

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLITÁSA VII.
A J-131 ATOMFAJTA ADSZORPCIÓJA Pt-ELEKTRÓD FELÜLETEKEN

Irta: Tóth Géza
Magkémiai Osztály

Összefoglalás

Hordozómentes J-131 indikátor platinafelületen végbemenő adszorpcióját és elektrolitikus kiválását vizsgáltam. Ezen kísérletek célja kettős volt: az egyik cél az volt, hogy a J-131 és J-132 hasadási termékek közül történő előállítását kidolgozzam, lehetőleg kiküszöbölni a deszstillációs módszer hátrányait (aránylag kis kitermelés, rendszerint elkerülhetetlen szulfátszennyezés, s térfogategységre számítva kis "specifikus aktivitás"), a kísérletek másik célja pedig az volt, hogy a hordozómentes radioaktiv jód adszorpciójának és elektrolitikus leválásának törvényszerűségeit megvizsgáljam, melyek ismerete lehetővé teszi, hogy valamely több radioaktiv izotópfajtát tartalmazó keverékben, pl. hasadási termékek között valamelyik radioaktiv jódizotóp jelenlétét meg tudjuk állapítani. Megkíséreltem ezenkívül azt is, hogy a kísérleti eredmények alapján magyarázatát adtam a jód esetében a "sulytalan" és a makroszkópos mennyiségek elektrokémiai viselkedésében mutatkozó látszólagos eltérésnek.

Azok a csapadékos eljárások, melyeket Hahn és munkatársai az urán hasadási termékeinek elkülönítésére kezdetben alkalmaztak, igen sok esetben nem szolgáltattak megbizható eredményt. A sulytalan mennyiségben jelenlévő radioaktiv atomfajta igen sok esetben olyan viselkedést mutat, mely eltér a makroszkópos mennyiségeknél észlelhető viselkedésmódtól, így pl. igen gyakran egészen eltérő kémiai természettel csapadékokon is adszorbeálódik, vagy az előállított csapadékkal elegykristályképződés révén kiválik. A Hahn és Strassmann által az urán hasadási termékei közül elválasztott 2,5 órás felezési idejű - később J-132-vel azonosított - hasadási termék sok reakciójában a platinával azonos, vagy ehhez igen közelálló kémiai jelleget mutatott. Savanyú oldatból a platinának tartott, s Hahn által "eka-platiná"-nak nevezett hasadási termék kénhidrogénnel előállított, nagyfelületű csapadékon nagymértékben bedusult, platinafelületre részben levált, s ammóniumplatinaklorid kristályosításnál jelentős mértékben jelent meg a kristályos fázisban; mint később sikeres megállapítani, ammóniumplatinajodid alakjában.

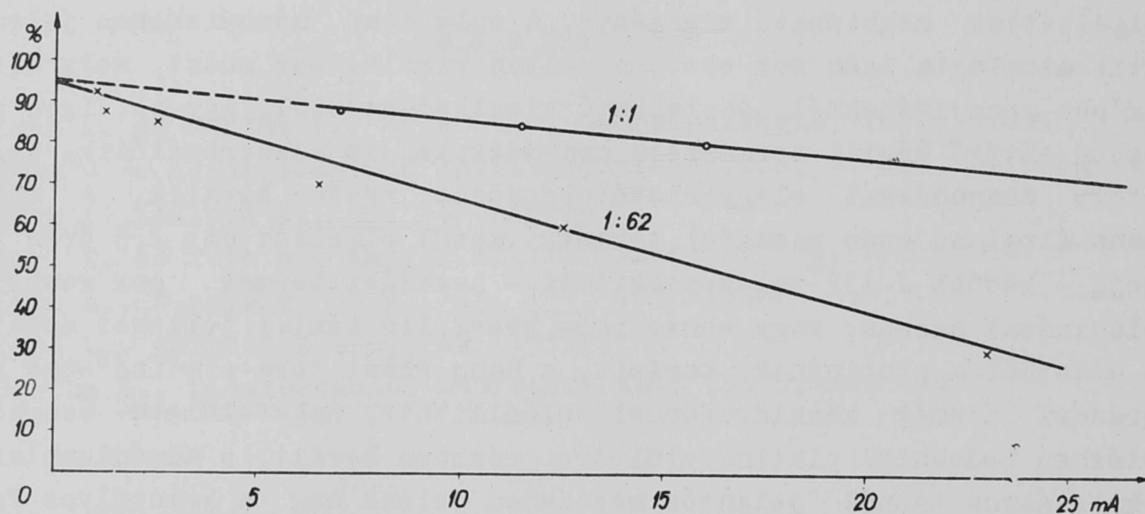
Az "eka-platiná" azonosítását csak akkor sikerült minden kétséget kizárában elvégezni, mikor inaktiv jódnak a hasadási termékkomplexumhoz való hozzáadása után végezték el az azonosítási reakciókat.

A csapadékos azonosítási reakcióknak hordozómentes mennyiségek esetében fellépő gyakori megbizhatatlansága miatt valamely izotópkeverékben jelenlévő egyes radioaktiv atomfajták kimutatására sok esetben más eljárások szükségesek. Erre az esetek nagy részében alkalmasnak mutatkozik az azonosi-

tandó radioaktiv atomfajta adszorpció és elektrokémiai viselkedésének ismerete. Hordozónélküli mennyiségek elektrokémiai viselkedése sok esetben nemcsak mennyiségi, hanem minőségi eltérést is mutat a makroszkópos mennyiségektől. Igy az előbbiek ismerete nélkül, pusztán a makroszkópos mennyiségekre jellemző elektrokémiai sajáságok ismeretében az azonosítandó atomfajta kémiai természetére vonatkozólag helytelen következtetést vonhatnánk le.

Valamely azonosítási feladat első lépéseként célszerű azt a kérdést eldöntení, hogy az illető izotópfajta fémes jellegü-e vagy nem. Ezen kérdés eldöntésére nem elegendő annak megállapítása, hogy az illető izotópfajta elektrolizis során anódosan vagy katódosan válik-e le. Igy pl. hordozómentes radioaktiv jód elektrolizisénél - azonos felületű anód és katód mellett - jelentős, az anódos kiválás mértékét meghaladó katódos leválás észlelhető; több vegyértékállapotban előforduló fémeknél viszont sok esetben az anódos leválás dominál.

A fémes vagy nemfémes jelleg eldöntését a szimmetrikus és aszimmetrikus elektród-rendszereknél végzett elektrolizis eredményeinek összehasonlitása alapján végezhetjük el. Kationok elektrolizisénél a nagy katód és kisfelületű anód alkalmazása esetén az ugyanazon áramintenzitásértékhez tartozó kiválás mértéke nagyobb, mint hasonló körülmények között, de azonos felületű elektródok esetében. Anionoknál, így pl. hordozómentes jónál a helyzet éppen fordított, mint azt az 1.ábra mutatja. Az ordinátán a $6,28 \text{ cm}^2$ fe-



1.ábra

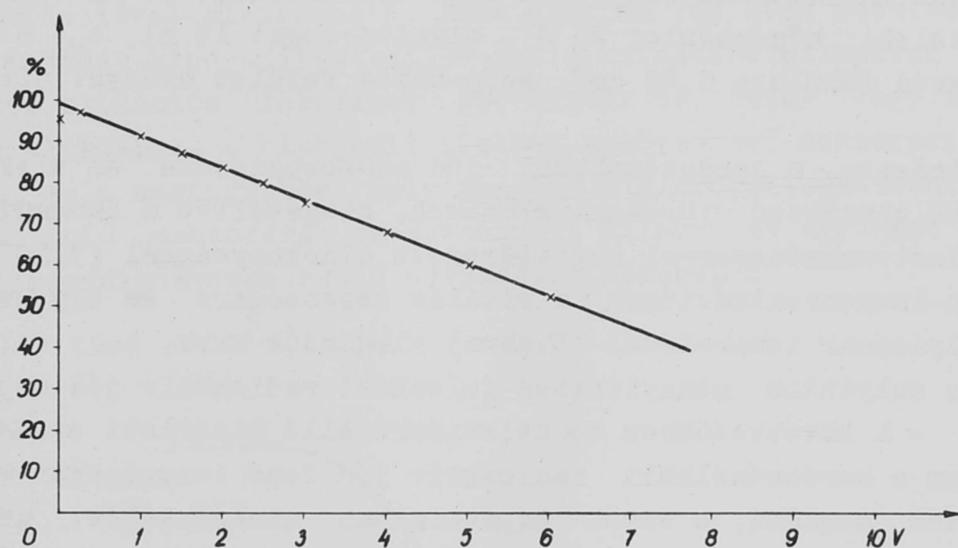
Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattér fogat 12 ml,
 $\text{c}_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{n}$, katód felülete $6,28 \text{ cm}^2$, katód-anód felület aránya 1:1, illetve 62:1.

lületű platina-katódra kivált indikátermennyiséget tüntettem fel az összes aktivitás százalékában, az abszcísszán pedig az áramintenzitást. A felső görbe 1:1 elektródarány esetére, az alsó pedig arra az esetre vonatkozik, mikor az anód felülete a katód felületének 1/62-ed része. Az 1. ábrából látható, hogy a szimmetrikus elektródok mellett végzett elektrolizisnél nagyobb a ra-

dioaktiv indikátor kiválásának mértéke, nagy katód és kis anód mellett végzett elektrolizsnél pedig kisebb. Ilyenmódon az azonositandó izotópfajta fémes vagy nemfémes jellegét eldönthetjük.

További következtetéseket az azonositandó izotópfajta kémiai természetére vonatkozólag az adszorbeált vagy elektrolitikusan platinafelületre kiválasztott izotópfajta oldékonysságából vonhatunk le, figyelembe kell azonban venni, hogy az adszorpció és a szabad állapotra jellemző kémiai viselkedés közötti különbség az oldékonysságban is megnyilvánulhat. Igy pl. platinafelületen adszorbeált sulytalan mennyiségi radioaktiv jód nátriumtioszulfáttal, hidrogén-bevezetéssel és klóros vizivel leoldható, szerves oldószerrekben és vizben azonban még forrás hőmérsékletén sem következik be leoldódás. (Ezzel ellentétben az aktiv szénen adszorbeált jód az adszorbensről vizivel való főzéssel teljesen leoldható, ami arra mutat, hogy az aktiv szén és a platina felületén bekövetkező adszorpció mechanizmusa különböző.)

A szimmetrikus és aszimmetrikus elektródelrendezés mellett ugyanazon áramintenzitáshoz tartozó kiválás mértékén és a különböző oldószerben észlelt oldékonysság ismeretén kívül a különböző kapocsfeszültségekhez tartozó kiválást feltüntető összefüggést is felhasználhatjuk azonosításra, mely egy bizonyos izotópfajtára jellemző.



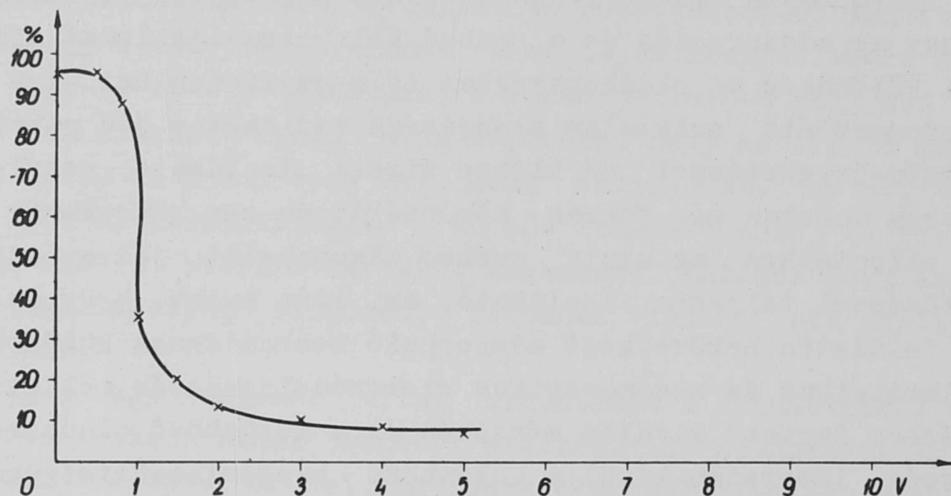
2.ábra

J-131 kiválásának függése a kapocsfeszültségtől. Kisérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattér fogat 12 ml, $c_{\text{H}^+} = 10^{-2}$ n, katód felülete $6,28 \text{ cm}^2$, anód-katód felület aránya: 1:62.

Az aszimmetrikus elektródelrendezés mellett végzett elektrolizis eredményei azt mutatták, hogy jelentős eltérés van a kiválás mértékében attól függően, hogy - ugyanazon elektródarány mellett - a katód vagy az anód felülete a nagyobb.

Nagy katód és kis anód alkalmazása esetén a platinafelületen néhány V kapocsfeszültséggig emelkedik a kivált jód mennyisége (2.ábra), számsze-

rint a kapocsfeszültség nélküli 95 %-ról 99 %-ra, majd ezen maximum elérése után a kiválás mértéke a kapocsfeszültség emelésével lineárisan csökken. Nagy anód és kis katód mellett (3. ábra) az eredeti, kapocsfeszültség nélküli érték kb. 0,6 V-ig nem változik, majd 0,6 V után ugrásszerűen csökken, így pl. 1 V-nál az eredeti 95 %-ról 35 %-ra.

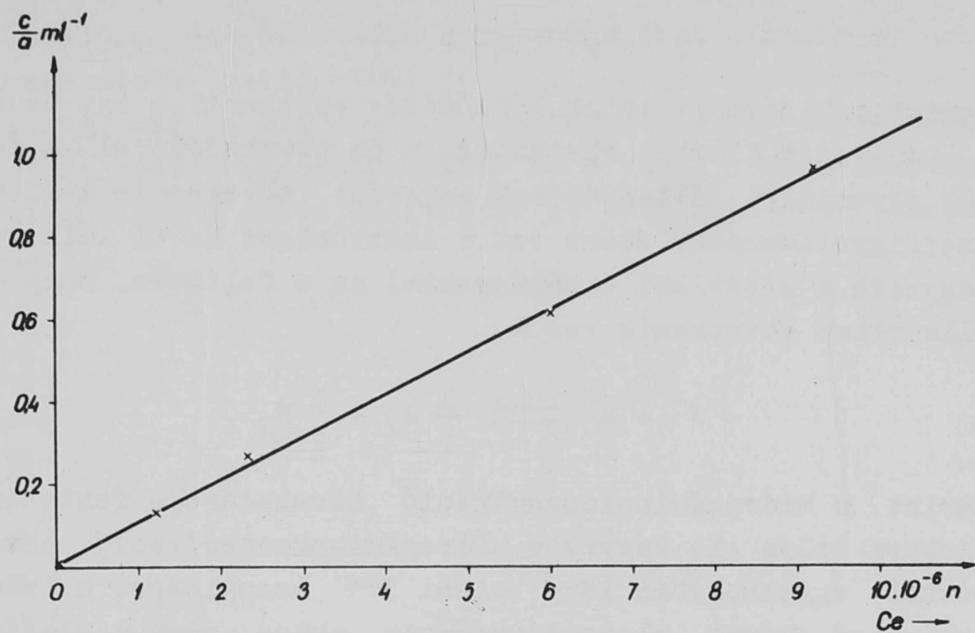


3. ábra

J-131 kiválásának függése a kapocsfeszültségtől. Kisérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattér fogat 12 ml, $\text{c}_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ n}$, anód felülete $6,28 \text{ cm}^2$, anód-katód felület aránya: 62:1.

Mindezen, a hordozónélküli jód adszorpciójára és elektrokémiai viselkedésére vonatkozó törvényszerűségek, kiegészítve a Langmuir-Hückel-féle (4. ábra) izotermamódszerrel meghatározott oldékonysággal ($3 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/l}$) és a hidrogén-ionkoncentrációnak a kiválás sebességére és egyensulyára gyakorolt befolyásának ismeretével (5. ábra) elegendők arra, hogy valamely izotópkeverékben sulytalan mennyiségen jelenlévő radioaktiv jód azonosítását elvégezzük. - A következőkben rendelkezésre álló kisérleti eredmények alapján megkísérlem a hordozónélküli radioaktiv jód fent ismertetett viselkedésének magyarázatát megadni, s ezzel kapcsolatban mindenekelőtt azon kérdéseket szeretném tisztázni, hogy a platinumfelületen milyen formában adsorbeálódik a jód, s hogy mivel magyarázható a makroszkópos mennyiségeknél nem észlelt katódos kiválás.

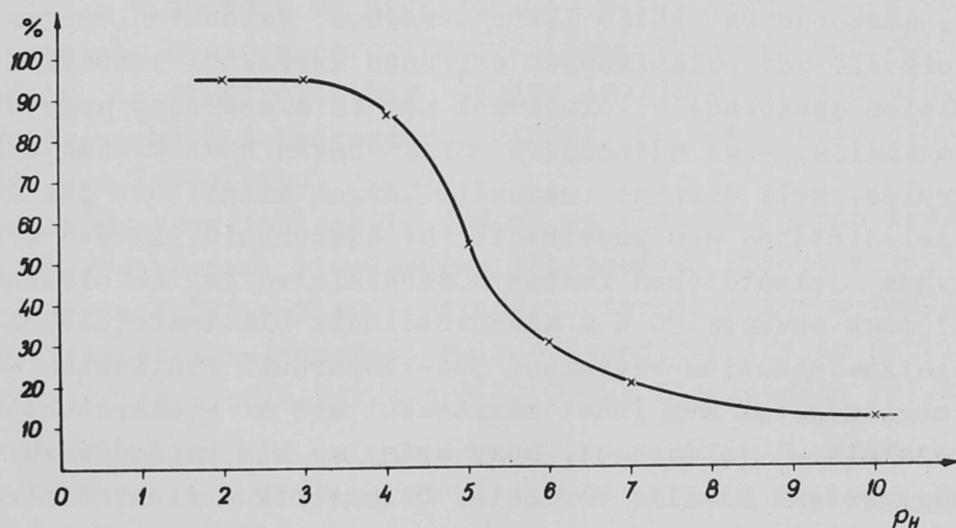
Első pillanatban legvalószinübbnek az a feltevés látszanék, hogy az adszorpció ionos állapotban következik be. A Langmuir-Hückel-féle izotermamódszerrel meghatározott oldékonyságérték ($3 \cdot 10^{-8} \text{ g mol/l}$) azonban tul kicsiny érték ahhoz, amit a platinumfelületen kialakuló Pt-J⁻ adszorpció végyülettől várhatnánk. A jodid ion alakjában történő adszorpció ellen szól az a megfigyelés is, hogy akár hidrogéngáz bevezetéssel, akár pedig katódos redukcióval az adsorbeált jód oldatba vihető. A jodát ion alakjában bekövetkező adszorpció lehetőségét szintén el kell vetnünk, mégpedig azért, mert a leoldás az előbbiekhez hasonlóan akár klóros vizzel történő oxidációval, akár



4. ábra

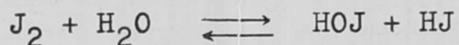
J-131 adszorpciója platinafelületen. Kisérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattér fogat 12 ml, $c_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ n}$, platinalemez felülete $6,28 \text{ cm}^2$.

pedig anódos oxidációval elvégezhető. Ezek alapján föl kell tételeznünk, hogy az adszorpció a jodát-hipojodit-elemijód-jodid oxidációs állapotok közül valamely közbenső oxidációs fokozatban következik be, tehát vagy hipojodit, vagy elemi jód alakjában. A hipojodit alakban bekövetkező adszorpció lehetősége ellen szól az a megfigyelés, mely szerint a hidrogénionkoncentráció növelése az adszorpció sebességét és egyensúlyi állandóját egyaránt megnöveli (5.ábra). A hidrogénionkoncentráció növekedése azonban a



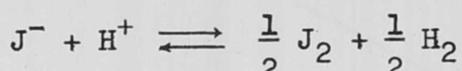
5. ábra

J-131 platinafelületen végbenemű adszorpciójának függése a pH-tól. Kisérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattér fogat 12 ml, platinalemez felülete $6,28 \text{ cm}^2$.



egyenlet szerint a hipojodit ionok képződését csökkenti, s így ha az adszorpció valóban hipojodit alakban történék, a pH növekedésével a folyamat sebességének és egyensúlyi állandójának egyaránt növekednie kellene, ami elmentmond a megfigyeléseknek, ezért ezt a lehetőséget is el kell vennünk.

Megegyezik a kísérleti eredményekkel az a feltevés, hogy az adszorpció elemi állapotban következik be. A

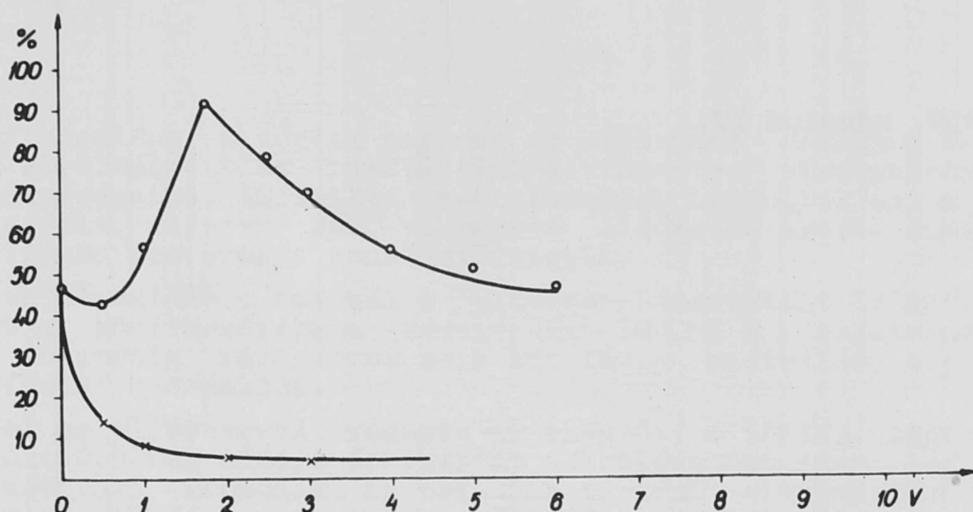


egyenlet szerint a hidrogénionkoncentráció növekedése a fenti folyamat egyensúlyát jobbra tolja el, vagyis a hidrogénionkoncentráció növelésével nő a jodid ionokkal egyensúlyban lévő elemi jód mennyisége, melynek abszolut értéke igen kicsiny ugyan, elegendő azonban ahhoz, hogy a platinafelületen adszorbeálódva ezen mennyiség mintegy "eltünjen" a fenti egyensúlyból, s újabb - a folyamat egyensúlyi állandója által - meghatározott mennyiségű elemi jód keletkezvén ez ismét adszorbeálódjék a platinafelületen, s ez a folyamat mindaddig menjen végbe, míg az adszorpció egyensúlyi eloszlási hányszámos számértéke el nem éri az előbb ismertetett oldékonysságnak megfelelő értéket.

A kísérletek során kitűnt, hogy a platinafelület minősége igen nagy befolyással van az adszorpció mértékére; akár oxidáló, akár redukáló lángról kiizzított platinafelület adszorbeálóképessége igen nagy mértékben, sokszor gyakorlatilag nullára csökken le. Hogy vajon felületi oxidok képződésével van-e ez a jelenség kapcsolatban, vagy pedig azzal, hogy magasabb hőmérsékleten a platinában elnyelt oxigén eltávozik, nem előtöltött kérdés. Bizonyosnak látszik azonban az, hogy a platinafelületen adszorbeált oxigén jelenléte szükséges az adszorpcióhoz létrejövéséhez, valószínűleg az elemi állapotban adszorbeáló jód valamiképpen oxigénen keresztül kötődik a felülethez. Hogy a felületen adszorbeált oxigénnek nem az a szerepe, hogy a jodid ionokat jóddá oxidálja, s az adszorpció ennek révén következzék be, arra mutat az a megfigyelés, mely szerint redukáló lángról kiizzított platinán más oxidálószerek jelenlétében nem következik be adszorpció, kivéve a hidrogénperoxidot, melynek jelenlétében forrás hőmérsékleten is az oldatban jelenlévő radioaktiv jónak csaknem 90 %-a adszorbeálódik platinafelületen.

A platinafelületen végbemenő jód-adszorpció fentiekben vázolt mechanizmusának segítségével meg lehet magyarázni azt a - makroszkópos mennyiségeknél nem észlelt - jelenséget, hogy aránylag kis kapocsfeszültségértéknél a katódon nagymértékű kiválás történik. Szimmetrikus elektródelrendezés mellett végzett elektrolízis eredményei a 6.ábrán vannak feltüntetve. Ebből látható, hogy a katód aktivitásának a kapocsfeszültség szerinti változását leíró görbe 1,75 V-ig emelkedik, az anódra vonatkozó görbe pedig kezdettől fogva exponenciálisan csökken. A katódra vonatkozó görbe kezdeti emelkedését részben azzal magyarázhatjuk, hogy az anódról a hidroxilionok kiszorító ha-

tása miatt leoldódó jód az oldatba kerülvén lehetőséget nyer arra, hogy az előzőekben ismertetett jodid-elemi jód egyensulyon keresztül a katódon kiváljon, mindaddig, mig a katód elektródpotenciáljának növekedésével az intenzív hidrogénfejlődés kiszorító hatása és a katód redukálóképességének növekedése következtében a katód aktivitása is csökkenni kezd a kapocsfeszültség növekedésével.



6. ábra

J-131 egyidejű anódos és katódos kiválásának függése a kapocsfeszültségtől. Kisérleti feltételek: hőmérséklet 25°C , oldattérfogat 12 ml, $\text{c}_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ n}$, anód és katód felülete $6,28 \text{ cm}^2$.

A platinafelületen adszorbeálódott radioaktiv jód anódos oxidativ leoldódása nem tisztázott kérdés. Bizonyosnak látszik azonban, hogy az anódos oxidáció nem a Glasstone és Hickling [2] által elkövetett módon, hidroxilionoknak az anódon hidrogénperoxidmolekulákká történő rekombinációján keresztül történik. Az elektrolitikus anódos leoldással egyébként azonos körülmenyek között ugyanis a hidrogénperoxidnak az elemi állapotban tulmenő oxidáló hatását nem észleltük.

A hordozómentes radioaktiv jódnak az előzőek során ismertetett adszorpciós és elektrokémiai viselkedése lehetőséget nyújt arra, hogy minden a J-131, minden pedig a J-132-nek urán hasadási termékei közül történő előállítására olyan eljárást alkalmazzunk, mely a desztillációs és szublimációs eljárás nehézségeit és hibáit kiküszöböli. Ennek kidolgozása folyamatban van.

I r o d a l o m

[1] Hahn O., Strassmann F., Über das Zerplatzen des Urankernes durch langsame Neutronen.

Aus den Abhandlungen der Preussischen Akademie der Wissenschaften, 1939.

[2] Glasstone S., Hickling A., Chem.Rew. 25, 407 /1939/

Érkezett 1959. március 17.

KFKI Közlemények 7. évf. 1-2.szám, 1959.