

terschiede zwischen den theoretischen Radialverteilungsfunktionen untereinander (Kurven D und E sind im zehnfachen Maßstab der übrigen Kurven gezeichnet) in jedem Falle bedeutend kleiner sind als die Unterschiede zwischen den theoretischen und der experimentellen Radialverteilungsfunktion (Kurve C zeigt die Differenzen für den Fall frei rotierender Carbonylgruppen), ist eine Aussage über eine fixierte oder frei rotierende Eisentricarbonylgruppe nicht möglich. NMR-Messungen in Lösungen⁵ sprechen für eine (im Rahmen der Zeitskala der Kernresonanzspektroskopie) freie Rotation der Carbonylgruppen, da alle vier Kohlenstoffatome des Cyclobutadienringes hinsichtlich ihrer Elektronen-

umgebung identisch erscheinen. Folgende Überlegung unterstützt dieses Ergebnis: Nimmt man an, daß sich die Carbonylgruppen in einem vom Cyclobutadienring erzeugten vierzähligen sinusförmigen Potential bewegen, so ergibt sich für keinen bestimmten Winkel τ ein Minimum der potentiellen Energie. Dieses Ergebnis ist eine Folge der Kombination der vierzähligen Symmetrie des Cyclobutadienringes mit der dreizähligen Symmetrie der Eisentricarbonylgruppe.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die die Elektronenbeugungsanlage als Leihgabe Prof. W. ZEIL zur Verfügung stellte, und Herrn Prof. W. ZEIL für Unterstützung der Arbeit und anregende Diskussionen.

Bestimmung der Halbwertszeit von ²¹⁰Pb

A. HÖHNDORF*

Bundesanstalt für Bodenforschung, Hannover

(Z. Naturforsch. 24 a, 612—615 [1969]; eingegangen am 11. Januar 1969)

The half-life of ²¹⁰Pb has been calculated from measurements of the specific activity and the ²¹⁰Pb-concentration of a ²¹⁰Pb-solution. The specific ²¹⁰Pb-activity was determined by measuring the daughter product ²¹⁰Po using an α -spectrometric isotope dilution method with ²⁰⁸Po as tracer. The ²¹⁰Pb-concentration was measured by mass-spectrometric isotope dilution analysis. A half-life of 22.26 ± 0.22 ($= 2 \sigma$) years has been obtained.

Die Versuche, die Halbwertszeit von ²¹⁰Pb zu bestimmen, gehen bis fast in die Zeit der Entdeckung der Radioaktivität zurück, doch zeigt die Übersicht in Tab. 1, daß auch die in den letzten Jahren veröffentlichten Messungen die in ihrer Kenntnis bestehende beträchtliche Unsicherheit nicht wesentlich vermindern konnten. Einige Fehlerangaben sind zu optimistisch und scheinen nicht die wahre Unsicherheit der publizierten Halbwertszeit zu charakterisieren.

Die Ursache für die Diskrepanz der veröffentlichten Meßwerte ist wohl in den Schwierigkeiten zu suchen, die sich der von den meisten Autoren als

<i>T</i> (in Jahren)	Jahr und Autor der Veröffentlichung
16,5 ± 0,5	1910 G. N. ANTONOFF ¹
22,5 ± 0,4	1919 E. ALBRECHT ²
19,5	1929 M. CURIE, I. CURIE ³
23	1929 I. CURIE ⁴
22	1931 Intern. Radium Standard Commis. ⁵
25,4 ± 1,5	1950 F. WAGNER ⁶
19,4 ± 0,35	1955 J. TOBAILEM ⁷
22,4 ± 0,4	1957 W. F. MERRIT u. a. ⁸
20,4 ± 0,3	1959 G. HARBOTTLE ⁹
23,3 ± 0,5	1959 B. D. PATE u. a. ¹⁰
21,4 ± 0,5	1960 W. R. ECKELMANN u. a. ¹¹
22,85 ± 0,7	1963 L. IMRE u. a. ¹²
21,96 ± 0,51	1964 H. RAMTHUN ¹³
22,26 ± 0,22	1968 diese Arbeit

Tab. 1. Veröffentlichte Halbwertszeiten von ²¹⁰Pb.

* Gekürzte Dissertation, Freie Universität Berlin 1968 (D188).
¹ G. N. ANTONOFF, Phil. Mag. **19**, 825 [1910].
² E. ALBRECHT, Mitt. Radium Inst. 123, Wien, Ber. IIa, **28**, 925 [1919].
³ M. CURIE u. I. CURIE, J. Phys. Radium **10**, 385 [1929].
⁴ I. CURIE, J. Phys. Radium **10**, 388 [1929].
⁵ International Radium-Standard Commission Report Rev. Mod. Phys. **3**, 427 [1931].
⁶ F., WAGNER, ANL-4490, 5 [1950].
⁷ J. TOBAILEM, J. Phys. Radium **16**, 235 [1955].

⁸ W. F. MERRIT, P. J. CAMPION u. R. C. HAWKINGS, Canad. J. Phys. **35**, 16 [1957].
⁹ G. HARBOTTLE, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 6 [1959].
¹⁰ B. D. PATE, C. C. SANTRY u. L. YAFFE, Canad. J. Chem. **37**, 1000 [1959].
¹¹ W. R. ECKELMANN, W. S. BROECKER u. J. L. KULP, Phys. Rev. **118**, 698 [1960].
¹² L. IMRE, G. FABRI u. J. DEZCI, Ung. Acad. Wiss. Ber. Abt. Chem. Wiss., Debrecen **19**, 1 [1963].
¹³ H. RAMTHUN, Z. Naturforsch. **19 a**, 1064 [1964].



Meßmethode benutzten direkten Beobachtung der Abnahme der Aktivität von ^{210}Pb -Präparaten entgegenstellten, da sie eine über Jahre stabile Zähl-anordnung erfordern und die relative Abnahme der Aktivität während der Meßzeit sehr gering ist.

In dieser Arbeit wurde die Halbwertszeit von ^{210}Pb durch unabhängige Messungen der spezifischen Zerfallsrate und der ^{210}Pb -Konzentration einer RaD-Lösung bestimmt. Mit dieser Methode konnten die bisher aufgetretenen Schwierigkeiten überwunden werden, und es war eine zuverlässige Fehlerabschätzung möglich.

1. Messung der spezifischen Aktivität

Als Stammlösung (RaD-II 0) diente eine trägerfreie Lösung von ^{210}Pb in 2,5 N-HNO₃ mit einer spezifischen Aktivität von ca. 0,4 mc/g. Das ^{210}Pb war (nach Angabe der Lieferfirma) im Februar 1960 aus Altradium ohne Bleizusatz abgeschieden worden, so daß in der Stammlösung radioaktives Gleichgewicht angenommen werden konnte.

Die spezifische Zerfallsrate der Stammlösung wurde durch Messung der mit dem ^{210}Pb im Gleichgewicht stehenden ^{210}Po -Aktivität bestimmt. Als Meßmethode diente eine α -spektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse mit ^{208}Po als Tracer. Die α -Energien des ^{208}Po ($E_\alpha = 5,11$ MeV) und des ^{210}Po ($E_\alpha = 5,30$ MeV) liegen genügend weit auseinander, so daß sie mit einem Halbleitersperrschichtzähler deutlich voneinander getrennt nachgewiesen werden können (Abb. 1).

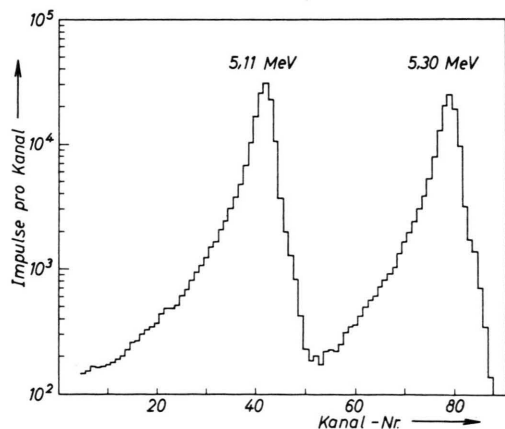


Abb. 1. α -Spektrum von ^{208}Po und ^{210}Po .

Bei dieser Methode besteht der meßtechnische Vorteil darin, daß nach Zugabe einer bekannten Menge des Isotops ^{208}Po zu der ^{210}Pb -Lösung der Grad der Ausbeute bei der Abtrennung des Poloniums aus der ^{210}Pb -Lösung und die Zählausbeute nicht bekannt sein müssen, da nur das Verhältnis der Poloniumisotope zu messen ist. Die absolute Zerfallsrate muß nur für die ^{208}Po -Tracerlösung bestimmt werden, was sich meßtechnisch sehr genau durchführen läßt, da ^{208}Po ein reiner α -Strahler ist. (Nur $3 \cdot 10^{-3}\%$ der Zerfälle verlaufen durch K-Einfang zum ^{208}Bi).

Die Absolutbestimmung der Aktivität der ^{208}Po -Lösung erfolgte durch interne Zählung in flüssigem Szintillator. Für den α -Nachweis ergeben sich hierbei hervorragende Zählbedingungen, da durch die homogene Verteilung der aktiven Substanz im Szintillator Verluste durch Selbstabsorption ausgeschlossen sind. Der α -peak ist durch ein breites Tal mit niedriger Zählrate von den Rauschimpulsen getrennt, so daß die integrale Zählrate sehr genau ermittelt werden kann. Die Nachweiswahrscheinlichkeit für α -Strahlung beträgt 100%, wie SELIGER¹⁴ und IHLE et al.¹⁵ durch Vergleichsmessungen mit einem 4π -Gasproportionalzähler gezeigt haben.

Die Reproduzierbarkeit der Aktivitätsmessungen, die mehrfach in Abständen von einigen Monaten wiederholt wurden, lag in den Grenzen der statistischen Fehlerbreite, so daß die Genauigkeit der Aktivitätszeichnung für die ^{208}Po -Lösung durch den statistischen 1σ -Fehler von etwa $\pm 30/100$ gegeben war.

Besonders sorgfältig wurde die α -spektrometrische Messung des Aktivitätsverhältnisses der Poloniumisotope mit dem Halbleitersperrschichtzähler untersucht. Zur genauen Auswertung der α -Spektren war es notwendig, den Anteil der ^{210}Po -Linie unter der ^{208}Po -Linie zu berücksichtigen. Diese Korrektur wurde empirisch aus der Form der ^{210}Po -Linie abgeleitet und betrug für ein Aktivitätsverhältnis 1 zwischen 1% und 4%. Anhand von 10 angesetzten Mischungen der beiden Poloniumisotope mit bekanntem Mischungsverhältnis wurden Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Aktivitätsverhältnismessung geprüft. Die Reproduzierbarkeit lag stets innerhalb der aus der Zählstatistik erwarteten.

¹⁴ H. H. SELIGER, Intern. J. Appl. Radiation Isotopes 8, 29 [1960].

¹⁵ H. R. IHLE, M. KARAYANNIS u. A. P. MURRENHOF, IAEA Symposium on Radioisotope Sample Measurement Techniques in Medicine and Biology, Wien, 24. – 28. Mai 1958.

ten Grenzen, und es ergab sich im Rahmen der statistischen Fehler von $\pm 20/00$ Übereinstimmung des gemessenen mit dem vorgegebenen Aktivitätsverhältnis.

Die Herstellung der α -Präparate erfolgte nach der Methode von ERBACHER und PHILLIP¹⁶ durch spontane Abscheidung des Poloniums auf Silber. Hierdurch ist eine sehr saubere Abtrennung des Poloniums aus der ^{210}Pb -Lösung möglich, und die Silberbleche können direkt als Zählpräparate verwendet werden.

Da nur die Abscheidung aus salzsaurer Lösungen zu brauchbaren Präparaten führte, mußten aus der salpetersauren Stammlösung salzsaure Meßlösungen hergestellt werden. Die ^{210}Pb -Ausbeute bei dieser chemischen Umwandlung wurde durch Aktivitätsvergleich anhand der 46 keV- γ -Strahlung des ^{210}Pb und der 1,17 MeV- β -Strahlung des ^{210}Bi bestimmt. Da jedoch nicht bekannt war, inwieweit durch die chemische Umwandlung der ^{210}Pb -Lösung das radioaktive Gleichgewicht zwischen ^{210}Pb und ^{210}Po gestört worden war, wurden in genügend großen zeitlichen Intervallen die Poloniumbestimmungen wiederholt. Der Beobachtungszeitraum erstreckte sich über etwa 3 Halbwertszeiten des ^{210}Po vom Zeitpunkt der chemischen Umwandlung an gerechnet und erlaubte damit eine hinreichend genaue Extrapolation auf den Gleichgewichtswert der ^{210}Po -Aktivität.

Die ^{210}Po -Aktivität $A_F(t)$ einer ^{210}Pb -Lösung wird in hinreichend guter Näherung durch die Beziehung

$$A_F(t) = \left[A_F(0) - \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(0) \right] e^{-\lambda_F t} + \frac{\lambda_F}{\lambda_F - \lambda_D} A_D(0) e^{-\lambda_D t}$$

beschrieben, wobei $A_D(0)$ die ^{210}Pb -Aktivität zum Zeitpunkt $t = 0$ und λ_F und λ_D die Zerfallskonstanten des ^{210}Po und des ^{210}Pb bedeuten. Multipliziert man diese Gleichung mit $e^{+\lambda_D t}$ und trägt die Größe $A_F(t) e^{\lambda_D t}$ über $e^{-(\lambda_F - \lambda_D)t}$ auf, so erhält man eine Gerade, deren Schnittpunkt mit der Ordinatenachse die Gleichgewichtsaktivität des ^{210}Po $(\lambda_F / \lambda_F - \lambda_D) \cdot A_D(0)$ zum Zeitpunkt $t = 0$ ergibt (Abb. 2). Als Anfangspunkt der Zeitskala gilt hier der Zeitpunkt der chemischen Umwandlung der ^{210}Pb -Lösungen (15. 9. 1966).

¹⁶ O. ERBACHER u. K. PHILLIP, Z. Phys. **51**, 309 [1928].

Die in Abb. 2 dargestellten Meßpunkte sind zum Teil gewogene Mittelwerte von mehreren Präparaten, die zeitlich so dicht hintereinander gemessen worden sind, daß sie in der graphischen Darstellung zu einem Punkt zusammengefaßt werden konnten. Aus der Darstellung ist zu erkennen, daß in der

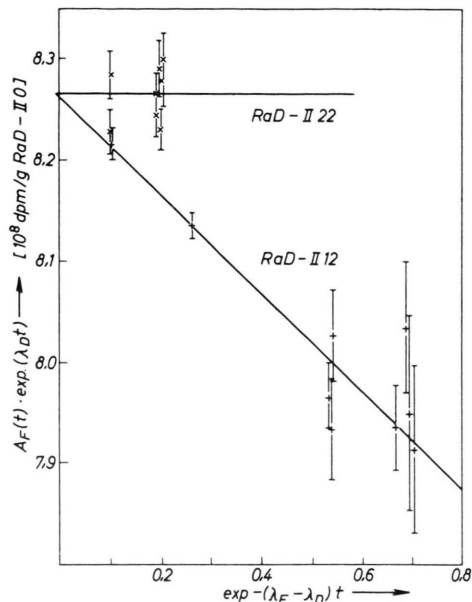


Abb. 2. Einstellung des RaF-Gleichgewichtes.

Meßlösung RaD-II 22 das Gleichgewicht nicht gestört worden ist, während bei der Lösung RaD-II 12 etwa 6% des Poloniums bei chemischen Umwandlungen verloren gegangen sind. Aus dem Mittelwert der auf die Gleichgewichtsaktivität extrapolierten Meßwerte folgt für die auf den 24. 1. 1968 umgerechnete spezifische ^{210}Pb -Aktivität der Stammlösung:

$$A_D = (7,782 \cdot 10^8 \pm 0,35\%) \frac{\text{dpm } ^{210}\text{Pb}}{\text{g RaD-II 0}}.$$

Der angegebene Fehler ist die Standardabweichung σ , in der alle Fehler der Bestimmungsgrößen berücksichtigt worden sind.

2. Messung der ^{210}Pb -Konzentration

Die ^{210}Pb -Konzentration der Stammlösung RaD-II 0 erfolgte massenspektrometrisch durch Isotopenverdünnungsanalyse¹⁷. Als Tracer diente eine

¹⁷ An dieser Stelle sei Herrn Dipl.-Phys. H. LENZ für seine Hilfe bei der Durchführung der massenspektrometrischen Messungen gedankt.

Lösung von gewöhnlichem Blei, die durch Auflösung einer definierten Menge reinen metallischen Bleis hergestellt worden war.

Das verwendete Massenspektrometer (ATLAS CH 3) besaß eine Zweifaden-Feststoffionenquelle mit thermischer Ionisierung. Das Verdampferband war für die Bleimessungen durch ein Graphitröhrchen ersetzt worden, in dem die Probe eingedampft wurde.

Als Detektor diente ein 14-stufiger SEV, mit dem die Messung von Ionenströmen bis zu 10^{-17} A möglich ist. Zur empirischen Ermittlung der Massendiskriminierung des SEV wurden die Standardbleilösungen außerdem mit einem normalen Ionenaufnehmer gemessen.

Zur Konzentrierung der Probe wurde vor dem Auftragen das Blei als Sulfid gefällt und mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure wieder aufgenommen.

Unabhängig voneinander wurden 3 Standardlösungen aus gewöhnlichem Blei hergestellt und jede dieser Lösungen mit einer in ^{204}Pb angereicherten Bleilösung verglichen. Diese Messungen dienten zur Kontrolle der aus der Metalleinwaage berechneten Konzentration der Standardlösungen und zur Abschätzung einer möglichen Massendiskriminierung des Massenspektrometers selbst. Aus der Übereinstimmung der angesetzten Konzentrationen mit den durch die Verdünnungsanalysen erhaltenen Werten im Rahmen der Fehlerbreite von $\pm 0,5\%$ folgt, daß der mögliche systematische Fehler der ^{210}Pb -Konzentration durch eine Massendiskriminierung des Massenspektrometers $< 0,5\%$ ist, und damit höchstens die Größe des Meßfehlers erreicht. (Direkte Messungen der Massendiskriminierung an $^{36}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ -Mischungen durch NIER¹⁸ würden auf den vorliegenden Fall umgerechnet einen systematischen Fehler von nur 0,08% ergeben.)

Zur Berechnung der ^{210}Pb -Konzentration K_D der Stammlösung RaD-II 0 wurden die Isotopenverhältnisse $^{210}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ und $^{210}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ herangezogen. In Tab. 2 sind die Ergebnisse der 3 Verdünnungsanalysen zusammengestellt.

Die Isotopenverhältnisse wurden jeweils aus 20 bis 30 Einzelmessungen gemittelt und mit dem mittleren Fehler der Einzelmessung versehen. In den angegebenen Fehlern der Konzentrationswerte sind die Unsicherheiten von sämtlichen in die Berechnung eingehenden Größen berücksichtigt.

	K_D aus $^{210}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ und $^{210}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ [$\mu\text{Mol } ^{210}\text{Pb/g RaD-II 0}$]	
1. Verd. Anal. (23. 1. 1968)	$0,02184 \pm 0,64\%$	$0,02179 \pm 0,79\%$
2. Verd. Anal. (24. 1. 1968)	$0,02162 \pm 0,92\%$	$0,02170 \pm 0,93\%$
3. Verd. Anal. (25. 1. 1968)	$0,02207 \pm 1,23\%$	$0,02204 \pm 0,97\%$
Mittelwert	$0,02182 \pm 0,35\%$	

Tab. 2 Ergebnisse der Isotopenverdünnungsanalysen.

3. Halbwertszeit von ^{210}Pb

Aus der bekannten Beziehung für die Halbwertszeit eines radioaktiven Nuklids

$$T = (K/A) \ln 2,$$

wobei K die Konzentration und A die spezifische Zerfallsrate bezeichnen, folgt mit den experimentell für die Lösung RaD-II 0 ermittelten Werten:

$$\begin{aligned} K_D (24. 1. 1968) &= (0,02182 \pm 0,35\%) \mu\text{Mol } ^{210}\text{Pb/g RaD-II 0} \\ A_D (24. 1. 1968) &= (7,782 \cdot 10^8 \pm 0,35\%) \text{ dpm } ^{210}\text{Pb/g RaD-II 0} \end{aligned}$$

$$T = 22,26 \text{ a}$$

mit einer Standardabweichung

$$\sigma_T = \pm 0,11 \text{ a}.$$

Herr Dr. I. WENDT regte diese Arbeit an; ihm und Herrn Prof. Dr. K. H. LINDENBERGER danke ich für ihr förderndes Interesse. Fräulein DENEKE danke ich für ihre Unterstützung bei den experimentellen Arbeiten.

¹⁸ A. O. NIER, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].