

die unsrigen. Dies ist vielleicht zum Teil durch die größere Konvektion der früheren Versuche zu erklären. Die Kapillaren hatten dort eine Länge von 16 cm (bei uns ca. 4,5 cm) und der Durchmesser war 1,6 mm (bei uns 0,55 mm). Die Autoren⁴ schreiben: „Die Tatsache, daß der gemessene Wert von D von der Dauer des Versuches unabhängig war, ist der beste Beweis für die Abwesenheit von Konvektion...“. Diese Annahme kann bezweifelt werden, da ja die Konvektion nicht etwa als eine intermittent auftretende Erscheinung anzusehen ist.

Die gute Reproduzierbarkeit unserer Werte scheint anzudeuten, daß unsere mehr konventionelle Me-

thode für eine genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eines flüssigen Metalls vorzuziehen ist.

Die Arbeit wurde vom Schwedischen Atomkomitee unterstützt. Ich bin Herrn Prof N. RYDE, Herrn Dr. A. KLEMM und Herrn Tekn. Lic. A. LUNDÉN für Interesse und Diskussion zu herzlichem Dank verpflichtet.

Anm. b. d. Korrr.: In Nuovo Cim., Serie X, Vol. 2, 574 [1955] ist eine Arbeit über Selbstdiffusion in flüssigem Indium und Zinn von G. CARERI und A. PAOLETTI erschienen. Einige der in unserer Abb. 2 durch Dreiecke dargestellten Punkte sind korrigiert worden und es wurden mehrere Messungen an Indium bis 635°C durchgeführt. CARERI und PAOLETTI geben an für flüssiges Indium:

$$D = 42,5 \cdot 10^{-5} \exp(-2200/RT).$$

Isotopen-Anreicherung beim Brom durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Bleibromid

A. E. CAMERON*, W. HERR, W. HERZOG und A. LUNDÉN**

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg, und dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 11 a, 203—205 [1956] ; eingegangen am 20. Januar 1956)

Vor einer Lösungsanode wurde ^{79}Br durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Bleibromid angereichert. Bei einer Stromdichte von 5,3 A/cm² wurde in 7,8 Tagen ein Trennfaktor 1,28 erreicht. Die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten der Bromisotope betrug 0,11%; das entspricht einem Masseneffekt von $\mu = -0,044 \pm 0,001$. Die Isotopenhäufigkeiten wurden sowohl mit einem Massenspektrometer als auch durch Neutronenaktivierung gemessen.

KLEMM und LUNDÉN¹ haben in Bleichlorid einen Isotopieeffekt der Anionen bei elektrolytischer Überführung in geschmolzenen Salzen nachgewiesen. Zur weiteren Untersuchung dieses Anioneneffektes haben wir diesmal das leichte Brom-Isotop in geschmolzenem Bleibromid vor einer Lösungsanode aus geschmolzenem Blei angereichert. Grundsätzlich waren die Apparatur, ihre Füllung und die Ausführung unseres Versuches dem Bleichlorid-Versuch ähnlich. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Dauer (Tage)	7,8
Elektrolysestrom, Mittelwert (mA)	447
Transportierte Ladung (Ah)	83,5
Stromdichte im Trennrohr (A/cm ²)	5,3
Elektrolysespannung (V)	185—180
Temperatur (°C)	400
Trennrohr, Innendurchmesser (mm)	5,0
Trennrohr, Länge (cm)	20
Füllpulver, Siebfraktion (DIN)	50—60
Füllpulver, Glassorte	Pyrex
Freies Trennrohrvolumen (°/o)	43
PbBr ₂ , Schmelzpunkt °C	373
Pb, Schmelzpunkt °C	327

Tab. 1. Versuchsdaten.

Nachweis der Isotopen-Anreicherung

Nach dem Erkalten wurde das Trennrohr in 7 Proben zerlegt, die zuerst gewogen und dann in je 150 ml Wasser im Rundkolben mit Rückflußkühler gekocht wurden, bis das Bleibromid völlig herausgelöst war. Das abfiltrierte Glas wurde gewogen und der Bleibromidgehalt jeder Probe als Differenz berechnet. Zur Kontrolle wurde bei 3 Proben $^{1/10}$ der Bleibromidlösung abpipettiert und das Brom als AgBr bestimmt. Die für den Brom-Gehalt der einzelnen Proben nach beiden Verfahren erhaltenen Werte unterschieden sich um maximal 0,3%.

Die Isotopenhäufigkeiten der einzelnen Proben wurden nach drei verschiedenen Methoden gemessen. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tab. 2 in den Spalten A, B und C und in Abb. 1 aufgeführt.

* 1954—1955 Fulbright Fellow in Mainz, sonst Oak Ridge, Tennessee.

** April—Juni 1955 in Mainz, sonst Göteborg.

¹ A. KLEMM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. 10 a, 282 [1955].



A. Zur massenspektrometrischen Analyse wurde ein 60° -Massenspektrometer von 15 cm Radius benutzt. Die Bleibromidproben wurden in einem Öfchen innerhalb einer Elektronenstoß-Ionenquelle verdampft und mit 75 eV-Elektronen ionisiert. Bei den Messungen wurden abwechselnd die Ionenströme der Massen 79 und 81 über den Auffänger geführt und flossen von dort über einen $4 \cdot 10^{10} \Omega$ -Widerstand ab. Die am Widerstand entstehende Spannung wurde durch eine Batteriespannung kompensiert, die über ein Präzisionspotentiometer angelegt wurde.

Probe Nr.	Länge mm	PbBr ₂ g	Gehalt an ⁷⁹ Br (%)		
			A	B	C
1	—	1,4804	56,500 ± 0,008	55,5 ± 1,0	55,6 ± 1,0
3	24,5	1,3946	53,621 ± 0,009	52,7 ± 1,0	53,4 ± 0,9
2	26,5	1,4016	51,699 ± 0,007	51,4 ± 1,0	51,6 ± 0,9
4	24,0	1,3179	50,868 ± 0,004	51,2 ± 1,5	51,0 ± 1,0
Normalprobe			50,414 ± 0,002	—	—

Tab. 2. Meßergebnisse der angereicherten Proben. Für die Häufigkeitsmessungen wurden folgende Methoden angewandt:

- A: Massenspektrometrische Messung;
 B: ⁸⁰Br^m-Aktivität nach Neutronenbestrahlung;
 C: ⁸²Br-Aktivität nach Neutronenbestrahlung.

Der massenspektrometrisch bestimmte Wert der Normalprobe war als Standardwert für die Neutronenaktivierungen verwendet worden.

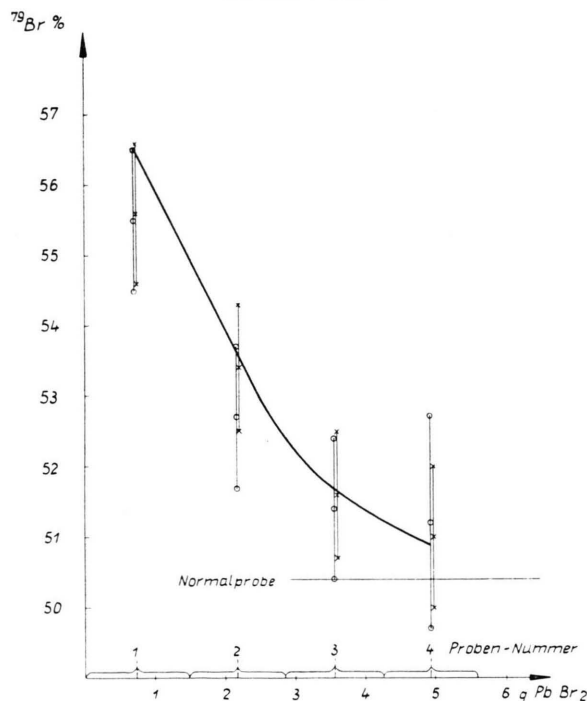


Abb. 1. ⁷⁹Br-Gehalt (%) der Proben 1–4.

Durchgezogene Kurve: durch massenspektrometrische Messung (A);

Kreise: durch ⁸⁰Br^m – Aktivität (B);

Kreuze: durch ⁸²Br-Aktivität (C).

Es wurden sowohl die Isotopenhäufigkeiten der angereicherten Proben als auch einer Normalprobe, die aus Searles Lake-Brom hergestellt war, bestimmt; die Ergebnisse sind in Tab. 2 in Spalte A und auf der Abb. 1 (durchgezogene Kurve) angegeben. Die Fehler entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 95%. Die Isotopenzusammensetzung der Normalprobe wurde der Berechnung des Masseneffektes zugrunde gelegt.

Die in Tab. 2 in den Spalten B und C aufgeführten Werte wurden auf Grund einer Aktivierungsanalyse, ähnlich wie in der Arbeit von KLEMM und LUNDÉN¹, bestimmt. Bestrahlt man Bleibromid mit thermischen Neutronen, so entstehen durch (n, γ)-Prozesse die Brom-Aktivitäten ⁸⁰Br (18,5 min) ⁸⁰Br^m (4,5 h) und ⁸²Br (35,87 h); die Analyse wird durch Blei-Aktivitäten nicht gestört. Wir führten zwei voneinander unabhängige Isotopen-Häufigkeitsbestimmungen durch, einerseits durch Messung der ⁸⁰Br^m-Aktivität (Spalte B; Abb. 1), andererseits durch Messung der ⁸²Brom-Aktivität (Spalte C; Abb. 1).

B. Im ersten Falle wurde Bleibromidpulver mit einem Druck von 1 t/cm² zu etwa 100 mg schweren, genau gewogenen Tabletten gepreßt. Je 2 solcher Tabletten, von denen eine die Normalprobe war, wurden 20 min lang mittels der Hochspannungsanlage des Mainzer Instituts rotierend mit thermischen Neutronen bestrahlt. Die Tabletten wurden erst 4 Stdn. nach dem Bestrahlungsende weiter verarbeitet. Nach dieser Zeit war die 18,5 min Aktivität, die direkt aus dem ⁷⁹Br durch (n, γ)-Prozeß entsteht, abgeklungen, und das Radio-Brom fiel mit der Halbwertszeit des ⁸⁰Br^m von 4,5 h ab. Die beiden Bleibromid-Tabletten wurden dann in je 3 ml 33-proz. Ammoniumacetatlösung durch Erhitzen im Reagenzglas gelöst, die Lösungen im Meßkolben auf 11 ml aufgefüllt und je 10 ml im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Der Quotient der Ansprechwahrscheinlichkeiten der beiden Zählrohre betrug 1,11. Bei jeder Messung wurde 2 bis 4 Stdn. lang gezählt, wobei die Anfangsaktivität etwa 2000 Imp/min betrug. Sämtliche Meßwerte für die ⁸⁰Br^m-Aktivität wurden dann auf ⁸²Br-Aktivität und Nulleffekt hin korrigiert und nach der Formel

$${}_{10}\log I_0 = {}_{10}\log I + 0,001111 t$$

auf den Aktivitätswert zum Zeitnullpunkt (Beginn der Messung) umgerechnet. Aus den Aktivitätswerten jeder Probe wurde hierauf das arithmetische Mittel gebildet. Das Verhältnis der spezifischen ⁸⁰Br^m-Aktivitäten von angereicherter Probe und Normal-Probe ergibt dann die Anreicherung des ⁷⁹Br. Die Proben 1, 2 und 3 wurden jeweils dreimal, die Probe 4 einmal gemessen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 2 in Spalte B und in Abb. 1 angegeben. Die Fehlergrenzen ergaben sich aus den statistischen Fehlern der Aktivitätsmessungen, sie entsprechen einer Wahrscheinlichkeit von 95%.

C. Für die Häufigkeitsmessungen auf Grund der ⁸²Br-Aktivität wurden die Proben 1 bis 4 mit Normalproben zusammen im Harwell-Reaktor 3 Tage mit thermischen Neutronen bei einem Neutronenfluß von $1 \cdot 10^{12} \text{ N/cm}^2 \cdot \text{sec}$ bestrahlt. Dazu wurden genau ge-

wogene Mengen reinen Bleibromids (ca. 10 mg) in dünnwandige Quarzampullen eingeschlossen, die nach der Bestrahlung mit Säure von außen anhaftenden Verunreinigungen befreit und unter einer 10-proz. Natriumbromid-Lösung zertrümmert wurden. In Meßkölbchen wurde mit dem gleichen Lösungsmittel auf 200 ml aufgefüllt und je 10 ml dieser Lösung im gleichen Flüssigkeitszählrohr hintereinander gemessen. Die Proben zeigten über mehr als 14 Halbwertszeiten einen reinen ^{82}Br -Abfall.

Bei der sehr hohen spezifischen Aktivität der 4 unter gleichen Bedingungen gemessenen Präparate konnte der statistische Zählfehler sehr klein gehalten werden. Die vier Abklingkurven zeigten strenge Parallelität des ^{82}Br -Abfalls. Aus dem jeweiligen Verhältnis der spezifischen Aktivitäten der Proben zu der spezifischen Aktivität der Normalprobe konnte die Abreicherung des ^{81}Br -Isotops im Bleibromid berechnet werden. Die Meßwerte sind in Tab. 2 in Spalte C und in Abb. 1 angegeben. Die Fehlergrenzen wurden hier ebenfalls durch den statistischen Fehler bestimmt. Den Angaben liegt der mit 95% Wahrscheinlichkeit behaftete $2\sqrt{N}$ -Fehler zu Grunde.

Aus Abb. 1 geht hervor, daß die Häufigkeitswerte der verschiedenen Meßmethoden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

In der gewöhnlichen Weise¹ berechneten wir die relative Differenz der Brom-Wanderungsgeschwindigkeiten, $\Delta w/w$, und den Masseneffekt μ^- für jede Häufigkeitsmessung für sich. Wir bekamen folgende Werte:

Messung	A	B	C
$\Delta w/w$	0,00111	0,000919	0,000999
μ^-	$-0,044 \pm 0,001$	$-0,037 \pm 0,021$	$-0,040 \pm 0,018$

Ein Vergleich der unter B und C angegebenen Werte mit dem Wert in Spalte A zeigt, daß die Bestimmung des Masseneffekts bei kleinen Anreicherungen (maximaler Trennfaktor 1,28) auf massenspektrometrischem Wege wesentlich genauer wird als mit Hilfe der Aktivierungsanalyse. Bei großen Anreicherungen hingegen reicht die Genauigkeit der Aktivierungsanalyse aus; denn KLEMM und LUN-

DÉN¹, die bei Chlor in Bleichlorid einen maximalen Trennfaktor von 1,98 erzielten, konnten den Masseneffekt des Chlors mittels Aktivierungsanalyse auf 6% genau angeben.

Wir erhalten für die beiden Masseneffekte der Anionen in Bleisalzen

$$\text{PbCl}_2: \mu^- = -0,052 \pm 0,003,$$

$$\text{PbBr}_2: \mu^- = -0,044 \pm 0,001.$$

Nach einer Theorie von KLEMM² gilt für den Masseneffekt folgender Ausdruck

$$\mu^- = U^- z_s/z \cdot \left[-\frac{1}{2(1+m/M)} \right].$$

Für ein Salzpaar wie PbCl_2 und PbBr_2 kann man näherungsweise sowohl die Selbstüberföhrungszahl U^- als auch das Verhältnis z_s/z (spontane Sprünge zu sämtlichen Sprüngen im Gitter) gleich setzen. Wenn man für m die entsprechenden Massen der Anionen (35,5 und 79,9) einsetzt, findet man für M (Masse der Umgebung, vgl. Zitat 2) etwa die Masse eines Bleiatoms, obschon es innerhalb der Fehlergrenzen der μ -Werte möglich ist, ein etwa zweimal größeres M zu erhalten. Bei früheren Untersuchungen einer Reihe von Halogeniden² wurde eine Regelmäßigkeit für die Masseneffekte der Kationen (μ^+) gefunden, nach welcher die mitschwingende Masse M etwa zweimal größer als die eines einzelnen Anions war. Es scheint, als ob ähnliche Regelmäßigkeiten bei den Anionen-Masseneffekten vorhanden wären.

Die Arbeit in Göteborg ist vom Schwedischen Atomkomitee unterstützt worden, dem der eine von uns (A. L.) für die Ermöglichung eines Aufenthalts in Deutschland dankt. Wir sind den Herren Professoren N. RYDE und J. MATTAUCH, an deren Instituten in Göteborg und Mainz die Arbeit durchgeführt worden ist, für ihr freundliches Interesse zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir Herrn Civil-Ing. B. STENEMUR (Göteborg) für die Ausführung der chemischen Analyse.

² A. KLEMM, Vortrag auf der Physikertagung in Wiesbaden Sept. 1955. Erscheint demnächst im Druck.