

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. MATTAUCH, 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 Bleisotope angereichert. Die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten von ²⁰⁶Pb und ²⁰⁸Pb 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 TlCl den Masseneffekt -0,04 gefunden¹. Nach einer früher aufgestellten Regel² sollte man fast denselben Effekt für Blei in PbCl₂ finden. Wir stellten uns die Aufgabe, diesen Effekt durch Anreicherung sowohl der schweren als auch der leichten Bleisotope zu messen.

A. Anreicherung der schweren Isotope

Die Kette Kathodenkohle + Cl₂/LiCl + KCl/PbCl₂/ZnCl₂/Anodenkohle + Cl₂ wurde in der in Abb. 1 links dargestellten Apparatur (aus Pyrexglas, mit Ausnahme vom Supremax-Trennrohr) elektrolysiert. Das PbCl₂ wurde im Gefäß unter Vakuum geschmolzen, wonach erst eine dünne Schicht LiCl und dann das eutektische Gemisch (LiCl+KCl) über das PbCl₂ im Kathodenschenkel geschichtet wurde³. (Die Alkalihalogenide lagen als bereits unter Vakuum umgeschmolzene Stücke vor.) Das in einem zugeschmolzenen Glasrohr aufbewahrte, aus Zinkmetall und Chlorgas dargestellte⁴, wasserfreie ZnCl₂ wurde schließlich in den Anodenschenkel 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 PbCl₂/ZnCl₂ 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 ZnCl₂ durch Sublimation aus dem Anodenraum verloren. Die Grenze LiCl+KCl/PbCl₂, 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 (°C)	530	640
Trennrohr, Innendurchmesser (mm)		3,8
Trennrohr, Länge (cm)	17	22
Füllpulver, Siebfraction (DIN)	24—30	30—40

Tab. 1. Versuchsdaten.

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

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

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

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



Kathodenkohle wurde von der Schmelze deutlich angegriffen. Nach der Elektrolyse wurde die erkaltete Apparatur zerlegt und chemisch analysiert. Das Salz des Anodenraumes war in Wasser sehr leicht löslich und die Lösung gab mit H₂SO₄ keine PbSO₄-Fällung. Der Anodenraum enthielt darum nur reines ZnCl₂. Die Glaswände des Anodenraumes waren von der Schmelze stark angegriffen. Vom Kathodenraum wurde das Salz des oberen und unteren Teiles für sich untersucht. Das erstere Salz war in Wasser fast ganz löslich. Es war

hier also nur wenig PbCl₂ vorhanden. Es gab Andeutungen, daß kleine Mengen ZnCl₂ aus dem Anodenraum in den Kathodenraum hinüber destilliert waren, aber mittels der Cu-Zn-Hg-Thiocyanatmethode konnten wir kein Zn nachweisen⁵. Nach mehreren Wochen in Luft waren die Salzstücke des unteren Teiles des Kathodenschenkels feucht; das zeigt, daß ein wenig LiCl in dem ganzen Schenkel vorhanden war.

Das Trennrohr wurde in sieben Stücke A: 1 – A: 7 zerteilt (vgl. Abb. 1). Nach Wiegen wurden sie zerdrückt und mit 30-proz. Ammoniumacetatlösung etwa 20 Minuten gekocht, wodurch alles PbCl₂ gelöst wurde. Das abfiltrierte Glaspulver wurde gewogen und die gesamte Salzmenge durch Differenzbildung erhalten. (Das Supremax-Pulver erwies sich unter dem Mikroskop als von der Salzsäure nicht angegriffen.) In der Lösung wurde das PbCl₂ als PbSO₄ bestimmt. Ein Vergleich mit der schon erhaltenen gesamten Salzmenge zeigte, daß nur Probe A:1 ZnCl₂ enthielt. Die Analyseergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. Das PbSO₄ wurde mittels Ammoniumacetat gelöst, das Blei als PbS gefällt und nach Waschen und Trocknen für die Massanalyse verwendet. Eine Normalprobe (A: 00) wurde aus der großen PbCl₂-Menge des Kathodenraumes dargestellt.

Die massenspektrometrischen Messungen erfolgten in einem einfachfokussierenden Massenspektrometer mit einer Elektronenstoßionenquelle, 5000 V Beschleunigungsspannung, 60° magnetischem Sektorfeld mit 20 cm Krümmungsradius und Hochohmwidstand nebst Schwingkondensatorverstärker zum Ionennachweis⁶. Gemessen wurden die Pb⁺-Ionen. Die Resultate sind in Tab. 2 zusammengestellt. In den Spalten 2–4 sind die Isotopenverhältnisse ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb und ²⁰⁴Pb/²⁰⁶Pb

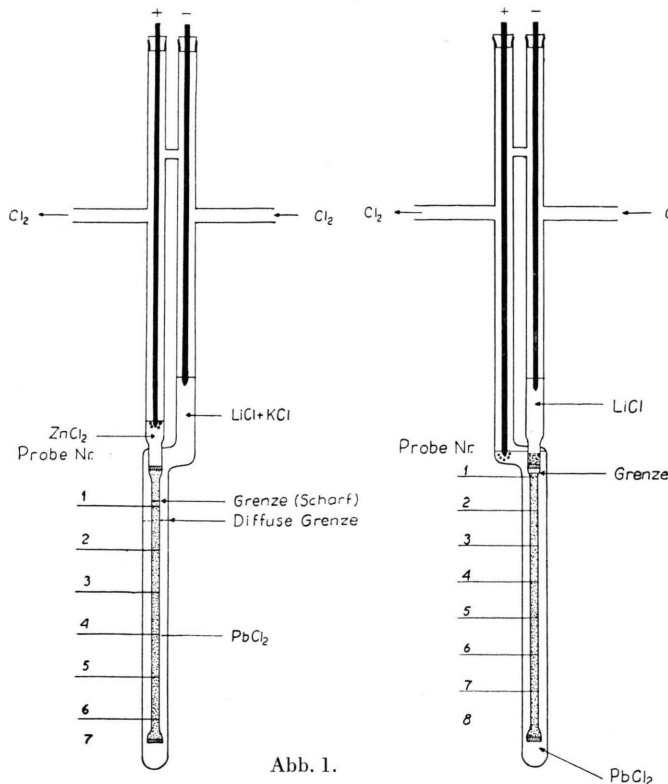


Abb. 1.

Links: Apparat zur Anreicherung der schweren Bleisotope (Versuch A); rechts: Apparat zur Anreicherung der leichten Bleisotope (Versuch B).

Probe Nr.	$\frac{Pb^{208}}{Pb^{206}} \times 100$	$\frac{Pb^{207}}{Pb^{206}} \times 100$	$\frac{Pb^{204}}{Pb^{206}} \times 100$	α	β	γ	$A_{206} \times 100$	$A_{207} \times 100$	$A_{208} \times 100$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A: 00 Ausgangsblei	214,8 ± 0,3	88,54 ± 0,16	5,655 ± 0,015	17,68	15,66	37,98			
A: 1	227,15 ± 0,35	91,10 ± 0,23	5,355 ± 0,022	18,67	17,01	42,42	5,6 ± 0,5	8,6 ± 0,6	11,7 ± 0,6
A: 2	223,1 ± 0,55	90,25 ± 0,1	5,44 ± 0,015	18,38	16,59	41,01	4,0 ± 0,4	5,9 ± 0,4	8,0 ± 0,5
A: 3	218,05 ± 0,55	89,3 ± 0,12	5,545 ± 0,01	18,03	16,10	39,32	2,0 ± 0,3	2,8 ± 0,4	3,5 ± 0,4
A: 4	215,45 ± 0,5	88,7 ± 0,1	5,635 ± 0,01	17,75	15,74	38,23	0,4 ± 0,3	0,5 ± 0,4	0,7 ± 0,4

Tab. 2. Gemessene Häufigkeiten für den Versuch A.

Es bedeuten: $\alpha = \frac{Pb^{206}}{Pb^{204}}$, $\beta = \frac{Pb^{207}}{Pb^{204}}$, $\gamma = \frac{Pb^{208}}{Pb^{204}}$. $A_{206} = \frac{\alpha}{\alpha_A} - 1$, $A_{207} = \frac{\beta}{\beta_A} - 1$, $A_{208} = \frac{\gamma}{\gamma_A} - 1$.

$\alpha_A, \beta_A, \gamma_A$ = Werte für das Ausgangsblei A: 00. A_{206}, A_{207} und A_{208} sind relative Anreicherungen.

⁵ Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. Vol. I, 1055 (5th Ed., New York 1939).

⁶ H. Fr. EHRENBURG, J. GEISS u. R. TAUBERT, Z. angew. Phys. 7, 416 [1955].

angeführt, die direkt durch Vergleich der entsprechenden Ionenströme gemessen wurden. Der angegebene Fehler ist der dreifache mittlere quadratische Fehler des Mittelwerts aus den Einzelergebnissen von je etwa 8–15 Meßreihen. In den Spalten 5–7 sind die Isotopenhäufigkeiten relativ zu $^{204}\text{Pb} = 1$ angegeben und in den Kolonnen 8–10 die relative Anreicherung der einzelnen Isotope. Die Fehler in den Spalten 8–10 sind die aus den Meßfehlern berechneten. In Abb. 2 ist die relative Anreicherung für die einzelnen Proben in Abhängigkeit von den Isotopen dargestellt.

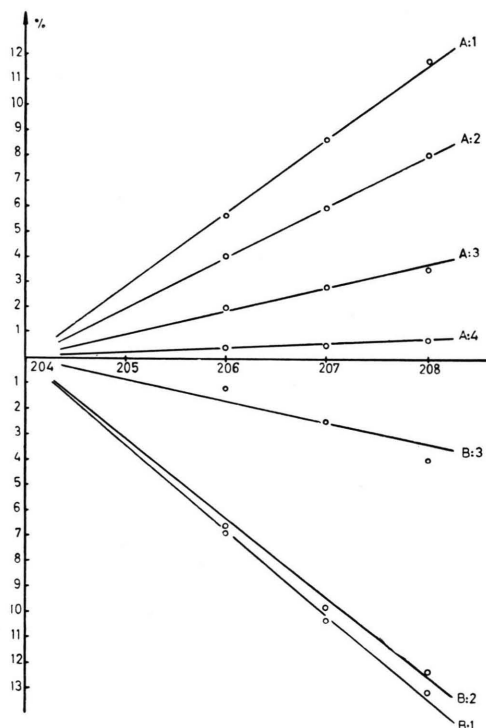


Abb. 2. Die relative An- bzw. Abreicherung der schweren Bleisotope für die Proben A: 1–4 und B: 1–3.

Da die Probe A: 4 nur noch eine geringe Anreicherung zeigte, wurden die folgenden Proben A: 5 bis A: 7 nicht mehr gemessen.

Die gemessenen Häufigkeitsverhältnisse wurden nach einer früher verwendeten Methode² korrigiert, wobei die gemessenen Häufigkeitswerte als Gewichtungsfaktoren verwendet wurden. Die korrigierten Häufigkeitswerte sind in Tab. 3 eingeführt. Ein Vergleich zwischen den Tabellen 2 und 3 zeigt, wie klein die Korrekturen sind. Die Gesamtmengen $^{206}\text{PbCl}_2$ und $^{208}\text{PbCl}_2$ der Proben A: 1–4 wurden zur Berech-

nung der relativen Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten $\Delta w/w$ von ^{206}Pb und ^{208}Pb und des Masseneffektes μ verwendet. Es ergab sich

$$\Delta w/w = 0,0232\% \text{ und } \mu = \Delta w/w \cdot m/\Delta m = -0,024.$$

Probe	Länge	PbCl ₂	ZnCl ₂	Ausgeglichene Häufigkeiten			
	cm	mg	mg	204	206	207	208
A: 1	—	243,3	2026,6	5,343	100	91,07	227,2
2	1,65	590,0	—	5,442	100	90,24	223,1
3	1,63	520,0	—	5,566	100	89,24	218,2
4	2,2	678,4	—	5,631	100	88,61	215,5
Normal	—	—	—	5,655	100	88,54	214,8

Tab. 3. Ergebnisse der chemischen Analyse und ausgeglichene Häufigkeitswerte des Versuches A.

B. Anreicherung der leichten Isotope

Die Kette Kathodenkohle + $\text{Cl}_2/\text{LiCl}/\text{PbCl}_2/\text{Anodenkohle} + \text{Cl}_2$ wurde in der in Abb. 1 rechts dargestellten Apparatur aus Supremaxglas elektrolysiert. Das Gefäß wurde mit früher unter Vakuum umgeschmolzenem PbCl_2 und LiCl gefüllt. Nach dem Schmelzen der Salze wurde noch ein wenig Supremaxpulver DIN 24–30 in den Kathodenschenkel eingeführt, denn wir wußten von anderen Versuchen^{2, 4}, daß die Grenze in einem Trennrohr oft in der Richtung der Kathode verschoben wird. Die wichtigsten Daten des Versuches sind in Tab. 1 unter B zusammengestellt. Die einzige ernste Störung trat nach $2\frac{1}{2}$ Tagen ein. Der Strom ging nicht mehr durch die Schmelze. Nach alter Erfahrung bedeutete dies, daß wir eine Gasblase im Trennrohr hatten, wahrscheinlich an der Grenze oder in einer der Filterplatten. Durch einige Minuten Unterdruck in beiden Schenkeln konnte die Störung beseitigt werden. Es ist zu bemerken, daß wir bei den PbCl_2 -Versuchen einen ziemlich großen Widerstand parallel zur Zelle (mit Ah- und Ameter) geschaltet hatten. Dadurch bekamen wir beim Auftreten von Gasblasen im Trennrohr nicht, wie bei früheren Versuchen^{2, 4}, hohe Spannungen an den Blasen und damit gefährliche Lichtbögen, die das Trennrohr gefährden konnten. Die Kathode wurde von der Schmelze deutlich angegriffen.

Nach dem Erkalten wurde das Trennrohr in acht Proben zerteilt (B: 1–8) (vgl. Abb. 1), in welchen das Blei als PbSO_4 bestimmt wurde. Die Differenz zwischen der gesamten Salzmenge und dem PbCl_2 ist als LiCl angegeben. (Siehe Tab. 5.) Das PbSO_4 wurde für die Massenanalyse in PbS überführt. Es wurde unter dem Mikroskop beobachtet, daß das Supremaxpulver des Trennrohres von der Schmelze ein wenig angegriffen war. Das Rohr selbst war deutlich angegriffen.

Die Resultate der massenspektrometrischen Messungen sind in Tab. 4 zusammengestellt. Die in Tab. 5 angegebenen korrigierten Häufigkeitswerte

wurden für die Berechnung des Masseneffektes verwendet. Es ergab sich für ²⁰⁶Pb und ²⁰⁸Pb

$$\Delta w/w = 0,0227\% \text{ und } \mu = -0,0235.$$

Es ist möglich, daß auch in der nicht gemessenen Probe B: 4 eine gewisse Anreicherung vorhanden sein könnte, in welchem Fall der erhaltene Masseneffekt etwas zu klein ist.

Masse

Probe	204	206	207	208
B: 00	5,70 ± 0,02	100	89,0 ± 0,3	214,2 ± 0,3
Ausgangs- blei				
B: 1	6,12 ± 0,02	100	85,7 ± 0,2	199,9 ± 0,4
B: 2	6,10 ± 0,02	100	85,9 ± 0,2	201,0 ± 0,4
B: 3	5,77 ± 0,04	100	87,8 ± 0,1	210,3 ± 0,6

Tab. 4. Gemessene Häufigkeiten für den Versuch B. Sowohl Pb⁺- als auch PbS⁺-Ionen wurden gemessen ⁶.

Probe	Länge cm	PbCl ₂ mg	LiCl mg	Ausgeglichene Häufigkeiten			
				204	206	207	208
B: 1	—	265,0	1036,8	6,12	100	85,9	199,5
2	2,6	461,1	6,2	6,09	100	86,2	200,6
3	2,66	549,0	3,3	5,82	100	88,1	209,8
Normal	—	—	—	5,70	100	89,0	214,2

Tab. 5. Ergebnisse der chemischen Analyse und ausgeglichene Häufigkeiten des Versuches B.

Diskussion

Als Mittelwert für die zwei Versuche erhalten wir

$$\mu = -0,024 \pm 0,002.$$

Über die Genauigkeit des Ergebnisses ist zu sagen, daß von den bei der Berechnung verwendeten Größen sowohl die transportierte Ladung als auch die Anzahl Mole PbCl₂ in den Proben A: 1–4 bzw. B: 1–3 mit einer Genauigkeit von etwa 1% bekannt ist, während der Beitrag zum Gesamtfehler von der Meßgenauigkeit bei der Massenanalyse hier kleiner als bei den meisten Bestimmungen von Masseneffekten anderer Elemente ist. Eine kleine Überlegung zeigt, daß letzterer Beitrag fast immer der Hauptteil des Gesamtfehlers ist.

Ein Vergleich mit dem Masseneffekt für Thallium in TlCl ist von Interesse. KLEMM, HINTENBERGER und

SEELMANN-EGGEBERT¹ bekamen $\mu = -0,04$, ein Wert, dessen Fehler zu etwa 20% abgeschätzt werden kann. Es scheint also, als ob der Masseneffekt des Kations in PbCl₂ nur etwa 60% desjenigen in TlCl ist. Dieser Unterschied ist nach früheren theoretischen Überlegungen² nicht zu erwarten und für die Salzpaare CuCl–ZnCl₂^{3,4} und AgCl–CdCl₂^{7,8} sind auch die Masseneffekte der beiden Kationen innerhalb der Meßgenauigkeit gleich. KLEMM hat aber inzwischen seine Theorie vervollständigt⁹, indem er auch die Überföhrungszahlen der Ionen in Betracht zieht. Er findet, daß sich die Masseneffekte ceteris paribus wie die Überföhrungszahlen verhalten sollten.

Da Tl⁺- und Pb²⁺-Ionen fast gleich schwer sind, kann man näherungsweise erwarten, daß

$$\mu_{\text{Pb}}^+/\mu_{\text{Tl}}^+ \approx U_{\text{Pb}}^+/U_{\text{Tl}}^+ \text{ ist.}$$

DUKE und LAITY haben die Selbstüberföhrungszahlen von geschmolzenem PbCl₂¹⁰ und TlCl¹¹ gemessen.

Sie fanden

$$\text{PbCl}_2 : U^+ = 0,24,$$

$$\text{TlCl} : U^+ = 0,51.$$

Wir haben also

$$\mu_{\text{PbCl}_2}^+/\mu_{\text{TlCl}}^+ = 0,6 \text{ und}$$

$$U_{\text{PbCl}_2}^+/U_{\text{TlCl}}^+ = 0,5.$$

In Anbetracht der Meßgenauigkeit ist die Übereinstimmung der beiden Quotienten genügend gut, um als eine Bestätigung des angenommenen Zusammenhanges zwischen den Masseneffekten und den Überföhrungszahlen gelten zu können.

Die Arbeit ist in Göteborg von dem Schwedischen Atomkomitee und in Bern von der Schweizerischen Kommission für Atomenergie unterstützt worden. Wir danken den Herren Professoren N. RYDE, F. G. HOUTERMANS und W. PAUL, an deren Instituten in Göteborg, Bern und Bonn die Arbeit durchgeführt worden ist, für ihr freundliches Interesse, Herrn Civiling. N. SJÖBERG (Göteborg) für die Ausführung der chemischen Analyse und den Herren Dr. P. EBERHARDT (Bern) und Dr. H. FR. EHRENBERG (Bonn) für ihre Mitwirkung bei den Massenanalysen.

⁷ S. FLOBERG, A. KLEMM u. C. LANG, Z. Naturforsch. **8a**, 562 [1953].

⁸ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforsch. **3a**, 172 [1948].

⁹ A. KLEMM, Vortrag in Wiesbaden, Sept. 1955 (im Druck).

¹⁰ F. R. DUKE u. R. LAITY, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4046 [1954].

¹¹ F. R. DUKE u. R. LAITY, private Mitteilung zu A. KLEMM⁹.