

HORDOZÓMENTES RADIOAKTIV IZOTÓPOK ELŐÁLLÍTÁSA 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 kiküszöbölve a desztillációs 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 jódszorpciójának és elektrolitikus leválásának törvényszerűségeit megvizsgáljam, melyek ismerete lehetővé teszi, hogy valamely több radioaktiv izotópfajtát tartalmazó keverékben, pl. hasadási termékek között valamelyik radioaktiv jódiszotóp jelenlétét meg tudjuk állapítani. Megkíséreltem ezenkívül azt is, hogy a kísérleti eredmények alapján magyarázatát adtam a jódsorpció 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 szolgáltatott megbízható 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 természetű 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 platinnal azonos, vagy ehhez igen közelálló kémiai jelleget mutatott. Savanyu oldatból a platinnak tartott, s Hahn által "eka-platina"-nak nevezett hasadási termék kénhidrogénnel előállított, nagyfelületű csapadékon nagymértékben bedusult, platinafelületre részben levált, s ammóniumplatina-klorid kristályosításnál jelentős mértékben jelent meg a kristályos fázisban; mint később sikerült megállapítani, ammóniumplatinajodid alakjában.

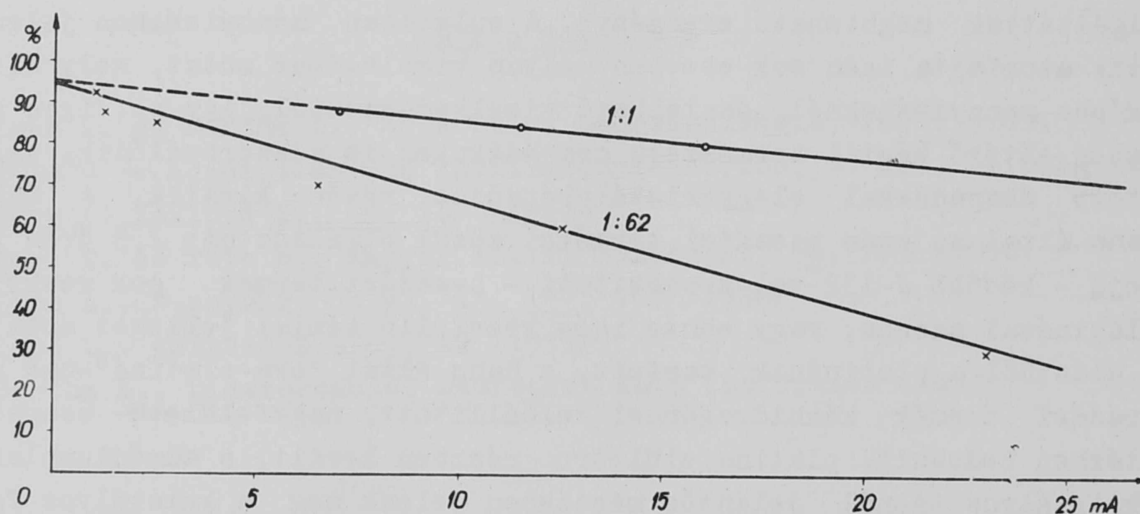
Az "eka-platina" azonosítását csak akkor sikerült minden kétséget kizáróan elvégezni, mikor inaktív jódnak a hasadási termékkomplexumhoz való hozzáadása után végezték el az azonosítási reakciókat.

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

tandó radioaktív atomfajta adszorpciós és elektrokémiai viselkedésének ismerete. Hordozónélküli mennyiségek elektrokémiai viselkedése sok esetben nemcsak mennyiségi, hanem minőségi eltérést is mutat a makroszkópos mennyiségektől. Így az előbbieket ismerete nélkül, pusztán a makroszkópos mennyiségekre jellemző elektrokémiai sajátságok ismeretében az azonosítandó atomfajta kémiai természetére vonatkozólag helytelen következtetést vonhatnánk le.

Valamely azonosítási feladat első lépéseként célszerű azt a kérdést eldönteni, hogy az illető izotópfajta fémes jellegű-e vagy nem. Ezen kérdés eldöntésére nem elegendő annak megállapítása, hogy az illető izotópfajta elektrolízis során anódosan vagy katódosan válik-e le. Így pl. hordozómentes radioaktív jód elektrolízisének - 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 elektrolízis eredményeinek összehasonlítása alapján végezhetjük el. Kationok elektrolízisének 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 jódnál a helyzet éppen fordított, mint azt az 1. ábra mutatja. Az ordinátán a  $6,28 \text{ cm}^2$  fe-



1. ábra

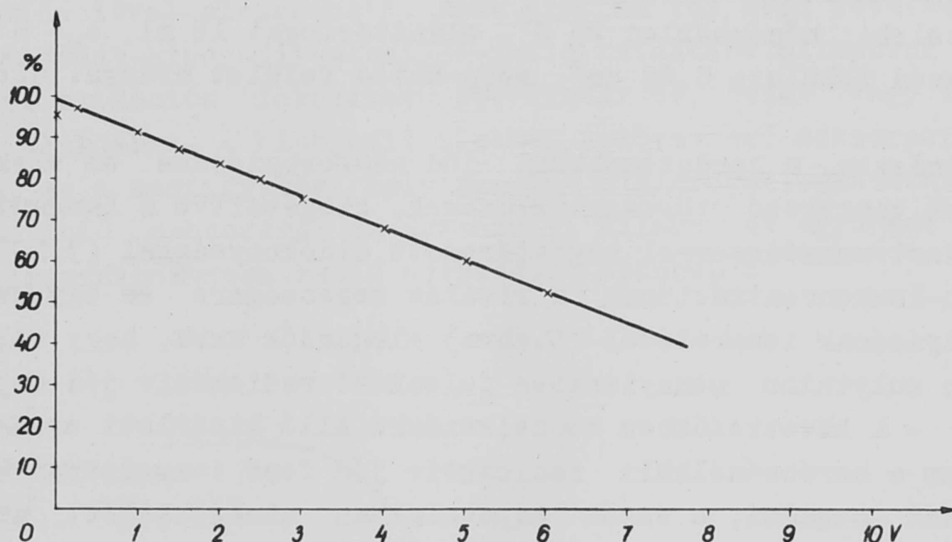
Kísérleti feltételek: hőmérséklet  $25 \text{ C}^0$ , oldattérfogat 12 ml,  $c_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ n}$ , katód felülete  $6,28 \text{ cm}^2$ , katód-anód felület aránya 1:1, illetve 62:1.

felületű platina-katódra kivált indikátormennyiséget tüntettem fel az összes aktivitás százalékában, az abszcisszán 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 elektrolízisnél nagyobb a ra-

radioaktív indikátor kiválásának mértéke, nagy katód és kis anód mellett végzett elektrolízisnél pedig kisebb. Ilyen módon az azonosítandó izotópfajta fémes vagy nemfémes jellegét eldönthetjük.

További következtetéseket az azonosítandó izotópfajta kémiai természetére vonatkozólag az adszorbeált vagy elektrolitikusan platinafelületre kiválasztott izotópfajta oldékonyságából vonhatunk le, figyelembe kell azonban venni, hogy az adszorpció és a szabad állapotra jellemző kémiai viselkedés közötti különbség az oldékonyságban is megnyilvánulhat. Így pl. platinafelületen adszorbeált súlytalan mennyiségű radioaktív jódnátriumtiosulfáttal, hidrogén-bevezetéssel és klóros vízzel leoldható, szerves oldószerekben és vízben azonban még forrás hőmérsékletén sem következik be leoldódás. (Ezzel ellentétben az aktív szénen adszorbeált jódnátriumtiosulfát vízrel való főzéssel teljesen leoldható, ami arra mutat, hogy az aktív szén és a platina felületén bekövetkező adszorpció mechanizmusa különböző.)

A szimmetrikus és aszimmetrikus elektródelrendezés mellett ugyanazon áramintenzitáshoz tartozó kiválás mértékén és a különböző oldószerekben észlelt oldékonyság ismeretén kívül a különböző kapcsolófeszültségekhez tartozó kiválást feltüntető összefüggést is felhasználhatjuk azonosításra, mely egy bizonyos izotópfajta jellemző.



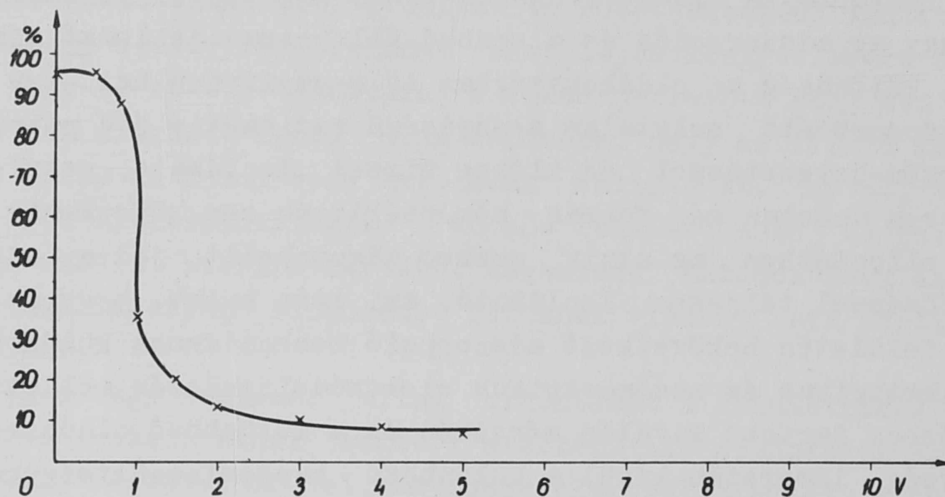
2. ábra

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

Az aszimmetrikus elektródelrendezés mellett végzett elektrolízis 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 kapcsolófeszültségig emelkedik a kivált jódnátriumtiosulfát 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.

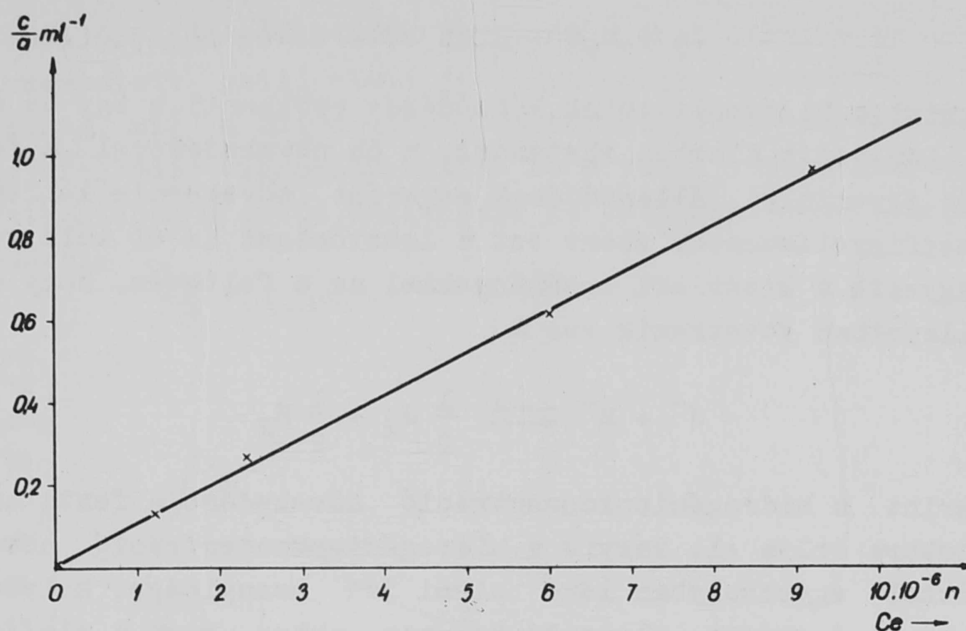


3. ábra

J-131 kiválásának függése a kapocsfeszültségtől. Kísérleti feltételek: hőmérséklet  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , oldattérfogat 12 ml,  $c_{\text{H}^+} = 10^{-2}\text{ n}$ , 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 egyensúlyára gyakorolt befolyásának ismeretével (5. ábra) elegendők arra, hogy valamely izotópkeverékben súlytalan mennyiségben jelenlévő radioaktív jód azonosítását elvégezzük. - A következőkben rendelkezésre álló kísérleti eredmények alapján megkísérlem a hordozónélküli radioaktív jód fent ismertetett viselkedésének magyarázatát megadni, s ezzel kapcsolatban mindenekelőtt azon kérdéseket szeretném tisztázni, hogy a platinafelületen milyen formában adszorbeálódik a jód, s hogy mivel magyarázható a makroszkópos mennyiségeknél nem észlelt katódos kiválás.

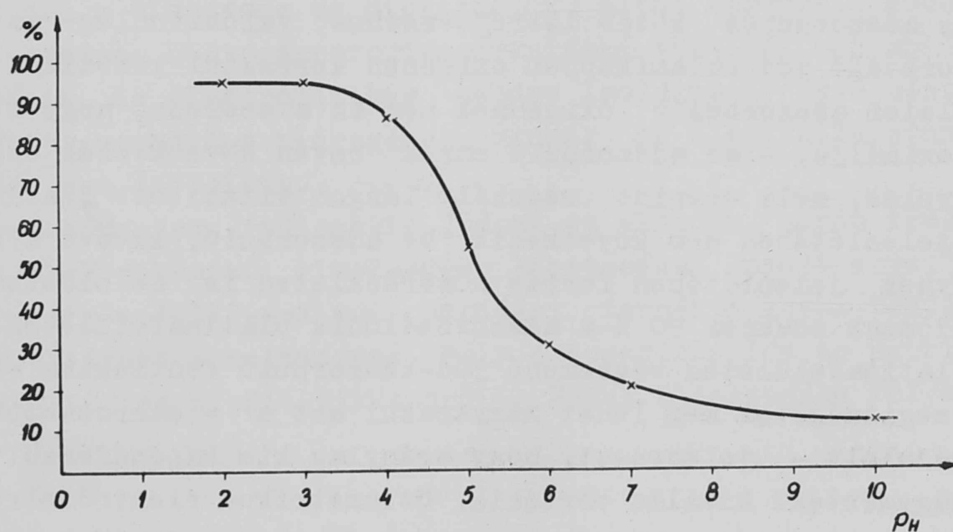
Első pillanatban legvalószínűbbnek az a feltevés látszanék, hogy az adszorpció ionos állapotban következik be. A Langmuir-Hückel-féle izotermamódszerrel meghatározott oldékonyságérték ( $3 \cdot 10^{-8}\text{ g.mol/l}$ ) azonban túl kicsiny érték ahhoz, amit a platinafelületen kialakuló  $\text{Pt-J}^-$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



4. ábra

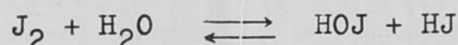
J-131 adszorpciója platinafelületen. Kísérleti feltételek: hőmérséklet  $25 \text{ C}^\circ$ , oldattérfogat 12 ml,  $c_{\text{H}^+} = 10^{-2} \text{ n}$ , platinalemez felülete  $6,28 \text{ cm}^2$ .

pedig anódos oxidációval elvégezhető. Ezek alapján föl kell tételoznünk, 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



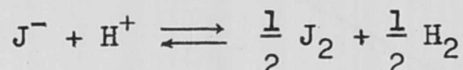
5. ábra

J-131 platinafelületen végbemenő adszorpciójának függése a pH-tól. Kísérleti feltételek: hőmérséklet  $25 \text{ C}^\circ$ , oldattérfogat 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 ellentmond a megfigyeléseknek, ezért ezt a lehetőséget is el kell vetnünk.

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

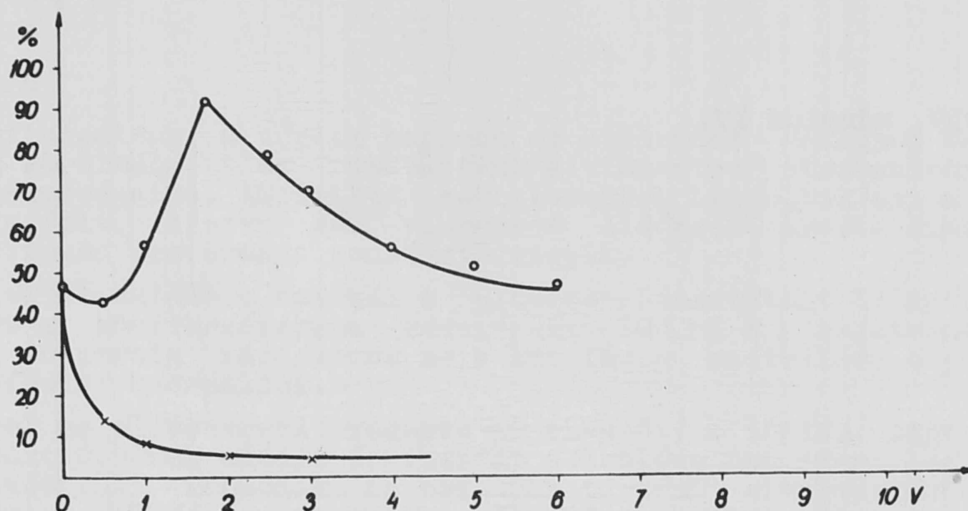


egyenlet szerint a hidrogénionkoncentráció növekedése a fenti folyamat egyensúlyát jobbra tolja el, vagyis a hidrogénionkoncentráció növelésével nő a jodid ionokkal egyensúlyban lévő elemi jód mennyisége, melynek abszolút értéke igen kicsiny ugyan, elegendő azonban ahhoz, hogy a platinafelületen adszorbeálódva ezen mennyiség mintegy "eltűnjön" 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 hányados számértéke el nem éri az előbb ismertetett oldékonyságnak megfelelő értéket.

A kísérletek során kitűnt, hogy a platinafelület minősége igen nagy befolyással van az adszorpció mértékére; akár oxidáló, akár redukáló lángon 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 eldöntött kérdés. Bizonyosnak látszik azonban az, hogy a platinafelületen adszorbeált oxigén jelenléte szükséges az adszorpció kötés létrejövéséhez, valószínűleg az elemi állapotban adszorbeáló jód valamiképpen oxigénnel keresztül kötődik a felülethez. Hogy a felületen adszorbeált oxigénnek nem az a szerepe, hogy a jodid ionokat jóddá oxidálja, s az adszorpció ennek révén következzen be, arra mutat az a megfigyelés, mely szerint redukáló lángon kiizzított platinán más oxidálószer jelenlétében nem következik be adszorpció, kivéve a hidrogénperoxidot, melynek jelenlétében forrás hőmérsékleten is az oldatban jelenlévő radioaktív jódnak 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 jódot az oldatba kerülve lehetőséget nyújt arra, hogy az előzőekben ismertetett jodid-elemtől jódot egyensúlyon keresztül a katódon kiváljon, mindaddig, míg a katód elektródpotenciáljának növekedésével az intenzív hidrogénfejlődés kiszorító hatása és a katód redukálóképességének növekedése következtében a katód aktivitása is csökkenni kezd a kapcsolófeszültség növekedésével.



6. ábra

J-131 egyidejű anódos és katódos kiválásának függése a kapcsolófeszültségtől. Kísérleti feltételek: hőmérséklet 25 °C, oldattérfogat 12 ml,  $c_{H^+} = 10^{-2}$  n, anód és katód felülete 6,28 cm<sup>2</sup>.

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

A hordozómentes radioaktív jódot az előzőekben ismertetett adszorpció és elektrokémiai viselkedése lehetőséget nyújt arra, hogy mind a J-131, mind 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.Rev. 25, 407 /1939/

Érkezett 1959. március 17.

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