

Dazu kommt noch, daß davon nur die Hälfte als Brennstoff ökonomisch verwertet werden kann. Bei einem geschätzten Preis von 35 \$ pro „pound“ (453 g) natürliches Uran würde nach den Angaben von *W. H. Zinn*, Argonne National Laboratory, die kWh 33 cents kosten. 33 cents pro kWh entsprechen auch ungefähr dem Preis, den man gegenwärtig in Boston zahlt, wenn man die Wärme für die Elektrizitäts-erzeugung aus Kohle gewinnt. Hier sind dann aber nur die Brennstoffkosten berücksichtigt, die erheblichen Kosten der Anlage selbst nicht.

Die Elektrizitätserzeugung gestaltet sich aber wesentlich wirtschaftlicher, wenn man einen regenerierenden Reaktor verwendet. Im gewöhnlichen Reaktor gehen ungefähr 1,5 von den bei der Spaltung des  $^{235}\text{U}$  entstehenden Neutronen verloren. Im regenerierenden Reaktor bemüht man sich, die nicht zur Aufrechterhaltung der Kettenreaktion dienenden Neutronen zur Herstellung von  $^{239}\text{Pu}$  aus  $^{238}\text{U}$  zu verwenden. Es wird so das spaltbare  $^{238}\text{U}$  durch das spaltbare  $^{239}\text{Pu}$  ersetzt und die Menge des spaltbaren Materials im Reaktor bleibt gleich. Auf diese Weise ist es möglich, in einem schweren Wasser-Reaktor 1 % des natürlichen Urans, das als Brennstoff dient, in Wärme zu verwandeln. Darauf wird der Preis der kWh von 33 cents auf 12 cents erniedrigt.

Mit einem Breeder-Reaktor wird die Situation scheinbar ungemein günstiger. In diesem Reaktortyp könnte man ungefähr 50 % des natürlichen Urans in Wärme verwandeln und der Preis einer kWh wäre sehr gering, nämlich 0,0024 cents. Wenn man aber andererseits auch hier die

enormen Kapitalkosten berücksichtigt und überdies die wesentlichen Kosten für die Herstellung von angereichertem  $^{235}\text{U}$  bedenkt, so ist vermutlich der Preis für die Breeder-Kilowattstunde noch wesentlich teurer, als die heutige Kohleelektrizität.

In der Tabelle 3 sind die in den Reaktortypen schätzungsweise erzielbaren Energieausbeuten zusammengestellt.

Nichtregenerierender Reaktor 20 „lb“ Uran =	91 t Kohle =
	181000 kWh
Regenerierender Reaktor ... 20 „lb“ Uran =	260 t Kohle =
	518000 kWh
Breeder Reaktor ..... 20 „lb“ Uran =	26000 t Kohle =
	51800000 kWh

Tabelle 3  
Die in den Reaktortypen schätzungsweise erzielbare Energieausbeute

In den USA sind heute bereits mehr als 20 Reaktoren in Betrieb und teilweise haben private Firmen die Möglichkeit erhalten, die Forschung auf diesem Sektor selbst weiter zu führen. Dabei werden drei Ziele verfolgt: Ausnutzung der bei der Kernspaltung entstehenden Wärme, Gewinnung von Plutonium und die Produktion radioaktiver Substanzen für Therapie und Forschung. Es zeigt sich auch heute schon, daß bei günstigen Voraussetzungen die Kosten für eine kWh bei einem Atomkraftwerk in Zukunft nicht höher liegen brauchen als bei einem üblichen Wärmekraftwerk. — Auf die Weiterentwicklung dieses Zweiges der Chemischen Industrie kann auf die Dauer niemand verzichten.

Eingeg. am 17. Dezember 1953 [A 547]

### Analytisch-technische Untersuchungen

## Schnellbestimmung des Kaliums in Kalisalzen durch Strahlungsmessung

Von Dr. KURT C. SCHEEL, Kali-Chemie A.G., Zentrallaboratorium, Hannover<sup>1)</sup>.

Es wird ein Verfahren beschrieben, mit dem es auch ungelernten Kräften möglich ist, den Kaliumgehalt von Kalisalzen durch Messung der Intensität der  $\beta$ -Strahlung des  $^{40}\text{K}$  innerhalb weniger Minuten mit großer Genauigkeit zu bestimmen. Es kann nicht nur im Laboratorium angewendet werden, sondern ermöglicht auch die Bestimmung unter Tage und ist damit den bisher üblichen Methoden beträchtlich überlegen.

Die Radioaktivität des Kaliums ist schon seit 1906 bekannt. Während man zunächst nur die Emission von  $\beta$ -Strahlen beobachtet hatte, wies *Kolhörster*<sup>2)</sup> 1928 erstmals eine zwar schwache, aber sehr durchdringende  $\gamma$ -Strahlung nach. Nach neueren Angaben<sup>3)</sup> besteht das „natürliche“ Kalium aus drei Isotopen in folgendem Mengenverhältnis:

$^{39}\text{K}$	93,260 %
$^{40}\text{K}$	0,011 %
$^{41}\text{K}$	6,729 %

Von diesen Isotopen ist nur das  $^{40}\text{K}$  radioaktiv; seine Halbwertzeit beträgt  $1,3 \cdot 10^9$  Jahre. Ungefähr 12 % davon wandeln sich durch K-Einfang in  $^{40}\text{Ar}$  um, 88 % durch  $\beta$ -Emission in  $^{40}\text{Ca}$ . Die  $\beta$ -Strahlung hat eine kontinuierliche Energieverteilung mit einem Maximum von 1,4 MeV; die

Energie der  $\gamma$ -Strahlung beträgt 1,5 MeV. Die Zerfallskonstante für die  $\beta$ -Strahlung ergibt sich zu  $\lambda_\beta = 0,48 \cdot 10^{-9} \text{ } \beta/\text{Atom } ^{40}\text{K} \cdot \text{Jahr}$ , die für die  $\gamma$ -Strahlung  $\lambda_\gamma = 0,07 \cdot 10^{-9} \text{ } \gamma/\text{Atom } ^{40}\text{K} \cdot \text{Jahr}$ . Damit ist  $\lambda = \lambda_\beta + \lambda_\gamma = 0,55 \cdot 10^{-9} \text{ } \beta + \gamma/\text{Atom } ^{40}\text{K} \cdot \text{Jahr}$ . Das Verhältnis der gesamten Strahlungsintensität des  $^{40}\text{K}$  zu der des Urans im Gleichgewicht mit seinen Zerfallsprodukten beträgt etwa  $1 : 10^8$ . Auf dieser geringen Intensität beruhen im wesentlichen die Schwierigkeiten, denen die quantitative Bestimmung des Kaliums durch Strahlungsmessung begegnet.

Während schon von *Kolhörster* Vorschläge zu einer derartigen Bestimmungsmethode in verschiedenen Patenten<sup>4)</sup> gemacht worden waren, brachte erst *W. Lutz* in den Jahren 1943/44<sup>5)</sup> praktische und überraschend exakte Ergebnisse unter Benutzung der  $\gamma$ -Strahlung. Mit der  $\beta$ -Strahlung arbeiteten etwa gleichzeitig *Barnes* und *Salley*<sup>6)</sup>. Während

<sup>1)</sup> Vorgetragen auf dem „Symposium über die Verwendung von Isotopen in der Chemie und Biochemie“ in Tübingen am 27. Oktober 1953.

<sup>2)</sup> *W. Kolhörster*, Naturwiss. 16, 28 [1928].

<sup>3)</sup> *Francis Birch*: Recent Work on Radioactivity of Potassium and some Related Geophysical Problems, Geophysical Res. 56, 107–125 [1961].

<sup>4)</sup> DRP. 536006, 575375, 579792, 634259.

<sup>5)</sup> *W. Lutz*, Beitr. angew. Geophysik 10, 273–286 [1943]; 11, 55–72 [1944].

<sup>6)</sup> *Barnes* u. *Salley*, Ind. Engng. Chem., Analys. Ed. 15, 4–7 [1943].

sie die Messung in Lösung vornahmen, wandten *Gaudin* und *Pannell*<sup>7)</sup> feste Salze zur Untersuchung an, die in einem ringförmigen Gefäß rund um das  $\beta$ -Zählrohr untergebracht wurden. Inzwischen ist noch eine ganze Reihe von Veröffentlichungen über dieses Thema erschienen<sup>8)</sup>.

Zur Messung der  $\gamma$ -Strahlung werden wegen ihrer relativ geringen Intensität und der schlechten Impulsausbeute der  $\gamma$ -Zählrohre große Salzmengen — mindestens 10 kg — benötigt. Wegen der großen Reichweite der  $\gamma$ -Strahlung im Salz — etwa 50 cm — spielt die räumliche Anordnung des Salzes, die „Geometrie“, eine Rolle, und man muß gewogene Salzmengen anwenden. Aus diesen Gründen scheidet die  $\gamma$ -Messung meist als Schnellmethode aus. Viel günstiger liegen die Verhältnisse bei der Messung der  $\beta$ -Strahlung, weil deren Reichweite im Salz nur etwa 4 mm beträgt. Man kommt daher mit kleinen Salzmengen aus und kann trotzdem eine „unendliche Schichtdicke“<sup>9)</sup> anwenden, wodurch jede Wägung für die quantitative Bestimmung wegfällt.

### Wahl des Zählrohres

Bei der Strahlungsmeßmethode handelt es sich um eine statistische Methode. Der Fehler der Messung ist umgekehrt proportional der Wurzel aus der gemessenen Teilchenzahl, d. h. die Genauigkeit der Messung ist um so größer, je mehr Teilchen gezählt werden. Nun ist die in der Zeiteinheit gemessene Teilchenzahl proportional der wirksamen Fläche des Zählrohres. Will man mit möglichst kurzer Meßdauer auskommen, so muß man daher große Zählrohrflächen anwenden.

Um das Strahlungsmeßverfahren zu einer Schnellmethode zu entwickeln, die mit den vorhandenen chemischen Verfahren konkurrieren kann, müßten erst genügend große

$\beta$ -Zählrohre geschaffen werden. Dankenswerterweise hat das Laboratorium Prof. *Berthold*, Wildbad, sich dieser Aufgabe angenommen, und wir verfügen heute über betriebssichere Aluminium- $\beta$ -Zählrohre von 200 mm Länge und 30 mm Durchmesser, die sich im praktischen Gebrauch bestens bewährt haben.

Für Messungen im Laboratorium wurde das Zählrohr in der in Bild 1 gezeigten Weise in eine kippbare Stahlkammer von 30 mm Wandstärke eingebaut. Das zu messende Salz wird dann in den Ringspalt zwischen Zählrohr und Wandung der Stahlkammer geschüttet. Nach der Messung wird die Kammer umgekippt und das Salz wieder in die Probeflasche zurückgeschüttet. Nur bei der Messung von Salzen mit sehr unterschiedlichem Gehalt muß das Zählrohr aus der Kammer herausgenommen und abgeputzt werden.

Zur Kalium-Bestimmung selbst werden einfach die durch das Kalium-Isotop im Zählrohr ausgelösten Impulse über einen bestimmten Zeitraum mit Hilfe eines an das Zählrohr angeschlossenen Meßgerätes registriert. Da das Isotopenverhältnis bei den natürlichen Kaliumsalzen, wie zahlreiche Untersuchungen ergeben haben, stets konstant ist, liefert die so gemessene Aktivität ein Maß für den Kalium-Gehalt des untersuchten Salzes.

### Fehlerquellen

Zunächst war angenommen worden, daß sich mit der Strahlungsmeßmethode eine fast beliebige Genauigkeit erreichen ließe, wenn man nur den statistischen Fehler klein genug macht, d. h. wenn man nur genügend hohe Teilchenzahlen mißt. Bei der schrittweisen Vergrößerung der Zählrohrflächen hat sich aber in der Praxis gezeigt, daß man bei der Meßgenauigkeit ziemlich rasch einen Grenzwert von etwa  $\pm 1\%$  für die Einzelmessung erreicht. Für diese Grenze sind hauptsächlich drei Faktoren maßgeblich: die Charakteristik des Zählrohres, der Einfluß der Mischkomponenten und deren Korngröße.

### Charakteristik des Zählrohres

Es erübrigt sich, näher auf die Arbeitsweise des Geiger-Zählrohres einzugehen. Es sei nur darauf hingewiesen, welchen Einfluß die Charakteristik des Zählrohres, d. h. die Steigung des Plateaus im Geiger-Bereich, auf die Meßgenauigkeit besitzt. Gewöhnlich wird die Steigung des Plateaus charakterisiert durch: %-Zunahme der Teilchenzahl bei Erhöhung der Zählrohrspannung um 100 Volt.

Unsere großen Aluminium-Zählrohre haben, wenn sie neu sind, ein recht gutes Plateau mit etwa 4 bis 6% Steigung. Nun ändert sich aber die Charakteristik des Zählrohres im Gebrauch, weil das Löschgas durch den Entladungsvorgang allmählich verbraucht und die Kathodenoberfläche verändert wird. Man kann daher für die Lebensdauer eines Zählrohres nicht mit der Steigung des Plateaus rechnen, die es bei der Lieferung hat, sondern mit einer Steigung, wie sie sich durchschnittlich im Gebrauch einstellt, z. B. von 10%. Wenn man den Arbeitspunkt der Charakteristik immer wieder ganz exakt einstellen könnte, z. B. genau 50 Volt über der Einsatzspannung, die ja sehr scharf definiert ist, so würde eine größere Steigung der Charakteristik wenig ausmachen. Doch lassen die in die Strahlungsmeßgeräte eingebauten Voltmeter bestenfalls eine Meßgenauigkeit von  $\pm 5$  Volt zu. Allein diese Tatsache bedingt dann einen Meßfehler von  $\pm 0,5\%$ .

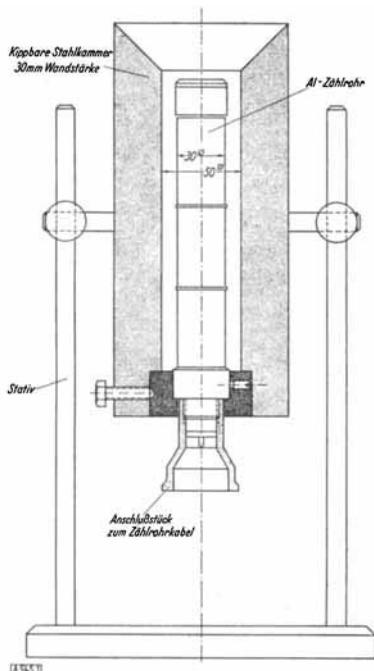


Bild 1

Zählrohr in kippbarer Stahlkammer  
für Laboratoriumsversuche

<sup>7)</sup> *Gaudin u. Pannell*, *Analyst. Chem.* 20, 1156 [1948].

<sup>8)</sup> *O. Gubeli u. K. Stammbach*: Zur quantitativen Analyse Kaliumhaltiger Salze und Lösungen auf Grund ihrer natürlichen Radioaktivität. *Helv. Chim. Acta* 34, 1245 [1951].

<sup>9)</sup> d. h. eine Schichtdicke, deren weitere Erhöhung keine Zunahme der Impulszahl mehr bringen würde.

## Einfluß der Mischkomponenten und der Korngröße

Nach der Literatur ist der  $K_2O$ -Gehalt in Salzgemischen stets proportional der Teilchenzahl. Während unsere Messungen anfangs dies zu bestätigen schienen, fanden wir bei Verbesserung der Meßgenauigkeit doch häufig merkliche Abweichungen. Insbesondere wurden bei der Untersuchung von Kalirohsalzen vielfach mehr Impulse gezählt als ihrem  $K_2O$ -Gehalt entsprach. Wir nahmen zunächst an, daß in den Rohsalzen noch eine weitere radioaktive Komponente in sehr geringer Menge enthalten wäre, und haben deshalb eine große Anzahl der verschiedensten Rohsalze aus verschiedenen Lagerstätten<sup>10)</sup> untersucht. Im Laufe dieser Messungen stellte sich dann aber heraus, daß die gefundenen Abweichungen nicht etwa auf eine noch unbekannte radioaktive Beimengung<sup>11)</sup>, sondern auf zwei verschiedene Effekte zurückzuführen waren.

In Bild 2 ist beispielsweise das Ergebnis der Eichung eines Zählrohres mit verschiedenen Gemischen von analysemreinem Kalium- und Natriumchlorid dargestellt. Es ist

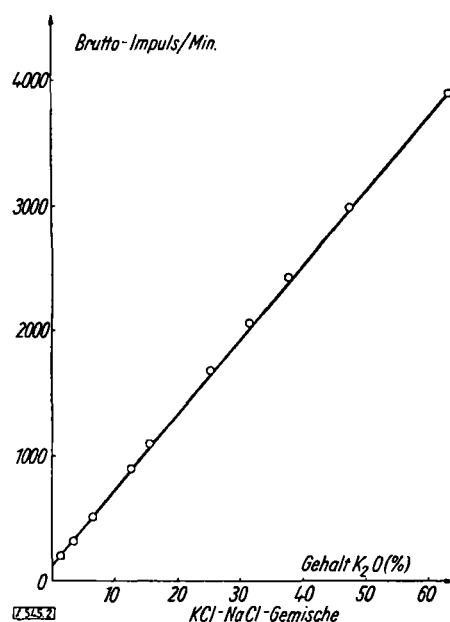


Bild 2

deutlich erkennbar, daß die Meßpunkte bei mittleren KCl-Gehalten über der Geraden liegen, welche die unmittelbare Proportionalität zwischen  $K_2O$ -Gehalt der Mischung und Teilchenzahl wiedergibt.

Die Abweichung macht bei mittlerem  $K_2O$ -Gehalt ungefähr 0,5%  $K_2O$  aus. Sie ist nicht etwa, wie man annehmen möchte, auf nicht ausreichendes Auflösungsvermögen des Strahlungsmeßgerätes zurückzuführen. Bei näherer Untersuchung ergab sich, daß es sich anscheinend um einen Effekt handelt, der auf einer selektiven Absorption der  $\beta$ -Strahlung beruht. So wurde beispielsweise bei Gemischen von KCl mit  $MgSO_4 \cdot H_2O$  (Kieserit) und mit reinem Sand keine merkbare Abweichung gefunden. Hingegen war die Erhöhung der Teilchenzahl bei Gemischen mit Natriumfluorid noch stärker als mit Natriumchlorid.

<sup>10)</sup> Für die Überlassung dieser Salze, deren Meßergebnis zu einem kleinen Teil in Tab. 3 aufgeführt ist, sei Herrn Dr. Dr. Autenrieth, dem Leiter der Kalforschungsstelle, Hannover, auch an dieser Stelle gedankt.

<sup>11)</sup> Das war keineswegs vorauszusehen, denn im Gegensatz zu den Kalsalzen maritimen Ursprungs enthalten die kalihaltigen Gesteine, wie z. B. Granit oder Phonolith, meist kleine Verunreinigungen von Thorium oder Uran, so daß eine Kalium-Bestimmung durch Messung der Radioaktivität nicht ohne weiteres möglich ist.

In Tabelle 1 sind Kaliumsalze mit verschiedenen Anionen aufgeführt. Ihr  $K_2O$ -Gehalt wurde aus den gemessenen Netto-Impulsgrößen mit Hilfe des bei der Messung von Kaliumchlorid gewonnenen Quotienten von 59,0 Imp./Min. %  $K_2O$  berechnet.

Substanz	Theoret. $K_2O$ -Gehalt %	Netto-Impulse min	$K_2O$ -Gehalt gemessen	Differenz
$K_2Cr_2O_7$	32,0	$1911 \pm 10$	$32,4 \pm 0,2$	+ 0,4
$KMnO_4$	29,8	$1793 \pm 16$	$30,4 \pm 0,3$	+ 0,6
$KNO_3$	46,6	$2740 \pm 10$	$46,4 \pm 0,2$	- 0,2
$K_2SO_4$	54,15	$3184 \pm 10$	$54,0 \pm 0,2$	- 0,2

Tabelle 1

Wie Tabelle 1 zeigt, ist die Übereinstimmung beim Chromat, Nitrat und Sulfat sehr befriedigend, jedoch ist beim Permanganat eine merklich höhere Abweichung erkennbar.

Somit muß man bei sehr genauen Kalium-Bestimmungen sehr wohl die Mischkomponenten, seien es Kationen oder Anionen, beachten. Glücklicherweise liegen die Verhältnisse in der Praxis der Kaliindustrie so, daß Abweichungen dieser Art, die ins Gewicht fallen, nur bei Sylviniten in Frage kommen. Alle übrigen Salze, seien es Fabrikate oder Rohsalze, enthalten entweder soviel Kalium oder so wenig Natrium im Verhältnis zu den übrigen Mischkomponenten, daß die Abweichungen unwesentlich sind.

Der zweite Effekt, der zu Fehlern führen kann, beruht darauf, daß auch die Korngröße einen gewissen Einfluß auf das Meßergebnis hat, und zwar wird bei grobem Salz, wie die Tabelle 2 ausweist, eine bis etwa 4% höhere Aktivität gemessen als bei feinem.

Korngröße (mm)	reines KCl			KCl + NaCl-Gemisch		
	Substanz (g)	Netto-Imp. min	%	Substanz (g)	Netto-Imp. min	%
Gegossener Hohlzylinder	343	3856	3,8	—	1949	3,2
1,2 bis 3,0	219	3870	4,2	229,1	1965	3,9
0,4 bis 1,2	237	3755	1,0	—	1907	1,0
0,4	257	3716	0,0	251,1	1889	0,0

Tabelle 2

Die Salze müssen daher stets mit annähernd der gleichen Korngröße gemessen werden. Um noch gut rieselfähiges Material zu haben, beschränkten wir uns auf eine Zerkleinerung auf 0,4 mm.

## Messung verschiedener Kali-Rohsalze und Fabrikate

Wie erwähnt, wurde eine große Anzahl von Kali-Rohsalzen und Fabrikaten gemessen. Wir benutzten das bekannte Strahlungsmeßgerät FH 44 von Frieske & Hoepfner, Erlangen, in Verbindung mit dem Integriergerät FH 444. — Bei den Messungen mit dem Zählwerk brauchten nur für Sylviniten die sich aus Bild 1 ergebenden kleinen Korrekturen des Kalium-Gehaltes vorgenommen zu werden. Die Skala des Integriergerätes wurde unmittelbar in %  $K_2O$  geeicht, wobei eine Abweichung bis zu + 2%  $K_2O$  von der Linearität bei mittleren Gehalten berücksichtigt werden mußte.

Um zu sehen, ob und inwieweit sich eine Steigerung der Meßdauer lohnt, wurde mit dem Zählwerk jeweils 5, 10 und 20 min lang gemessen. Das Integriergerät war auf die höchste Dämpfungsstufe (Einstellzeit 40) eingestellt. Bei dieser Einstellung wird der Endausschlag mit Sicherheit

Probe	Netto-Imp. min			gra- vim. % K <sub>2</sub> O	radiometrisch mit Zählwerk						Integriergerät	
	5'	10'	20'		5'	10'	20'	5'	10'	20'	1'	Diff. % K <sub>2</sub> O
<b>Rohsalze</b>												
Violetter Kainit m. Hartsalz	242	255	248	4,2	4,1	4,3	4,2	± 0,0	+ 0,2	+ 0,1	4,1	± 0,0
Empelede	267	241		4,0	4,5	4,0		+ 0,4	- 0,1		4,3	+ 0,2
Weißgraues Hartsalz	778	784	792	12,8	13,2	13,3	13,4	+ 0,3	+ 0,4	+ 0,5	14,0	+ 1,1
Heringen	787	799		13,0	13,3	13,5		+ 0,4	+ 0,6		13,7	+ 0,8
Hartsalz	772	780	782	13,1	13,1	13,2	13,3	± 0,0	+ 0,1	+ 0,2	13,6	+ 0,5
Friedrichshall	788	784			13,4	13,3		+ 0,3	+ 0,2		13,8	+ 0,7
Begleitfötz-Carnallit	668	665	663	10,8	11,3	11,3	11,2	+ 0,3	+ 0,3	+ 0,2	11,2	+ 0,2
Heringen	662	662		11,2	11,2	11,2		+ 0,2	+ 0,2		11,2	+ 0,2
Carnallit	576	580	576	9,9	9,8	9,8	9,8	- 0,1	- 0,1	- 0,1	9,7	- 0,2
Salzdettfurth	584	573			9,9	9,7		± 0,0	- 0,2		9,7	- 0,2
Blauer Sylvinit mit Kainit	2930	2931	2930	49,6	49,4	49,4	49,4	- 0,2	- 0,2	- 0,2	49,0	- 0,6
Hattorf	2932	2930			49,4	49,4		- 0,2	- 0,2		48,6	- 1,0
Orangeroter Sylvinit	1424	1431	1431	24,2	23,8	23,9	23,9	- 0,4	- 0,3	- 0,3	23,2	- 1,0
Siegmundshall	1438	1431			24,0	23,9		- 0,2	- 0,3		23,8	- 0,4
Sylvinit	1338	1326	1322	21,9	22,3	22,1	22,0	+ 0,4	+ 0,2	+ 0,1	21,6	- 0,3
Friedrichshall	1314	1318			21,9	22,0		± 0,0	+ 0,1		21,3	- 0,6
Sylvinit	3520	3544	3528	60,3	59,6	60,0	59,7	- 0,7	- 0,3	- 0,6	60,6	+ 0,3
Ronnenberg	3568	3512			60,4	59,5		+ 0,1	- 0,8		61,3	+ 1,0
Rohsalz	1496	1477	1468	24,3	25,0	24,7	24,5	+ 0,7	+ 0,4	+ 0,2	24,1	- 0,2
Spanien	1458	1459			24,4	24,4		+ 0,1	+ 0,1		24,1	- 0,2
<b>Fertigfabrikate</b>												
40er Düngesalz	2576	2564	2565	43,6	43,6	43,5	43,5	± 0,0	- 0,1	- 0,1	43,4	- 0,2
	2552	2565			43,3	43,5		- 0,3	- 0,1		42,9	- 0,7
80er Düngesalz	2944	2927	2913	49,4	49,9	49,6	49,4	+ 0,5	+ 0,2	± 0,0	49,6	+ 0,2
	2910	2899			49,3	49,2		- 0,1	- 0,2		49,3	- 0,1
Flotationssalz	3236	3221	3209	54,4	54,8	54,6	54,4	+ 0,4	+ 0,2	± 0,0	55,1	+ 0,7
	3206	3198			54,4	54,2		± 0,0	- 0,2		55,2	+ 0,8
Flotationssalz	3492	3474	3477	59,2	59,2	58,9	59,0	± 0,0	- 0,3	- 0,2	59,0	- 0,2
	3456	3481			58,5	59,0		- 0,7	- 0,2		58,0	- 1,2
Kaliumsulfat	2912	2899	2910	49,5	49,3	49,1	49,3	- 0,2	- 0,4	- 0,2	48,5	- 1,0
	2886	2922			48,9	49,5		- 0,6	± 0,0		48,5	- 1,0
<b>Rückstände</b>												
Löserückstand	78	79	83	1,9	1,3	1,3	1,4	- 0,6	- 0,6	- 0,5	1,8	- 0,1
	79	87			1,3	1,5		- 0,6	- 0,4		1,3	- 0,6
Löserückstand	79	80	77	1,4	1,3	1,4	1,3	- 0,1	± 0,0	- 0,1	1,3	- 0,1
Bergfilter	80	74	75	1,2	1,4	1,3	1,3	+ 0,2	+ 0,1	+ 0,1	1,2	± 0,0
	67	76			1,1	1,3		- 0,1	+ 0,1			

Tabelle 3

erst nach 4 min erreicht. Von der 4. min an wurde alle 10 sec abgelesen. Einen Ausschnitt aus diesen Messungen zeigt Tabelle 3.

Zur Beurteilung der Meßgenauigkeit wurden die bei den insgesamt 90 Bestimmungen dieser Meßreihe gefundenen Abweichungen von dem gravimetrischen Wert in Tabelle 4 nochmals zusammengefaßt und zwar zeigt die Tabelle

- 1.) die maximalen Abweichungen A<sub>max</sub>
- 2.) die durchschnittlichen Einzelabweichungen A<sub>Du</sub>
- 3.) die durchschnittlichen Gesamtabweichungen A<sub>Ges</sub>

	Zählwerk			Integriergerät
	5 min	10 min	20 min	
% A <sub>max</sub>	+ 0,8	+ 0,6	+ 0,5	+ 1,1
% A <sub>Du</sub>	- 0,7	- 0,8	- 0,6	- 1,2
% A <sub>Ges</sub>	± 0,23	± 0,21	± 0,18	± 0,37
	- 0,04	± 0,00	± 0,00	- 0,02

Tabelle 4

Die maximalen Abweichungen der Tabelle 4 geben kein ganz richtiges Bild von der Genauigkeit der radiometrischen Werte, weil auch die gravimetrischen Analysen mit einem nicht unerheblichen Fehler behaftet sind (man rechnet mit  $\pm 0,4\%$  K<sub>2</sub>O). Recht guten Aufschluß über die Genauigkeit der Bestimmungen geben die durchschnittlichen Einzelabweichungen. Hier heben sich die Fehler der gravimetrischen Werte weitgehend auf. Die durchschnittlichen

Gesamtabweichungen zeigen, wie genau — insgesamt gesehen — die radiometrischen Werte mit den gravimetrischen übereinstimmen.

#### Anwendung im Fabrikbetrieb und im Schacht

Die mit dem Zählwerk ausgeführten 5-Minuten-Messungen reichen für die meisten betrieblichen Zwecke durchaus aus. Durch geeignete Organisation und zweckmäßige Aufstellung des Gerätes kann man mit einer Durchschnittszeit von etwa 6 min für jede Bestimmung rechnen. Hervorzuheben ist die nicht zu übertreffende Einfachheit, die es ermöglicht, ungelernte Kräfte damit zu befassen. Dadurch ist die radiometrische Methode den bisher im Kalibetrieb üblichen rein chemischen Methoden zweifellos beträchtlich überlegen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn man einen Vergleich zieht mit der flammenphotometrischen Methode, die jetzt zunehmenden Eingang in die Kali-Labore findet. Bei sorgfältiger Arbeitsweise liefert diese Methode etwa die gleiche Meßgenauigkeit. Während die eigentliche Messung mit dem Flammenphotometer nur Sekunden dauert, wird hier durch das Abwiegen und Auflösen der Probe mehr Zeit verbraucht, so daß bei Einzelanalysen das Strahlungsmeßgerät schneller arbeitet; bei Serienanalysen dürfen beide Methoden annähernd die gleiche Zeit beanspruchen. Ein Vorzug des Flammenphotometers gegenüber dem Strahlungsmeßgerät liegt allerdings darin, daß man damit außer Kalium noch eine ganze Reihe anderer Elemente bestimmen kann.

Wenn man also im Zweifel sein kann, welchem Verfahren man zur Untersuchung von Proben im Laboratorium den

Vorzug geben soll, so sind der radiometrischen Methode doch Gebiete vorbehalten, auf denen sie durch kein anderes Verfahren ersetzt werden kann.

Weil man das Strahlungsmeßgerät aus Batterien betreiben kann, ist es nicht ortsgebunden, wie das Flammenphotometer, und man kann daher Messungen an jeder beliebigen Stelle vornehmen, z. B. gleich dort, wo die Probe



Bild 3

anfällt. So bietet sich diese Methode als das ideale Verfahren für die Betriebskontrolle im Schacht unter Tage an. Da es bisher in Deutschland u. W. noch kein dafür geeignetes Gerät gab, wurde ein derartiges Gerät in Verbindung mit der Zentralwerkstatt Göttingen entwickelt.

Der erste — in Bild 3 wiedergegebene — Apparat wird z. Zt. erprobt.

Das Gerät besteht aus zwei an Lederriemen über der Schulter zu tragenden Teilen: Einem Kästchen (4,8 kg), in welchem die verschiedenen Spannungen für Verstärker und Zählrohr erzeugt werden, und dem als Handsonde ausgebildeten Verstärkerteil (2,1 kg). In Bild 3 ist der Verstärker zum Hinstellen auf den Tisch auf einen kegelförmigen Fuß geschoben. Das Zählrohr befindet sich rechts in dem in dieser Stellung nach oben geklappten Messingrohr.

Angezeigt wird integrierend durch das oben eben noch sichtbare Meßinstrument. Zur Messung wird das Salz, z. B. die Bohrprobe, in das Messingrohr hineingeschüttet und dann der maximale Ausschlag des Instrumentes abgewartet, was etwa 30 sec dauert. Dann wird das Rohr durch einfaches Herunterklappen wieder entleert. Die Genauigkeit ist natürlich wesentlich geringer als beim Laborgerät, jedoch für die Zwecke unter Tage ausreichend.

Für orientierende Messungen der Raumstrahlung kann man das Messingrohr abziehen, so daß das Zählrohr offenliegt. Man kann es um 90° oder 180° herunterklappen und so auch in ein Bohrloch einführen. Zu beachten ist, daß auf diese Weise die  $\gamma$ -Strahlung teilweise mitgemessen wird und die Anzeige dadurch etwas überhöht ist.

Schließlich soll noch auf ein weites Anwendungsgebiet hingewiesen werden, das sich der Strahlungsmeßmethode in der Kali-Industrie darbietet: Die automatische Kontrolle im Fabrikbetrieb. Grundsätzlich ist diese Aufgabe heute schon lösbar. Die vorhandenen, mehr für Laboratoriumszwecke entwickelten Meßgeräte, sind zwar vorläufig noch den rauen Anforderungen des Fabrikbetriebes (Feuchtigkeit, Salzstaub) nicht gewachsen, es ist aber mehr eine Frage des Bedarfes als der Technik, daß auch hier eine praktische Lösung gefunden wird.

Eingeg. am 26. Januar 1954 [A 545]

## Versammlungsberichte

### Symposium über die Verwendung von Isotopen in der Chemie und Biochemie

Tübingen, vom 27. - 29. Oktober 1953

Die Tagung<sup>1)</sup> fand im Chemischen Institut der Universität Tübingen statt. Mit ihr war eine Ausstellung einschlägiger Meß- und Arbeitsgeräte verbunden.

**H. SELIGMAN**, Isotope-Division, Atomic Energy Research Establishment, Harwell: *Die Gewinnung von radioaktiven Isotopen in der Pile.* (Vgl. dieses Heft der Ztschr. Seite 95).

am 27. Oktober 1953

**W. HERR**, MPI für Chemie, Mainz: *Chemische Reaktionen der durch Kernprozesse entstandenen radioaktiven Atome.*

Durch Kernprozesse neu entstandene radioaktive Atomkerne besitzen z.Tl. recht hohe kinetische Energien, die sie zur Lösung von chemischen Bindungen oder auch zu deren Wiederverknüpfung befähigen. Am neutronenaktivierten Äthylbromid läßt sich zeigen, daß es nur dann gelingt die Radio-Bromatome vollständig von Äthylbromid zu trennen, wenn dieses in der Gasphase bestrahlt wird. Dagegen hält ein unter normalen Bedingungen aktiviertes Äthylbromid etwa 50 % der Radio-Bromatome zurück. Vorherige Zugabe von freiem Halogen und von organischen Basen, wie Anilin, erhöht die Ausbeuten. In gleicher Richtung wirkt sich auch eine Verdünnung mit aus leichten Bausteinen bestehenden Molekülen aus. Hier werden die „heissen“ Rückstoßatome so weit „gekühlt“, daß ihre restliche kinetische Energie nicht mehr ausreicht, eine Wiederverknüpfung herbeizuführen. Am von *Libby* und Mitarbeitern untersuchten Propylbromid werden die beobachteten Substitutionsreaktionen bezüglich ihres Charakters als „hot“ bzw. epithermische Reaktion gedeutet. Auch in anorganischen Systemen können Veränderungen nach (n,  $\gamma$ )-Kernreaktionen beobachtet werden. Es zeigen sich besonders die Komplexverbindungen der Elemente der 7. Nebengruppe als ge-

eignet, die Reaktionen der vom Rückstoß getroffenen Atome zu studieren. Man muß die Bildung von Ionenradikalen annehmen. Die charakteristischen Rückreaktionskurven der von schnellen und von langsamem Neutronen erzeugten Ionen-Radikale werden verglichen. Weiterhin werden auch die chemischen Folgeerscheinungen, die an einem hoch angeregten Atomkern nach der Konversion eines  $\gamma$ -Quants, dem sog. Kernisomerenübergang, beobachtbar sind, am  $^{90}\text{Br}^m$  und  $^{188}\text{Re}^m$  behandelt.

Das Studium der Chemie der „heissen“ Atome hat bereits zwei wertvolle Ergebnisse gebracht. Einmal die Gewinnung von radioaktiven Präparaten hoher spez. Aktivität nach dem sog. Szilard-Chalmers-Verfahren. Als Beispiel wird die kürzlich gelungene Isolierung eines  $^{187}\text{W}$  aus einer Pile-neutronenbestrahlten Zn-W-Verbindung aufgezeigt. Zum andern ist auf solchem Wege eine einfache Synthese von markierten Verbindungen möglich.

**O. HAXEL**, Physikalisches Institut der Universität Heidelberg: *Altersbestimmungen nach der  $^{14}\text{C}$ -Methode.*

Die Libbysche Methode der Altersbestimmung beruht auf der Bestimmung des  $^{14}\text{C}$ -Gehaltes organischer Substanzen. Die Höhenstrahlung produziert laufend geringe Mengen des radioaktiven Kohlenstoffisotopes  $^{14}\text{C}$ . Die Konzentration des  $^{14}\text{CO}_2$  im Kohlendioxyd der Atmosphäre beträgt zwar nur  $10^{-12}$ , ist aber hoch genug, um mit empfindlichen Zählrohranordnungen ausgemessen werden zu können. Da der gesamte Kohlenstoff der Pflanzen aus der Atmosphäre stammt, findet sich in der Pflanze, solange sie lebt, dieselbe  $^{14}\text{C}$ -Konzentration wie dort. Mit dem Absterben der Pflanze, also dem Ausscheiden aus dem Assimilationsprozeß, fällt jedoch der  $^{14}\text{C}$ -Gehalt entsprechend der Halbwertszeit von  $^{14}\text{C}$ , das sind  $5568 \pm 30$  Jahre, ab. *Libby* hat gezeigt, daß das aus den Aktivitätsmessungen ermittelte Alter mit dem wahren Alter gut datierter Proben innerhalb der Versuchsfehler, die im Mittel einige 100 Jahre betragen, sehr gut übereinstimmt. Wichtige

<sup>1)</sup> Vgl. Nachr. aus Chem. u. Technik 7, 198 [1953].