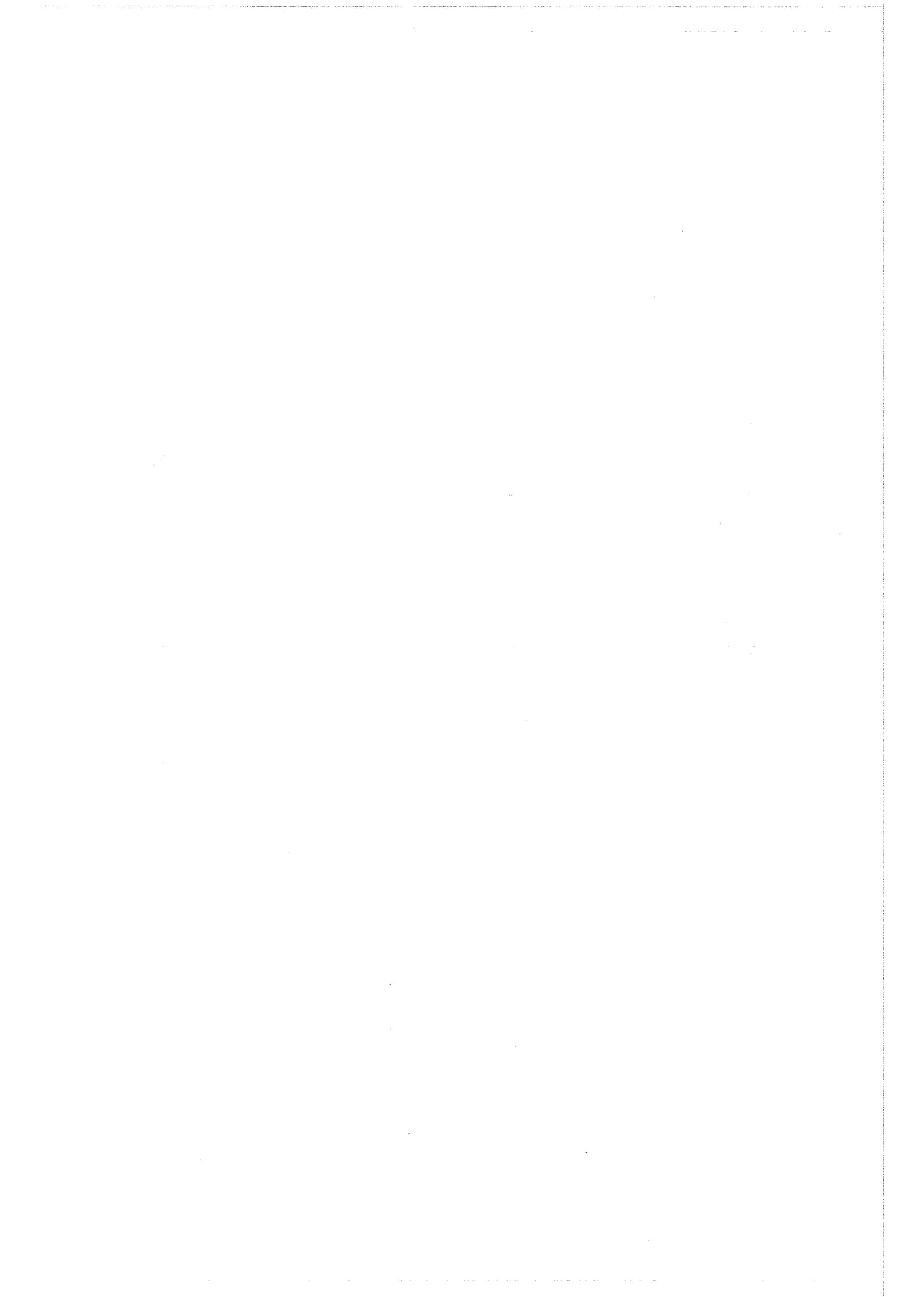


Abb.13: Abnahme der sublimierbaren Os-Aktivität bei 450°C im O<sub>2</sub>-Strom

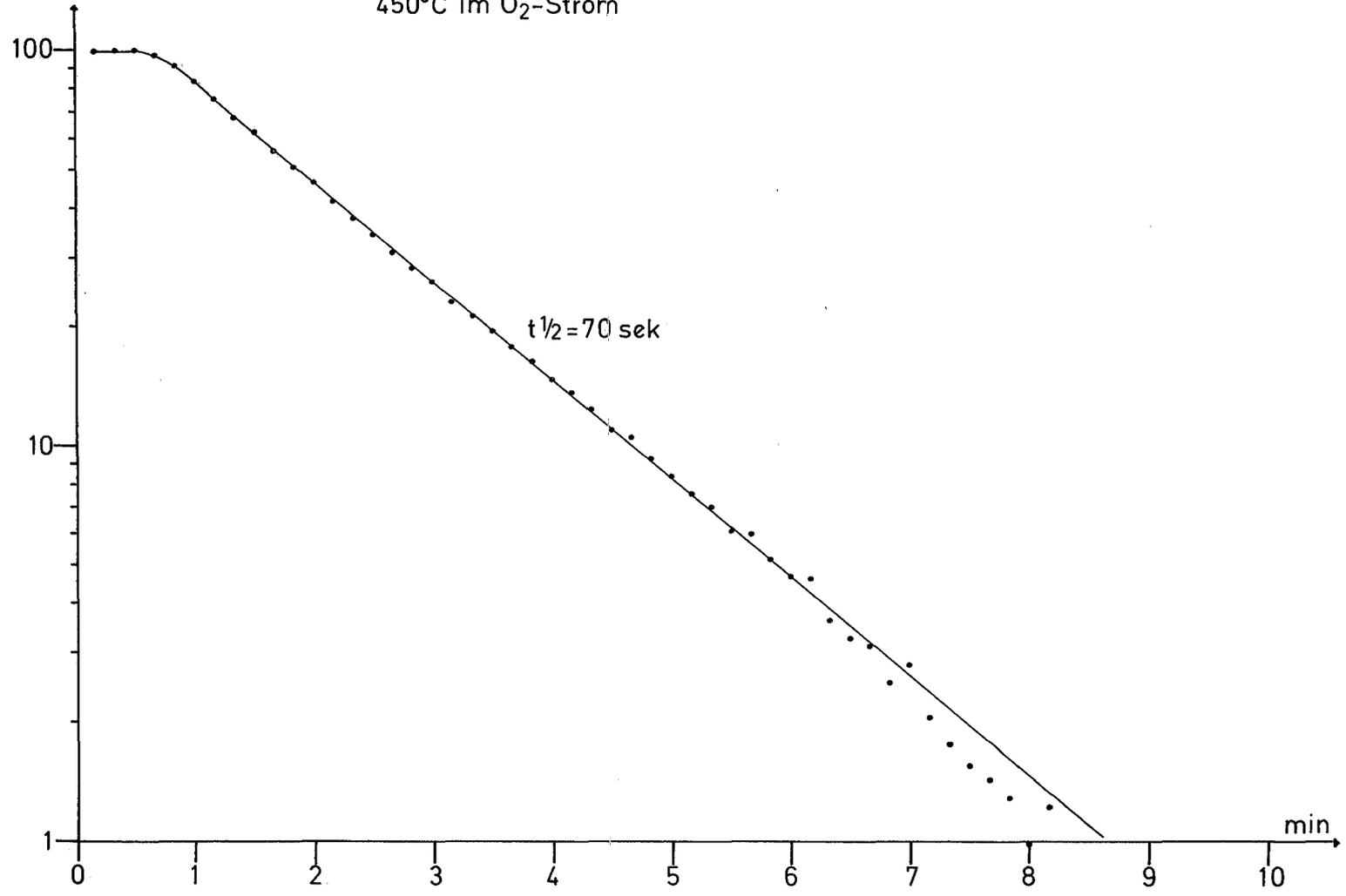




Abb.14: Abnahme der sublimierbaren As-Aktivität bei 850°C

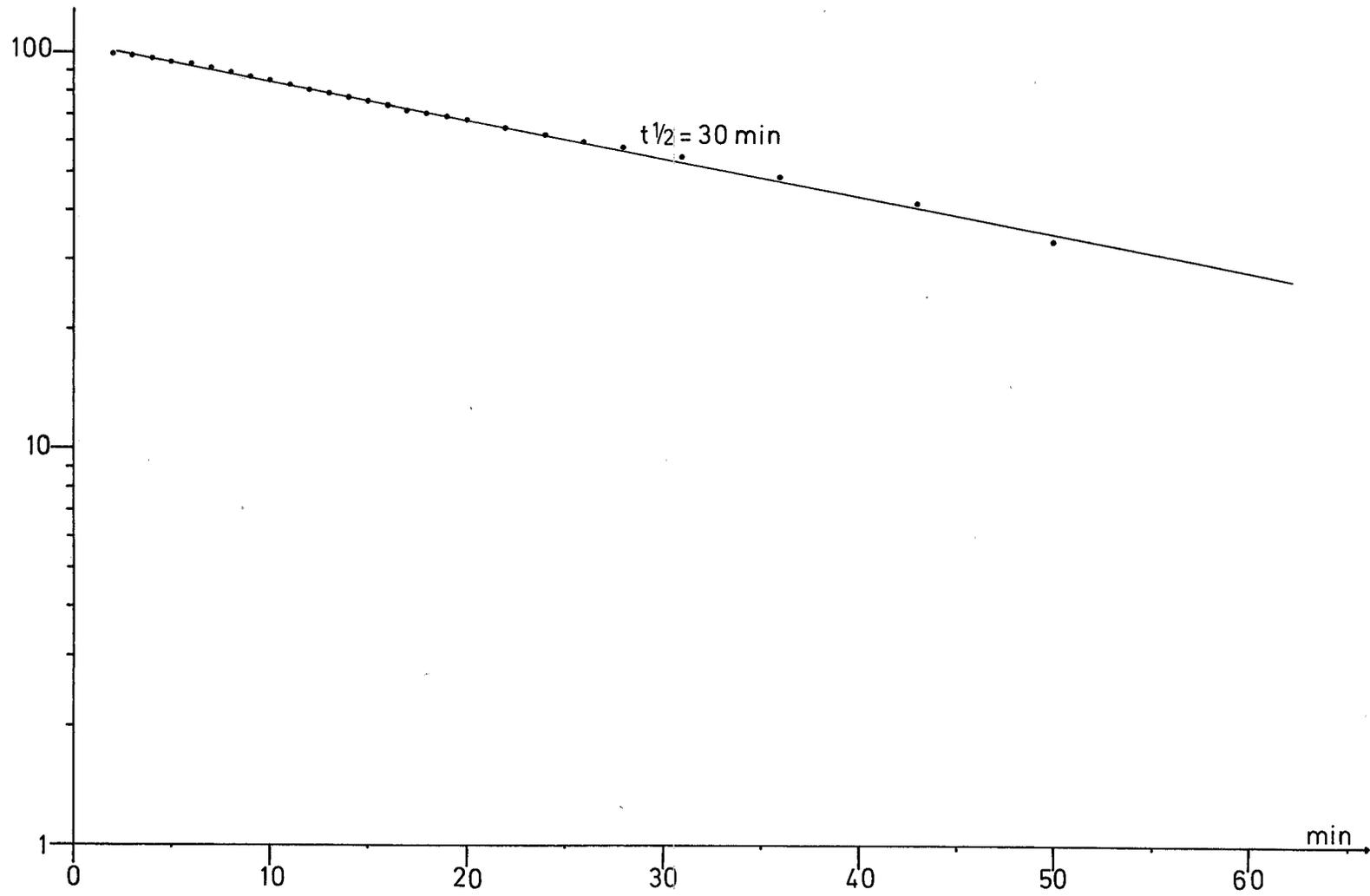




Tabelle VI: Mittlere Verweilzeiten der Produkte in verschiedenen Targets

| Target                                | Produkt  | Subl.Temperatur   | mittlere Verweilzeit                                |
|---------------------------------------|--|---|---|
| $\text{GeO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ | $\text{BaSO}_4$                                | $900^\circ\text{C}$ (trägerfrei)  | 30 min  |
| $\text{SnO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ | $\text{Sb}_2\text{O}_3$ (Sb)<br>$\text{InO}_2$ | $700^\circ\text{C}$ (trägerfrei)  | $\approx 100$ sek.                                  |
| $\text{WO}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$  | $\text{OsO}_4$                                 | $450^\circ\text{C}$ (trägerfrei)<br>$750^\circ\text{C}$ (trägerfrei)<br>$450^\circ\text{C}$ $\text{O}_2$ -Strom | $\approx 57$ sek.u. 260 sek.<br>64 sek.<br>100 sek. |

Der Wert für  $\text{SnO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$  ist wegen der schlechten Meßbarkeit des Aktivitätsanstiegs (siehe Abschnitt III) nur eine Abschätzung.

Wenn man die Diffusion als den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bezeichnet, dann kann man nach der Beziehung

$D \approx \frac{d^2}{16t_{1/2}}$  (d= halbe Schichtdicke der Schmelze) die Diffusionskoeffizienten grob abschätzen (27). Mit den in unseren Experimenten auftretenden Schichtdicken von ca. 0,5 mm kommt man abgesehen vom  $\text{BaSO}_4$  auf Werte von  $\approx 10^{-5}$   $\text{cm}^2/\text{sek.}$ , die den erwarteten Werten etwa entsprechen.

Eine durch die Diffusion bestimmte Aktivitätsabnahme sollte aber keinen wirklich exponentiellen Verlauf zeigen. Sein Auftreten deutet vielmehr darauf hin, daß wahrscheinlich die Verdampfung von der Oberfläche der Targetschmelze die Geschwindigkeit bestimmt (29). Dafür sprechen auch noch weitere Gründe:

Die Diffusion sollte bei der  $\text{OsO}_4$ -Verdampfung bei  $450^\circ\text{C}$  in

etwa gleich schnell verlaufen, gleichgültig ob trägerfrei oder in einer Sauerstoffatmosphäre verflüchtigt wird. Die Verdampfungsgeschwindigkeit kann dagegen sehr leicht durch Sauerstoff beschleunigt werden. Tatsächlich läuft die Verflüchtigung im Sauerstoffstrom (Abb. 13) merkbar schneller ab als ohne diesen (Abb. 11 langsamer Teil). Auch die mit Antimon verglichen sehr langsame Verdampfung der nach unserer Ansicht ganz anders gebauten Arsenverbindung ( $\text{BaSO}_4$ ) ist mit dieser Interpretation in Übereinstimmung.

Beim Verflüchtigen des  $\text{OsO}_4$  bei  $750^\circ\text{C}$  zersetzt sich bereits ein erheblicher Teil des  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  unter Freisetzung von Sauerstoff. Darauf ist wohl neben der höheren Temperatur die schnellere  $\text{OsO}_4$ -Verdampfung in diesem Fall (Abb. 12) zurückzuführen. Die schnelle Anfangskomponente der Abfallkurve für die trägerfreie  $\text{OsO}_4$ -Sublimation kann durch einen ähnlichen Effekt erklärt werden:

Der während der Bestrahlung radiolytisch gebildete Sauerstoff wird beim Schmelzen frei und beschleunigt in der Anfangsphase den Os-Transport an die Oberfläche der Schmelze und die Verdampfung.

An dieser Stelle ist es interessant, die von uns gemessenen mittleren Verweilzeiten mit denjenigen zu vergleichen, die für Metallschmelzentargets in (9) gemessen wurden (für diese Targets hat sich im übrigen auch die Evaporation als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt erwiesen). Für die Verdampfung von Cadmium aus Zinn-Schmelzen und Quecksilber aus Blei-Schmelzen wurde je nach Temperatur eine Verweilzeit von ca. 1h bis zu ca. 3 Minuten gemessen. Da es sich dort um wesentlich größere Targetmengen handelte, die aber auch in dünnen Schichten angeordnet waren, ist ein direkter Vergleich nicht erlaubt. Man sieht aber, daß die Verweilzeiten von Verbindungen in unseren Salzschnmelzen, abgesehen von Sonderfällen wie  $\text{BaSO}_4$ , keinesfalls wesentlich länger sind als in Metallschmelzen.

Es muß noch darauf hingewiesen werden, daß es sich hier um mittlere Verweilzeiten handelt, die sowohl nach kürzeren als auch nach längeren Zeiten eine breite Verteilung haben. Es ist neben dem optimalen Gebiet der Nuklide mit Halbwertzeiten von ca. 1 Minute durchaus möglich auch solche mit Halbwertzeiten von einigen Sekunden aus diesen Targets zu verflüchtigen, wenn auch mit stark reduzierten Ausbeuten.

Zum Punkt Geschwindigkeit der Verflüchtigung ergeben sich aus den Experimenten folgende allgemeine Grundsätze:

- a) Die Verdampfungsgeschwindigkeit kann stark von der chemischen Form der verdampfenden Spezies abhängen (siehe " $\text{BaSO}_4$ ").
- b) Geringe Mengen von Träger- oder Reaktionsgas können die Geschwindigkeit erheblich steigern.
- c) Durch radiolytische oder thermische Zersetzung im Target gebildete Gase können die Verdampfungsgeschwindigkeit erheblich steigern.

### 3. "Ionenquellenfreundlichkeit" der untersuchten Systeme.

Die Verträglichkeit eines Targetsystems mit den Bedingungen für den Betrieb einer Ionenquelle wird einmal von der Stabilität der flüchtigen Produkte in der Ionenquelle, zum anderen von den bei der Bestrahlung durch radiolytische und thermische Zersetzung gebildeten Gasen beeinflusst.

Der erste Faktor spielt nur bei der Verflüchtigung von Verbindungen, nicht aber von Elementen eine Rolle. Über das Verhalten der Produkte, die aus den oben beschriebenen Targets verdampfen, unter Ionenquellenbedingungen liegen uns bisher noch keine Ergebnisse vor. Diesbezügliche Experimente werden aber, da uns seit einiger Zeit ein 100 KeV-Beschleuniger mit Ionenquelle zur Verfügung steht, demnächst durchgeführt.

Die Arsen-, Antimon- und Indiumverbindungen sollten dabei keine großen Schwierigkeiten machen, da sie - wie die Ergeb-

nisse zeigten - thermisch recht stabil sind oder sich in flüchtige Substanzen umwandeln.  $\text{OsO}_4$  verhält sich dagegen sehr problematisch, da es sich sehr leicht in nicht flüchtiges Osmium und Sauerstoff zersetzt. Ein orientierender Versuch zeigte, daß nur  $10^{-2}\%$  des eingesetzten  $\text{OsO}_4$  in einer Gasentladungsladungsquelle (28) ionisiert werden konnte. (Es handelt sich dabei nicht um eine reine thermische Zersetzung -  $\text{OsO}_4$  ist unter idealen Bedingungen bis zu  $1500^\circ\text{C}$  stabil (29) - sondern um eine Reduktion durch Verunreinigungen und das in der Ionenquelle verwendete Material.) Da andere geeignete flüchtige Osmiumverbindungen nicht existieren, muß versucht werden, hier durch Ionenquellenveränderungen weiterzukommen.

Zur thermischen und radiolytischen Sauerstoffbildung in  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  wurden erste noch nicht abgeschlossene Versuche und deren Ergebnisse in Abschnitt III beschrieben. Der für die thermische Zersetzung bei  $450^\circ\text{C}$  genannte Wert von  $5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/g} \cdot \text{sek.}$  muß einem Wert von  $10^{-7} - 10^{-8} \text{ mol/sek.}$  gegenübergestellt werden, den eine Ionenquelle des in den meisten "on line"-Systemen verwendeten Typs (28) unter entsprechenden Betriebsbedingungen gerade noch verkraften kann. Für Targets, die mit Deuteronen oder  $\alpha$ -Teilchen mittlerer Energie beschossen werden und wegen der geringen Reichweiten dieser Teilchen nur kleine Substanzmengen ( $< 1\text{g}$ ) enthalten müssen, ist die thermische Zersetzung also kein Problem, dagegen kommt man mit größeren Targetmengen, wie sie für Bestrahlungen mit 600 MeV-Protonen vorteilhaft sind, bereits in den kritischen Bereich. Eine Verbesserung der Situation kann eine Senkung der bisherigen Arbeitstemperatur von  $450^\circ\text{C}$  auf  $400-420^\circ\text{C}$  bringen. Weitere Experimente zu diesem Punkt sind vorgesehen. Die radiolytische Zersetzung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch 100 MeV  $\alpha$ -Teilchen brachte den außerordentlich niedrigen Wert von  $2 \cdot 10^{-11} \text{ mol/sek. Sauerstoff}$ . Da dieser Wert aus bereits erwähnten Gründen nach längerem Erhitzen auf  $200^\circ\text{C}$  gemessen wurde, kann er sich bei einer Steigerung auf Temperaturen oberhalb des  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Schmelzpunktes beträchtlich erhöhen. Aber selbst eine starke Erhöhung ist unproblematisch,

da eine größere Targetmenge keine wesentlich höhere Radiolyse mit sich bringt. In dem von uns verwendeten Target, das mit einem  $K_2Cr_2O_7$  Gehalt von ca. 20 mg einen etwas größeren Durchmesser hatte als der Strahl, wurden  $10^{13}$   $\alpha$ -Teilchen/sek. nach einer groben Abschätzung um einen Energiebetrag von ca. 20-30 MeV geschwächt. Ein dickeres Target könnte also nur einen etwa um den Faktor drei größeren Energiebetrag aufnehmen. Etwa der gleiche Energiebetrag - ca. 30 MeV - wird von 600 MeV-Protonen auf ein Target  $10g/cm^2$  übertragen, eine Substanzmenge, die in der bei "on line" Isotopenseparatoren üblichen Größenordnung liegt.

Daraus ergibt sich, daß die radiolytische Sauerstoffbildung in  $K_2Cr_2O_7-WO_3$  Targets weder für 100 MeV  $\alpha$ -Teilchen-Bestrahlungen noch für 600 MeV-Protonenbestrahlungen kritisch ist. Boroxid wird, da es als glasartige Substanz sehr stabil ist, sowohl gegenüber thermischer als auch radiolytischer Zersetzung resistenter sein als  $K_2Cr_2O_7$ . Zur Sicherheit sollen aber auch die boroxydhaltigen Systeme experimentell überprüft werden.

Wir danken an dieser Stelle Herrn Professor Baumgärtner für die Förderung dieser Arbeit, der Betriebsgruppe des Karlsruher Zyklotrons für die Ausführung der Bestrahlungen mit Deuteronen und Alphateilchen und der Nuclear Chemistry Group CERN, Genf, für die Hilfe bei den Bestrahlungen mit 600 MeV-Protonen.



Literaturverzeichnis:

1. G. Herrmann, H.O. Denschlag, Ann.Rev.Nucl.Sci. 19, 1(1969)
2. S. Amiel, Ark. Fys. 36, 71 (1967); Nuclear Chemistry  
(Edited by L.Yaffee) Academic Press NY 1968
3. P. Kienle, F. Baumgärtner, B. Weckermann, U. Zahn, Natur-  
wiss. 49, 294 (1962)
4. J. Zvara et al., JINR-P7-3783 (1968); JINR-D7-3548 (1966)  
KFK-tr-255
5. G. Andersson, Ark. Fys. 36, 61 (1967)
6. G.K. Wolf, Vortrag Darmstadt, 12.5.1970 (wird als GSI-Ber-  
richt veröffentlicht)
7. S. Amiel, J. Gilat, A. Notea und E. Yellin, Ark. Fys. 36, 169
8. P. Patzelt, CERN 70-3 (1970)
9. The Isolde Collaboration, CERN 70-3 (1970)
10. R. Klapisch, R. Bernas, Nucl.Instr.Methods 38, 291 (1965)
11. P. Kienle, F. Baumgärtner, B. Weckermann, U. Zahn; Radio-  
chim. Acta 1, 84 (1963)
12. E. Henrich und G.K. Wolf, KFK-1067 (1969)
13. J. Blachot, J.T. Vargas, Seminar on Isolde Chemistry Pro-  
blems, CERN, Genf, November 1967
14. E. Henrich, Diplomarbeit, Heidelberg 1967
15. L. Westgaard, G. Rudstam and O.C. Jonsson: J.Inorg.Nucl.  
Chem. 31, 3747 (1969)

16. J. Alstad, B. Bergersen, T. Jahnsen, A.C. Pappas und  
T. Tunaal, CERN 70-3 (1970)
17. K. Bächmann, private Mitteilung (1970)
18. G.K. Wolf, T. Fritsch et al., wird veröffentlicht (1970)
19. V. Haase, KFK-730 (1968)
20. G.R. Levi, D. Ghiron, Atti Linc. (6) 18, 394 (1930)
21. S. Muszynski und S.K. Mark, Nucl.Phys. A 142, 459 (1970)
22. F.D.S. Butement und A.G. Prout, Phil.Mag. 46, 357 (1955)
23. G.K. Wolf, Seminar on Isotope Chemistry Problems CERN, Genf  
November 1967
24. W.B. Hincke, J.Am.Soc. 52, 3869 (1930)
25. Gmelins Handbuch der Anorg. Chemie, 37, (1936)
26. H.J. Matzke, Seminar on Isotope Chemistry Problems CERN,  
Genf, November 1967
27. G. Rudstam, CERN 70-3 (1970)
28. K.O. Nielsen, Nucl.Instr.Meth. 1, 289 (1957)
29. H.v.Wartenberg, Lieb. Ann. 440, 109 (1924)