⁵⁵Cr, ein neues Chrom-Isotop mit T = 3,52 min Halbwertszeit

Von A. FLAMMERSFELD und W. HERR

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. **7a**, 649–651 [1952]; eingegangen am 19. Juli 1952)

⁵⁵Cr wurde durch die Prozesse Cr (n, γ) und ⁵⁵Mn (n, p) dargestellt. Es hat die Halbwertszeit $T = 3,52 \pm 0,03$ min, und sendet β-Strahlen mit der Maximalenergie $E_\beta = 2,85$ MeV aus, γ-Strahlen sind nicht vorhanden.

Nach ⁵⁵Cr ist in neuerer Zeit vergeblich gesucht worden, wobei ältere Angaben über dieses Isotop nicht bestätigt werden konnten. Pool, Cork und Thornton¹ fanden bei Bestrahlung von Chrom mit Neutronen eine starke Aktivität von $T = 1,7$ h die mit β-Zerfall verbunden war. Dickson, Mc Daniel und Konopinski² fanden bei ähnlichen Versuchen eine Halbwertszeit von $T = 2,27$ h, die sich chemisch als Chrom erwies, und die sie ⁵⁵Cr zuordneten. Amaki, Jumori und Sugimoto³ gaben $T = 1,6$ h für eine aus Cr (d, p) und $T = 1,7$ h für dieselbe aus Cr (n, γ) erhaltene Aktivität, die sie ebenfalls ⁵⁵Cr zuordneten. Seren, Friedlander und Turkel⁴ fanden mit Pile-Neutronen $T = 1,3$ h und ermittelten den Wirkungsquerschnitt für den (n, γ)-Prozeß.

Daß bei den genannten Versuchen zumindest die Zuordnung nicht zutreffend war, zeigten Nelson und Pool⁵ durch Bestrahlung von angereichertem ⁵⁴Cr und ⁵⁸Fe. Weder der Prozeß ⁵⁴Cr (d, p) noch der Prozeß ⁵⁸Fe (n, α) lieferten nachweisbare Quantitäten der fraglichen Cr-Aktivitäten von 1 bis 2 h. Ferner ergaben Versuche von Miller⁶ und Jordan, Scherrer und Zünti⁷, daß der Prozeß ⁵⁵Mn (n, p) nicht die geringsten Spuren der gesuchten Halbwertszeit liefert. Somit war erwiesen, daß die eingangs zitierten Versuche kein ⁵⁵Cr ergeben hatten.

Im folgenden wird nachgewiesen, daß ⁵⁵Cr durch die vorauszusehenden Kernprozesse mit Leichtigkeit herstellbar ist und nur auf Grund der Tatsache, daß seine Halbwertszeit und seine β-Energie sehr nahe mit den entsprechenden Werten des ⁵²V zusammenfallen, bisher offenbar der Beobachtung entgangen ist.

¹ M. L. Pool, J. M. Cork u. R. L. Thornton, *Physic. Rev.* **52**, 239 [1937].

² G. Dickson, P. W. Mc Daniel u. E. J. Konopinski, *Physic. Rev.* **57**, 351 [1937].

³ T. Amaki, T. Jumori u. A. Sugimoto, *Physic. Rev.* **57**, 751 [1940].

⁴ L. Seren, H. N. Friedlander u. S. H. Turkel, *Physic. Rev.* **72**, 888 [1947].

1. ⁵⁴Cr (n, γ) ⁵⁵Cr

Bei der Bestrahlung von besonders reinem Chromoxyd⁸ mit verlangsamen Be + D-Neutronen tritt eine Halbwertszeit von $T = 3,52 \pm 0,03$ min mit energiereicher β-Strahlung auf, so daß zur Messung gewöhnliche 100 μ-Zählrohre ausreichen. Es lag nahe, die gemessene Aktivität auf ein durch unvermeidbare schnelle Neutronen aus dem Hauptisotop des Chroms nach ⁵²Cr (n, p) gebildetes ⁵²V ($T = 3,77$ min) zurückzuführen, um so mehr als Absorptionsversuche nahezu die gleiche β-Energie wie beim ⁵²V ergaben. Bestrahlungen mit und ohne Cadmium zeigten aber, daß die Aktivität aus dem Chrom hauptsächlich mit thermischen Neutronen entsteht, also ein (n, γ)-Prozeß vorliegen muß. Eine minimale Vanadium-Verunreinigung hätte dies auch vortäuschen können, so daß der chemische Nachweis des entstandenen Chroms notwendig war. Zu diesem Zwecke wurden 0,3 g Cr (OH)₃ einige Minuten mit verlangsamen Be + D-Neutronen bestrahlt, in konz. HCl gelöst und 5 mg inaktives Vanadium zugegeben. Nach Aufkochen mit H₂O₂ wurde zu der mit Wasser verdünnten Lösung Kupferron zugefügt und der erhaltene Niederschlag von Vanadin-Kupferron schnell abgesaugt. Eine weitere Vanadiumfällung ergab, daß die Lösung von aktivem Vanadium frei war und als Chrom-Fraktion im Flüssigkeitszählrohr gemessen werden konnte. In weiteren Versuchen wurde auch das Chrom anschließend als Silberchromat gefällt und der Niederschlag gemessen. Es ergab sich in allen Fällen beim Chrom die vermutete 3,5-min-Aktivität, diese war etwa 15-mal so stark wie die unvermeidbar aus Cr (n, p) ent-

⁵ M. E. Nelson u. M. L. Pool, *Physic. Rev.* **77**, 682 [1950].

⁶ D. R. Miller, *Physic. Rev.* **78**, 808 [1950].

⁷ P. Jordan, P. Scherrer u. W. Zünti, *Experientia* [Basel] **7**, 134 [1951].

⁸ Herrn Prof. W. Geilmann, Mainz, sind wir für die Überlassung von besonders reinem Chromoxyd sehr zu Dank verpflichtet.

standene 3,77-min-Aktivität des ⁵²V. Kontrollversuche mit aktiviertem Vanadium und unbestrahltem Chrom ergaben nach Ausführung der gleichen chemischen Trennungen stets eine inaktive Chrom-Fraktion. Somit war die chemische Natur der neuen Aktivität sichergestellt. Von Interesse war noch der Wirkungsquerschnitt σ für den (n, γ) -Prozeß. Zu seiner Ermittlung wurden genau gewogene dünne Chromoxyd-Schichten mit entsprechenden Vanadiumoxydschichten gleichzeitig bestrahlt. Aus dem Aktivitätsverhältnis und dem von Seren und Mitarb.⁴ angegebenen σ für Vanadium ergab sich für die Bildung des 3,52-min-Chroms $\sigma = 0,005 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ bezogen auf natürliches Isotopengemisch.

2. ⁵⁵Mn (n, p) ⁵⁵Cr

Zur Festlegung der Massenzahl wurde noch der Prozeß ⁵⁵Mn (n, p) ⁵⁵Cr herangezogen. Eine kurze Bestrahlung von Mangan mit unverlangsamten Li + D- oder Be + D-Neutronen ohne jede chemische Trennung ergibt außer ⁵⁶Mn ($T = 2,6 \text{ h}$) eine starke Komponente der gesuchten Halbwertszeit. Da Mangan nur das Isotop ⁵⁵Mn aufweist, wäre der Beweis erbracht, wenn nicht auch hier wieder gleichzeitig ⁵²V durch den Prozeß ⁵⁵Mn (n, α) gebildet werden könnte⁹.

Es wurden daher von dem bestrahlten Mangan Chrom- und Vanadium-Fractionen abgetrennt und gemessen. Hierbei wird die quantitative chemische Abtrennung des Chroms und Vanadiums noch sehr dadurch erschwert, daß die durch die Kernprozesse entstehenden Atome in den verschiedensten Valenzuständen vorliegen.

Nach vielen Vorversuchen wurde schließlich folgendermaßen verfahren:

3 g MnSO₄ wurden nach Bestrahlung in 30 cm³ heißer 0,1-n. HNO₃ gelöst, mit 1 Tropfen konz. H₂O₂ versetzt und gekocht. Als Träger wurden 70 mg K₂Cr₂O₇ und 30 mg Cr (OH)₃ zugegeben. Nach Kühlung wurde mit 60 mg Kupferron das Vanadium gefällt und nach 1–2 min auf einem Membranfilter abgesaugt. Nach einer zweiten Vanadiumfällung wurde im Filtrat das Chrom in heißer alkalischer Lösung mit H₂O₂ oxydiert, vom ausgefällten Mn (OH)₂ befreit und als BaCrO₄ gefällt und gemessen.

Es war auch möglich, das Vanadium nach dem Versetzen mit Kupferron mit Chloroform quantitativ zu extrahieren und in der beschriebenen Weise weiter zu verfahren.

Als zweite, für Chrom sehr charakteristische Methode¹⁰ wurde dem bestrahlten MnSO₄ nach Zugabe

von wenig Chrom und Vanadium als Träger das Chrom mit H₂O₂ zu Perchromat oxydiert und bei p_H 1,7 in gekühltem Essigester extrahiert. Die im Schütteltrichter abgezogene und mehrfach gereinigte Chromlösung wurde im Flüssigkeitszählrohr gemessen oder mit 1-n. KOH zurückextrahiert, in essigsaurer Lösung als BaCrO₄ gefällt und als Niederschlag gemessen.

Die Ergebnisse waren: Bei Bestrahlung mit unverlangsamten Be + D-Neutronen ergibt die Chrom-Fraktion eine starke 3,5-min-Aktivität (Anfangsaktivität ca. 15000 Teilchen/min), während die Vanadium-Fraktion nur eine Intensität von höchstens 5% der Chrom-Fraktion erreicht. Das aktive Chrom muß aber aus dem Mn durch (n, p) -Prozeß entstanden sein und daher ⁵⁵Cr darstellen. Bei Bestrahlung mit Be + D-Neutronen ist also die im Mangan auftretende kurzlebige Aktivität zu etwa 95% tatsächlich Chrom und der (n, α) -Prozeß findet in sehr geringem Maße statt.

Bei Bestrahlung mit Li + D-Neutronen ist die Chrom-Fraktion noch wesentlich stärker aktiv mit der Halbwertszeit $T = 3,5 \text{ min}$, aber auch die Vanadium-Fraktion besitzt eine erhöhte Aktivität; das Verhältnis beider ist etwa 24:10, so daß in diesem Falle wegen der größeren Neutronenenergie die im Mangan gebildete kurzlebige Aktivität zu etwa 70% aus Chrom besteht. Kontrollversuche mit unbestrahltem Mangansulfat und Zufügung von aktivem Vanadium als Indikator zeigten stets inaktive Chrom- und Mangan-Fractionen, so daß die chemischen Fällungen einwandfrei waren.

Die Versuche ergeben also eindeutig, daß die neue Chrom-Aktivität der Massenzahl 55 zuzuordnen ist.

3. Halbwertszeit

Obwohl die Halbwertszeit des ⁵⁵Cr der des ⁵²V sehr ähnlich ist, ließen sich bei genauen Messungen Unterschiede feststellen. Zu diesem Zwecke wurden 1,9 g sorgfältig gereinigtes Chromoxyd je 1 min mit langsamen Neutronen bei möglichst geringem Anteil an schnellen Neutronen bestrahlt und im Zählrohr gemessen. Zur Erhöhung der Genauigkeit wurden 5 identische Versuche addiert und ausgewertet. Eine ähnliche Versuchsreihe wurde mit 50 mg Vanadiumoxyd durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Abb. 1, Kurve A u. B, die deutliche Unterschiede erkennen lassen. Für ⁵⁵Cr ergibt sich $T = 3,52 \pm 0,03 \text{ min}$, für ⁵²V $T = 3,77 \pm 0,03 \text{ min}$, letzterer Wert in guter Übereinstimmung mit den Werten früherer Autoren.

⁹ E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 149, 522 [1935], u. weitere Autoren.

¹⁰ R. K. Brookshier u. H. Freund, Analyt. Chem. 23, 1110 [1951].

4. Energie der Strahlung

Zur Bestimmung d. Energie der ausgesandten Strahlung konnte wegen der kurzen Halbwertszeit nur die Absorptionsmethode Verwendung finden. Für die Herstellung genügend materiefreier starker ^{55}Cr -Präparate sind die Fällungen aus bestrahltem Mangan zu zeitraubend. Die intensivsten Präparate wurden daher mit Hilfe eines Szilard-Chalmers-Verfahrens erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 30–50 g K_2CrO_4 in Salzform bestrahlt, in heißem Wasser gelöst, mit einigen mg FeCl_3 als Träger versetzt, aufgeköcht, auf 60° abgekühlt und nach 1–2 min abfiltriert. Der Niederschlag enthielt etwa 30% der gesamten Chrom-Aktivität, was zeigt, daß etwa dieser Anteil nach der Neutroneneinfangreaktion dreiwertig vorliegt und sich so abtrennen läßt¹¹.

Die erhaltene Absorptionskurve zeigt Abb. 1, Kurve C. Durch Vergleich mit einer in derselben Geometrie aufgenommenen Absorptionskurve des ^{104}Rh (Kurve D) ergibt sich $E_{\text{max}} = 2,85 \text{ MeV}$ für ^{55}Cr . Im Magnetfeld konnte noch festgestellt wer-

den, daß es sich um β -Strahlen handelt. γ -Strahlen sind keine vorhanden. Zum Vergleich ist noch in Abb. 1, Kurve E, die entsprechende Absorptionskurve der Strahlung des ^{52}V eingezeichnet, die zunächst einen sehr ähnlichen Verlauf hat, aber oberhalb von etwa 4 mm Aluminium einen starken γ -Untergrund aufweist. Da der γ -Untergrund des ^{52}V mindestens die 15-fache Intensität hat wie beim ^{55}Cr , bietet diese Tatsache noch eine weitere physikalische Unterscheidungsmöglichkeit der beiden Aktivitäten.

schiedenen Kernprozesse gebildet wird, soll an anderer Stelle berichtet werden.

Abb. 1. A: Zeitlicher Abfall des ^{55}Cr . B: Zeitlicher Abfall des ^{52}V . C: Absorptionskurve in Aluminium der β -Strahlen des ^{55}Cr . D: desgl. von ^{104}Rh . E: desgl. von ^{52}V .

¹¹ Über die genaueren chemischen Befunde, in welchen Wertigkeiten das aktive Chrom durch die ver-

Das chemische Isotopentrennverfahren als Rektifikationsproblem

Von E. W. BECKER und K. BIER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg a. d. Lahn

(Z. Naturforsch. 7a, 651–664 [1952]; eingegangen am 4. Juni 1952)

Es wird eine Methode zur Bestimmung optimaler Betriebsbedingungen für Einzelkolonnen und Kolonnen-Kaskaden am Beispiel der ^{13}C -Anreicherung entwickelt. Die Abhängigkeit der Trenneigenschaften der Füllkörperkolonnen von den interessierenden Versuchsparametern wird in 60 Einzelversuchen experimentell bestimmt. Durch ein besonderes Aktivierungsverfahren kann dabei die Trennschärfe der Kolonnen erheblich verbessert werden. Mit den experimentell gewonnenen Daten wird auf Grund der abgeleiteten Formeln eine vierstufige Trennkaskade für eine Produktionsleistung von 0,18 Mol Kohlenstoff pro Tag mit 12% ^{13}C berechnet. Die praktische Ausführung dieser Anlage wird in der folgenden Arbeit beschrieben.