

γ_1 -Strahlung berechnet werden. Der gyromagnetische Faktor des unpaarigen Neutrons in seiner $3/2^-$ -Bahn ist durch g_K bezeichnet, während g_R der gyromagnetische Faktor der kollektiven Nukleonenströmung ist. Unter der Annahme eines 95(96)-proz. M1-Charakters der γ_1 -Strahlung ergibt sich mit den oben angegebenen Q_0 -Momenten die Größe $|g_K - g_R|$ zu 0,81 (0,88) für Gd^{155} (Gd^{157}). Die Faktoren g_K und g_R können aus $|g_K - g_R|$ und dem magnetischen Kernmoment berechnet werden. Die magnetischen Momente der untersuchten Gd-Kerne wurden kürzlich von SPECK und JENKINS spektroskopisch bestimmt. Legt man ihre Angaben¹⁹

$$\mu(Gd^{155}) = -(0,30 \pm 0,04) \text{ K. M.}$$

$$\text{und } \mu(Gd^{157}) = -(0,37 \pm 0,04) \text{ K. M.}$$

zugrunde, so erhält man für die gyromagnetischen Faktoren g_K und g_R die folgenden wahrscheinlichen²⁰ Werte:

¹⁹ F. A. JENKINS, Private Mitteilung; D. R. SPECK, Phys. Rev., im Druck.

$$Gd^{155} : g_K \approx -0,52; g_R \approx +0,29;$$

$$Gd^{157} : g_K \approx -0,60; g_R \approx +0,28.$$

Ein negatives g_K dieser Größenordnung entspricht dem Wert, der für das unpaarige $3/2^-$ -Neutron im sphäroidischen Kernpotential zu erwarten ist¹⁶. Auch die Abweichungen der angegebenen kollektiven gyromagnetischen Faktoren von dem auf Grund einer vereinfachenden Modellvorstellung für $g - g$ -Kerne gewonnenen theoretischen Wert $g_R \approx +Z/A$ lassen sich auf das unpaarige Neutron zurückführen.

Abschließend danken wir T. HUUS sehr für viele anregende Diskussionen. Einer von uns (U. M.-B.) möchte ferner Herrn Professor NIELS BOHR für die Ermöglichung eines Aufenthalts als Gast am Institut für Theoretische Physik der Universität Kopenhagen, der Rask-Oersted Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung danken.

²⁰ Die zweite Lösung wäre $Gd^{155} : g_K \approx +0,12; g_R \approx -0,69$; $Gd^{157} : g_K \approx +0,10; g_R \approx -0,78$.

Indirekte Bestimmung der Halbwertszeit des Rubidiums*

Von K. FRITZE ** und F. STRASSMANN

Aus dem Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforsch. 11 a, 277—280 [1956]; eingegangen am 28. Januar 1956)

Die Halbwertszeit des ^{87}Rb wurde an zwei Lepidolithen verschiedener Lagerstätten aus dem Alter der Mineralien und dem Gehalt an Rubidium und Strontium zu $4,6 \cdot 10^{10}$ Jahren $\pm 10\%$ bestimmt. Die Alterswerte wurden nach der Kalium-Argon-Methode ermittelt. Es kann angenommen werden, daß die Anteile an nichtradiogenem ^{40}A und ^{87}Sr vernachlässigbar klein sind.

Für die geologische Altersbestimmung ist eine hinreichend genaue Kenntnis der Halbwertszeit des ^{87}Rb notwendig. Die neuerdings mit der Rubidium-Strontium-Methode erhaltenen sehr hohen Werte für das Alter verschiedener Mineralien (ALDRICH und Mitarb.¹, TOMLINSON und DASGUPTA²) führten zu den ersten Zweifeln an der bis dahin allgemein angenommenen Halbwertszeit von etwa $6 \cdot 10^{10}$ a. Erneute Zählrohrmessungen ergaben einerseits $6,1 \cdot 10^{10}$ a (l.c.³) und $6,2 \cdot 10^{10}$ a (l.c.⁴), andererseits $4,3 \cdot 10^{10}$ a (l.c.⁵).

Eine andere Möglichkeit, die Halbwertszeit des Rubidiums zu bestimmen, besteht darin, daß man in einem Mineral die Gehalte an Kalium und Rubidium sowie an radiogenem ^{40}A und ^{87}Sr bestimmt. Aus dem Verhältnis $^{40}\text{K}/^{40}\text{A}$ läßt sich das Alter des Minerals festlegen. Mit diesem Wert erlaubt das Verhältnis $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ die Berechnung der Halbwertszeit des ^{87}Rb .

Analysiert wurden ein Lepidolith aus Südafrika (nähtere Fundstelle unbekannt) und ein Lepidolith aus Varuträsk, Schweden.

² R. H. TOMLINSON u. A. K. DASGUPTA, Canad. J. Chem. 31, 909 [1953].

³ J. FLINTA u. E. EKLUND, Ark. Fys. 7, 401 [1954].

⁴ M. H. McGREGOR u. M. L. WIEDENBECK, Phys. Rev. 94, 138 [1954].

⁵ J. GESE-BAEHNISCH u. E. HUSTER, Naturwiss. 41, 495 [1954].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Die Bestimmung von Kalium und Rubidium

Die nach dem Aufschluß des Minerals erhaltenen Alkalien wurden durch Harzaustauscher-Chromatographie getrennt. Die Daten der Säulen waren: Dowex 50 200–400 mesh; Höhe 80 cm; \varnothing 1 cm; Tropfgeschwindigkeit 0,35 ml/min. Eluiert wurde mit 0,1–n. HCl. Dabei erschien das Kalium zwischen 2400 und 3500 cm³ und das Rubidium zwischen 3900 und 5100 cm³ Gesamteluat. Die Kaliumfraktion wurde in einer Platinschale eingeengt und im Meßkolben auf 1000 ml gebracht. Ebenso wurde mit der Rubidiumfraktion verfahren, mit dem Unterschied, daß sie wegen der wesentlich kleineren Rubidiummenge auf 100 ml gebracht wurde. Die zur Konzentrationsbestimmung der beiden Lösungen abgenommenen Anteile wurden unter Zusatz von etwas konzentrierter Salpetersäure zur Trockne eingedampft, wobei gelöstes Harz und eventuell aus der Laborluft während der Elution aufgenommene Ammonsalze zerstört werden. Die Bestimmung erfolgte mit Tetraphenylboronatrium⁶. Die Trennung wurde mit einer Lösung, die K-, Rb- und CsCl enthielt, geprüft. Gegeben K 48,1 mg, gefunden 48,2 mg; gegeben Rb 5,30 mg, gefunden 5,23 mg. Siehe auch l. c.^{7,8}. Die Lepidolithe wurden nach verschiedenen Verfahren aufgeschlossen (modifizierter SMITH-Aufschluß mit⁹ CaO/CaCl₂ bzw. CaO/BaCl₂ sowie nach KOENIG¹⁰), wobei die folgenden Ergebnisse erhalten wurden.

Mineral	Einwaage mg	Kalium %	Rubidium %
Lepidolith Südafrika	a) 445,0 b) 581,5	7,21 7,28	3,07 3,15
Lepidolith	a) 622,0	7,76	1,38
Varuträsk	b) 589,2	7,94	1,34

Die Bestimmung des Strontiums

Da die geringe Konzentration des Strontiums jede normale Arbeitsweise verbietet, wurde mit radiochemischer Verdünnungsanalyse gearbeitet. Die abgewogene Mineralmenge wurde mit 2 ml trügerfreier ^{89/90}Sr-Lösung getränkt und anschließend mit Fluß- und Schwefelsäure aufgeschlossen. Nach Verdünnen mit Wasser auf etwa 1–n. Schwefelsäure wurde viermal mit Bleiacetat-Lösung (je 50 mg Blei) gefällt und zwischen-durch jeweils zentrifugiert. Der gesamte Niederschlag wurde in ammoniakalischer Äthylendiamintetraessigsäure gelöst (etwa 0,5 g ADTE in 30 cm³ H₂O). Dazu

wurde schnell unter Röhren in dünnem Strahl rau-chende Salpetersäure ($d=1,52$) gegeben. Dabei fällt keinerlei Sulfatniederschlag aus. Nach Abkühlen der Lösung wurde unter Röhren langsam der Salpetersäurezusatz fortgesetzt, bis die Konzentration an Salpetersäure etwa 80% betrug. Der Bleinitrat-Niederschlag, der etwa 90% des vorhandenen Strontiums und wahrscheinlich das gesamte Barium des Minerals enthält, wurde abgesaugt, mit etwas Salpetersäure ($d=1,46$) gewaschen und bei 160° getrocknet. Nach Auflösen in bidestilliertem Wasser wurde das Blei mit Schwefelwasserstoff quantitativ gefällt. Das Filtrat wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit 1 Tropfen Wasser aufgenommen, davon so viel wie mög-lich als dünner Strich auf einen 4 cm breiten Streifen von Whatman 1-Papier aufgetragen und nach GOETTE und PAETZE¹¹ chromatographiert. Das getrocknete Chromatogramm wurde mit einem beweglichen Zählrohr mit Schlitzblende abgetastet und so die Strontium-Zone markiert. Das entsprechend ausgeschnittene Stück wurde mit heißem bidestilliertem Wasser extrahiert, zur Trockne eingedampft und mit Komplexon III titriert¹². Die austitrierte Lösung wurde mit 30 mg Strontium versetzt und das Strontium als Sulfat quantitativer gefällt. Die Aktivität des Niederschlags wurde in einem Elektroskop gemessen. Gleichzeitig wurden 2 ml der ^{89/90}Sr-Lösung mit 30 mg Strontium und etwa 1 mg Eisen versetzt, zur Abtrennung des ⁹⁰Y mit Ammoniak gefällt und wie das Strontium der Mineralanalyse zur Messung gebracht. Das Ergebnis der Titration wurde dem Aktivitätsverlust entsprechend korrigiert. Das geschilderte Verfahren wurde mit einer künstlichen Minerallösung geprüft. Die Lösung enthielt Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs und PO₄ in mineralähnlicher Zusammensetzung. Die Konzentration der Erdalkalien war jedoch wesentlich höher. Zu einem 3 g Mineral entsprechenden Lösungsvolumen wurde eine bekannte Menge Strontium zugesetzt. Die Ergebnisse waren:

Gegeben:	0,550	0,550	0,275 mg Sr,
Gefunden:	0,564	0,554	0,285 mg Sr.

Auf diese Weise wurde der Gehalt der beiden Lepidolithe ermittelt.

Mineral	Einwaage g	% Sr
Lepidolith	1,921	0,0362
Südafrika	2,522	0,0341
Lepidolith	3,415	0,0122
Varuträsk	3,952	0,0111

⁶ W. GEILMANN u. W. GEBAUHR, Z. anal. Chem. **139**, 161 [1953].
⁷ G. KAYAS, J. Chim. Phys. **47**, 408 [1950].

⁸ W. A. BROOKSBANK u. G. W. LEDDICOTTE, J. Phys. Chem. **57**, 819 [1953].
⁹ W. GEILMANN u. A. GAENSLE, Glastechn. Ber. **28**, 16 [1955].

¹⁰ E. W. KOENIG, Industr. Engng. Chem., An. Ed. **7**, 314 [1935].

¹¹ H. GOETTE u. D. PAETZE, Z. Elektrochem. **58**, 636 [1954].

¹² G. SCHWARZENBACH u. H. FLASCHKA, „Komplexone“, Druckschrift d. Fa. B. Siegfried, Zofingen/Schweiz, S. 18.

Die Bestimmung des Argons

Die verwendete Hochvakuumapparatur enthielt keinerlei Fettdichtungen. Das Mineralpulver wurde durch Erhitzen entgast, die Nichtedelgase an metallisches Calcium gebunden, danach das Argon an A-Kohle bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs adsorbiert und dabei im Gasraum verbleibendes Helium, Neon und eventuell noch anwesender Wasserstoff abgepumpt. Die Messung des Argons nach der Desorption erfolgte in einem McLEOD-Manometer. Die Prüfung des Verfahrens erfolgte durch Luftanalysen.

Luft mm ³	Argon mm ³	% Argon
314,2	2,948	0,938
388,1	3,620	0,932
294,3	2,763	0,938
215,8 + 275 H ₂	2,041	0,946
140,6 + 180 CH ₄	1,324	0,941

Die Ergebnisse der Mineralanalysen waren:

Lepidolith Südafrika g	Korngröße mm	Erhitzung Temp. °C	Dauer h	Argon/g mm ³
0,987	0,4 – 0,5	1050	3	1,237
1,377	0,4 – 0,5	1150	4	1,244
1,154	0,06 – 0,09	1100	2	1,275
1,034	0,06 – 0,09	1125	5	1,293
1,165	< 0,06	900	16	1,273
1,402	< 0,06	1175	4	1,270

Lepidolith Varuträsk g	Korngröße mm	Erhitzung Temp. °C	Dauer h	Argon/g mm ³
1,500	0,06 – 0,09	1100	6	0,887
0,938	0,06 – 0,09	1100	4	0,853
0,959	0,06 – 0,09	1150	4	0,889

Nach den Arbeiten von SHILLIBER und RUSSEL¹³ sowie von WASSERBURG und HAYDEN¹⁴ kann die Kalium-Argon-Methode zur geologischen Altersbestimmung als gesichert angesehen werden. Insbesondere scheint die kritische Frage der genauen Zerfallsdaten des ⁴⁰K nunmehr geklärt, wobei die erstgenannten Autoren $\lambda_\beta = 0,503 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ und $\lambda_c/\lambda_\beta = 0,089$ annehmen, während WASSERBURG und HAYDEN $\lambda_\beta = 0,507 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ und $\lambda_c/\lambda_\beta = 0,085$ berechnet haben. Im vorliegenden Falle wurden $\lambda_\beta = 0,505 \cdot 10^{-9} \text{ a}^{-1}$ und $\lambda_c/\lambda_\beta = 0,087$ zur Berech-

nung des Kalium-Argon-Alters der beiden Lepidolithe benutzt. Die Isotopenhäufigkeit des ⁴⁰K im Mischelement wurde zu 0,0119% eingesetzt¹⁵.

Mineral	$\frac{\%}{\text{Argon}} \frac{^{40}\text{K}}{10^{-4}}$	$\frac{\%}{\text{Argon}} \frac{^{40}\text{A}}{10^{-4}}$	$\frac{^{40}\text{A}}{^{40}\text{K}}$	Alter * 10^9 a
Lepidolith Südafrika	8,62	2,25	0,261	2,64
Lepidolith Varuträsk	9,34	1,56	0,167	2,06

* Berechnet nach:

$$t = \frac{1}{(1+R) \cdot \lambda_\beta} \cdot \ln \left(1 + \frac{(1+R) \cdot \lambda_\beta}{R \cdot \lambda_c} \right) \text{ mit } R = \lambda_c/\lambda_\beta .$$

Unter Benutzung der Formel

$$\text{HZ} = t \cdot \ln 2 \cdot \frac{^{87}\text{Rb}}{^{87}\text{Sr}}$$

erhält man für die Halbwertszeit des ⁸⁷Rb (zu 27,85% im Mischelement¹⁶)

Mineral	Alter 10^9 a	$\frac{\%}{\text{Rb}} \frac{^{87}\text{Rb}}{10^{10}}$	$\frac{\%}{\text{Sr}} \frac{^{87}\text{Sr}}{10^{10}}$	$\text{HZ} \frac{(^{87}\text{Rb})}{10^{10} \text{ a}}$
Lepidolith Südafrika	2,64	0,866	0,035	4,54
Lepidolith Varuträsk	2,06	0,379	0,0115	4,71

Die gute Übereinstimmung der beiden Werte sollte es erlauben, die Halbwertszeit des ⁸⁷Rb mit $4,6 \cdot 10^{10}$ Jahren $\pm 10\%$ anzugeben.

In den bisherigen Ausführungen wurde angenommen, daß die gefundenen Argon- und Strontium-Mengen rein radiogen sind. Wir halten das innerhalb unserer Fehlergrenzen für beide Fälle berechtigt. So fand zum Beispiel MOSOUF¹⁷ bei einer massenspektrometrischen Untersuchung alter Mineralien immer über 90%, zum Teil fast 100% radiogenes Argon. Außerdem bringt es die zur Berechnung des Kalium-Argon-Alters benutzte Formel mit sich, daß bei alten Mineralien der relative Fehler der Argonbestimmung zu einem kleineren relativen Fehler im Alter führt; so würden 10% nichtradiogenes Argon im südafrikanischen Lepidolith den Alterswert nur um etwa 5% und im schwedischen Lepidolith um etwa 7% erniedrigen. Ebenso wurden bei der massenspektrometrischen Untersuchung von Strontium-Proben aus Lepidolithen unseres Wissens bisher immer praktisch 100% radiogenes ⁸⁷Sr gefunden.

¹³ H. A. SHILLIBER u. R. D. RUSSEL, Canad. J. Phys. **32**, 681 [1954].

¹⁴ G. J. WASSERBURG u. R. J. HAYDEN, Geochim. Cosmochim. Acta **7**, 51 [1955].

¹⁵ A. O. NIER, Phys. Rev. **77**, 409 [1950].

¹⁶ A. O. NIER, Phys. Rev. **79**, 450 [1950].

¹⁷ A. K. MOSOUF, Phys. Rev. **88**, 150 [1952].

den^{1, 18, 19}. Einen direkten Hinweis auf den Anteil des nichtradiogenen Strontiums in unseren Mineralien gibt deren Barium-Gehalt. Dieser ist bei dem zur Strontium-Bestimmung verwandten Verfahren leicht abzuschätzen, da das Barium nach Ausschneiden der Strontium-Zone des Papierchromatogramms durch Besprühen des übrigbleibenden Streifens mit Natrium-Rhodizonat-Lösung sehr empfindlich nachgewiesen und die Menge grob abgeschätzt werden kann. Der südafrikanische Lepidolith enthält an Barium sicher weniger als 10% der gesamten Strontiummenge, während im Lepidolith aus Varuträsk

kein Barium mit dieser Methode nachweisbar war. Dies läßt den Schluß zu, daß das Strontium der beiden Lepidolithe im wesentlichen radiogen war.

Den südafrikanischen Lepidolith erhielten wir von der Hans Heinrich-Hütte, Langelsheim/Harz, den schwedischen von Herrn Prof. P. QUENSEL, Stockholm, denen auch an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die finanzielle Unterstützung der Untersuchungen.

¹⁸ A. K. BREWER, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 691 [1938].

¹⁹ J. MATTACH, Angew. Chem. **59 A**, 37 [1947].

Der Isotopieeffekt bei elektrolytischer Wanderung der Blei-Ionen in geschmolzenem Bleichlorid

Von A. LUNDÉN, G. HORLITZ und P. SIGNER

Aus den Physikalischen Instituten der Chalmers Technischen Hochschule Göteborg,

der Universität Bonn und der Universität Bern

(Z. Naturforsch. **11 a**, 280—283 [1956]; eingegangen am 20. Februar 1956)

Durch Elektrolyse von Salzketten, die geschmolzenes Bleichlorid enthielten, wurden die leichten und die schweren Bleiisotope angereichert. Die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten von ^{206}Pb und ^{208}Pb ergab sich zu 0,023% und der Masseneffekt zu -0,024. Der Zusammenhang zwischen Masseneffekt und Selbstüberführungszahl wird diskutiert.

KLEMM, HINTENBERGER und SEELMANN-EGGEBERT haben für Thallium-Ionen in TiCl_3 den Masseneffekt -0,04 gefunden¹. Nach einer früher aufgestellten Regel² sollte man fast denselben Effekt für Blei in PbCl_2 finden. Wir stellten uns die Aufgabe, diesen Effekt durch Anreicherung sowohl der schweren als auch der leichten Bleiisotope zu messen.

A. Anreicherung der schweren Isotope

Die Kette Kathodenkohle + $\text{Cl}_2/\text{LiCl} + \text{KCl}/\text{PbCl}_2/\text{ZnCl}_2$ /Anodenkohle + Cl_2 wurde in der in Abb. 1 links dargestellten Apparatur (aus Pyrexglas, mit Ausnahme vom Supremax-Trennrohr) elektrolysiert. Das PbCl_2 wurde im Gefäß unter Vakuum geschmolzen, wonach erst eine dünne Schicht LiCl und dann das eutektische Gemisch ($\text{LiCl} + \text{KCl}$) über das PbCl_2 im Kathoden-schenkel geschichtet wurde³. (Die Alkalihalogenide lagen als bereits unter Vakuum umgeschmolzene Stücke vor.) Das in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrte, aus Zinkmetall und Chlorgas dargestellte⁴, wasserfreie ZnCl_2 wurde schließlich in den Anoden-schenkel eingeführt. Mittels Vakuum wurde sämtliches Gas vom Trennrohr entfernt. Die Elektroden wurden eingetaucht und der Strom eingeschaltet. Die wichtig-

sten Daten des Versuches sind in Tab. 1 unter A angegeben. Die durchgegangene Ladungsmenge wurde mittels eines mechanischen Ah-messers bestimmt.

Am Anfang lag die Grenze $\text{PbCl}_2/\text{ZnCl}_2$ etwa 3 cm tief im Trennrohr, am Ende dagegen, der chemischen Analyse nach, nur etwa 2 cm tief. Entsprechend sank die Elektrolysespannung während des Versuches von etwa 120 auf etwa 100 V. Die ganze Zeit ging ZnCl_2 durch Sublimation aus dem Anodenraum verloren. Die Grenze $\text{LiCl} + \text{KCl}/\text{PbCl}_2$, die am Anfang nicht scharf war, wurde allmählich noch unschärfer, und ein wenig Blei wurde sogar an der Kathode abgeschieden. Dieses Blei sammelte sich als ein Tropfen am Boden des weiten Rohres an. Das Gewicht des Tropfens war 3 g und entsprach darum 2% der transportierten Ladung. Die

Versuch	A	B
Angereicherte Isotope	schwere	leichte
Dauer (Tage)	7,05	9,8
Elektrolysestrom, Mittelwert (mA)	226	220
Transportierte Ladung (Coulomb)	138 000	186 000
Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	530	640
Trennrohr, Innendurchmesser (mm)		3,8
Trennrohr, Länge (cm)	17	22
Füllpulver, Siebfaktion (DIN)	24—30	30—40

Tab. 1. Versuchsdaten.

³ Vgl. A. LUNDÉN u. E. BERNE, Z. Naturforschg. **9 a**, 684 [1954].

⁴ Vgl. A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **6 a**, 489 [1951].

¹ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforschg. **3 a**, 622 [1948].

² A. KLEMM, E. LINDHOLM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **7 a**, 560 [1952].