

# Isotopenanreicherung bei Brom durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Zinkbromid

Von A. LUNDÉN und A. LODDING

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg  
(Z. Naturforschg. 15 a, 320—322 [1960] ; eingegangen am 15. Januar 1960)

Vor einer Lösungsanode aus Zink wurde <sup>79</sup>Br durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Zinkbromid angereichert. Der Masseneffekt (relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten/relative Differenz der Massen) ergab sich zu  $\mu = -0,035 \pm 0,002$ . Bei den vier bisher untersuchten Halogeniden zweiwertiger Metalle genügen die Masseneffekte der Anionen der Gleichung  $\mu = -0,054 (1 + m/2,2 m^*)^{-1}$ . Diese Gleichung wird mit der früher gefundenen Gleichung für den Masseneffekt der Kationen verglichen.

Der Isotopieeffekt der elektrolytischen Überführung in geschmolzenen Salzen ist u. a. für die Zn-Ionen in ZnCl<sub>2</sub> (s. Anm. <sup>1</sup>) und ZnBr<sub>2</sub> (s. Anm. <sup>2</sup>) und für die Chlor-Ionen in ZnCl<sub>2</sub> (s. Anm. <sup>3</sup>) gemessen worden. Wir stellten uns die Aufgabe, auch den Isotopieeffekt der Bromionen in ZnBr<sub>2</sub> zu messen.

## Experimentelles und Ergebnisse

Die Apparatur war derjenigen des Versuches mit ZnCl<sub>2</sub> (s. Anm. <sup>3</sup>) ähnlich. Die wichtigsten Daten der zwei Hauptversuche sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Wie bei den Versuchen mit anderen Salzen übte das geschmolzene Metall einen beträchtlichen Überdruck ge-

gen die untere Filterplatte des Trennrohres aus. Trotzdem zeigte das ZnBr<sub>2</sub> eine gewisse Tendenz, zwischen Filterplatte und Metallschmelze zu erscheinen. Offenbar geschah dies aus zwei Gründen. Wenn die Arbeitstemperatur zu niedrig war, wurde das an der Anode gebildete Salz wegen seiner hohen Zähigkeit nicht restlos ins Trennrohr hineingedrückt. Wenn dagegen durch lokale Überhitzung ein Überdruck im Trennrohr entstand, dann wurde das Metall von herausdringendem Salz rasch verschoben. ZnBr<sub>2</sub> siedet bei 656 °C <sup>4</sup>, d. h. um 76 °C niedriger als ZnCl<sub>2</sub>, mit dem der Versuch viel ruhiger verlief. Von den erwähnten Versuchen war A ganz einwandfrei, während sich bei Versuch B in den ersten zehn Stunden etwa 0,4 cm<sup>3</sup> ZnBr<sub>2</sub> unter der Filterplatte angesammelt hatten, die nur durch Erhöhung der Ofentemperatur ins Trennrohr hineingedrückt werden konnten. Das ganze freie Volumen des Trennrohres war etwa 1,2 cm<sup>3</sup>. Es ist möglich, daß bei dem Hineindrücken des Salzes ins Trennrohr etwas Salz, in dem eine kleine Isotopenanreicherung schon stattgefunden hatte, in den Kathodenraum verlorengegangen war. Deshalb sind in Tab. 1 die Daten sowohl für den ganzen Versuch B als auch (in Klammern) für den späteren Teil des Versuches angegeben. Auch während des zweiten Teiles von Versuch B begann dann und wann das Salz nach unten zu dringen, aber dies wurde immer rasch behoben.

Die Temperatur im Trennrohr wurde bei Versuch A durch die Änderung des Widerstandes <sup>5</sup> während der ersten Minuten nach dem Einschalten der Elektrolyse geschätzt. Zwei solche Schätzungen ergaben eine Über-temperatur im Trennrohr von 190 °C. Diese Schätzungen, in die Fehler bei der Messung der Ofentemperatur sehr empfindlich eingehen, sind recht unsicher. Bei Versuch B ergab sich eine Übertemperatur von etwa 110 °C; hier wurde außerdem eine Messung mit einem Thermoelement gemacht, das um das Trennrohr gewickelt war. Die Schweißstelle saß aber offenbar nicht dicht genug

Versuch	A	B
Dauer (Stunden)	337	308 (281)
Elektrolysestrom, Mittelwert (mA)	174	159 (170)
Transportierte Ladung (Ah)	58,7	49,1 ( 47,7)
Stromdichte (A/cm <sup>2</sup> )	2,8	3,1 ( 3,3)
Temperatur im Trennrohr (geschätzt) °C	650	610
Trennrohr, Innendurchmesser (mm)	4,4	3,9
Trennrohr, Länge (cm)	21	20
Masseneffekt (—μ)	0,035	0,035 (0,036)

Tab. 1. Daten der zwei Hauptversuche und die daraus berechneten Masseneffekte. Bei Versuch B beziehen sich die eingeklammerten Zahlen auf die Auswertung, bei der die Behebung einer Störung als Versuchsbeginn betrachtet wurde.

<sup>1</sup> A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **6 a**, 489 [1951].  
<sup>2</sup> A. KLEMM, E. LINDHOLM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **7 a**, 560 [1952].  
<sup>3</sup> A. LUNDÉN u. W. HERZOG, Z. Naturforschg. **11 a**, 520 [1956].

<sup>4</sup> H. BLOOM, J. O'M. BOCKRIS, N. E. RICHARDS u. R. G. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2044 [1958].  
<sup>5</sup> Leitfähigkeitsdata: E. H. CROOK u. J. O'M. BOCKRIS, wird veröffentlicht.



am Trennrohr, denn die Übertemperatur ergab sich so etwa 2,2-mal kleiner als nach der erstgenannten Methode.

Nach der Elektrolyse wurde das Trennrohr in acht Proben zerlegt, und das Salz wurde in AgBr überführt und gewogen.

Für die Massanalyse wurde ein Massenspektrometer ( $60^\circ$  Ablenkung, 20 cm Krümmungsradius) unseres Instituts verwendet. Im Ionisationsraum einer Nierschen Elektronenstoß-Ionenquelle wurden die Proben als AgBr aus einem rostfreien Stahlriegelchen verdampft, das mittels der Glühfaden-Kathode einer 6X4-Radioröhre erwärmt wurde.

Die Spitzen 79 und 81 ( $\text{Br}^+$ ) sowie 80 und 82 ( $\text{HBr}^+$ ) wurden verglichen. Das Meßverfahren ähnelte dem früher für Lithium beschriebenen<sup>6</sup>. Im allgemeinen waren die  $\text{HBr}^+$ -Spitzen etwa dreimal so groß als die  $\text{Br}^+$ -Spitzen, stabiler als die letzteren und weniger vom Untergrund-Spektrum beeinflusst. Deshalb sind in Tab. 2 die Ergebnisse für die Spitzen 80–82 angegeben. Nach einer Korrektur für den Untergrund stimmten die  $\text{Br}^+$ -Messungen innerhalb ca. 0,1% mit den Tabellenwerten überein. Die  $\text{HBr}^+$ -Ionenströme waren bei guter Auflösung von der Größenordnung  $10^{-11}$  A.

Die Genauigkeit der Relativmessungen wurde vor allem durch Memory-Erscheinungen begrenzt. Die Wände des Ionisationsraumes waren nach jeder Messung von einer gelblichen AgBr-Schicht belegt. Deshalb mußte die ganze Ionenquelle nach jeder Probe sorgfältig in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , Wasser und Alkohol gewaschen werden, und es konnte nur eine Probe pro Tag vermessen werden. Die Heizeinheit wurde für jede Probe erneuert. — Die Salzbelegung bedeutete auch schlechte Probenökonomie und Fokus-Schwankungen. Wahrscheinlich hätten diese Schwierigkeiten durch eine höhere Ionenquellentemperatur vermieden werden können, aber es war schwer, den Ionisationsraum auf mehr als ca.  $230^\circ\text{C}$  zu erwärmen.

Durch möglichst konstante Meßparameter und durch gründliches Waschen und Ausheizen nach jeder Probe konnte jedes Isotopenverhältnis inner-

Ver- such Nr.	Probe Nr.	Länge mm	ZnBr <sub>2</sub> mg	<sup>79</sup> Br/ <sup>81</sup> Br
A	1	17	503,2	$1,298 \pm 0,005$
	2	31	829,8	$1,128 \pm 0,005$
	3	31,5	786,3	$1,046 \pm 0,005$
	Normal			$1,024 \pm 0,004$
B	1	10	369,1	$1,307 \pm 0,006$
	2	30	709,7	$1,137 \pm 0,005$
	3	28,9	619,7	$1,049 \pm 0,005$
	Normal			$1,022 \pm 0,004$

Tab. 2. Analysenergebnisse. Nur die Proben mit Isotopenanreicherung sind angeführt.

halb ca. 0,25% reproduziert werden. In Tab. 2 sind die Fehlergrenzen auch mit Rücksicht auf das Untergrundspektrum und auf die Konstanz des Verdampfens der Proben geschätzt.

Die Berechnung des Masseneffekts<sup>7</sup> (Tab. 1) ergab als Mittelwert  $\mu^- = -0,035 \pm 0,002$ .

## Diskussion

Bisher sind Masseneffekte für Anionen in fünf Halogeniden gemessen worden. In Tab. 3 sind diese Masseneffekte ( $\mu^-$ ) mit denjenigen der Kationen ( $\mu^+$ ) und den Überföhrungszahlen ( $U^-$ ) zusammengestellt. Die angegebenen Temperaturen sind mit Unsicherheiten von vielleicht  $\pm 50^\circ\text{C}$  behaftet. Die Temperaturabhängigkeit des Masseneffektes ist nur für Chlorionen in  $\text{TlCl}$  untersucht worden<sup>8</sup>, wo es sich ergab, daß der Masseneffekt mit steigender Temperatur um etwa 19% pro  $100^\circ\text{C}$  abnimmt.

1 Salz	2 Anion — $\mu^-$	3 Kation — $\mu^+$	4 $U^-$	5 $U^-A^-$ Experimentelle Werte	6 $U^+A^+$	7 $\frac{0,054}{U^-}$	8 $\frac{0,15}{U^+}$
ZnCl <sub>2</sub>	0,043 ( $620^\circ$ )	0,078 ( $650^\circ$ )	0,40	0,054	0,146	0,14	0,25
ZnBr <sub>2</sub>	0,035 ( $630^\circ$ )	0,11 ( $500^\circ$ )	—	0,054	0,153	—	—
PbCl <sub>2</sub>	0,052 ( $610^\circ$ )	0,024 ( $600^\circ$ )	0,76	0,056	0,091	0,07	0,63
PbBr <sub>2</sub>	0,044 ( $510^\circ$ )	—	0,65	0,052	—	0,08	0,43
TlCl	0,077 ( $565^\circ$ )	0,040 ( $530^\circ$ )	0,49	0,083	0,150	—	0,29

Tab. 3. Masseneffekte<sup>8</sup> ( $\mu^-$ ,  $\mu^+$ ) und Überföhrungszahlen ( $U^-$ )<sup>9, 10</sup> für einige Halogenide. Die geschätzten Meßtemperaturen sind in Klammern angegeben. Durch Multiplikation der Masseneffekte (Spalte 2 und 3) mit den Klammerausdrücken der Gl. (1) bzw. (2) werden die in Spalte 5 und 6 angegebenen Produkte  $U^\pm A^\pm$  [Gl. (4)] erhalten.

<sup>6</sup> A. LUNDÉN, S. CHRISTOFFERSON u. A. LODDING, Z. Naturforschg. **13 a**, 1034 [1958].

<sup>7</sup> A. KLEMM, Z. Naturforschg. **1**, 252 [1946].

<sup>8</sup> W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **13 a**, 7 [1958].

Für die Überführungszahlen<sup>9, 10</sup> ist eine merkliche Temperaturabhängigkeit nur bei  $\text{PbBr}_2$  gefunden worden. Obwohl die verschiedenen Masseneffekte nicht alle bei einer bestimmten charakteristischen Temperatur verglichen werden können, kann es sich doch lohnen, Zusammenhänge zwischen den Masseneffekten zu suchen.

Formal können die Masseneffekte der Anionen der vier zweiwertigen Halogenide durch die Formel

$$\mu^- = -0,054 \left(1 + \frac{m^-}{2,2 m^+}\right)^{-1} \quad (1)$$

dargestellt werden, wobei die maximale Differenz zwischen den Meßwerten und der Gleichung nur 0,002 beträgt. Dagegen weicht  $\mu^-$  für  $\text{TlCl}$  von dieser Gleichung weit ab. Eine entsprechende empirische Gleichung ist von KLEMM<sup>11</sup> für die Kationen der Halogeniden gefunden worden:

$$\mu^+ = -0,15 \left(1 + \frac{m^+}{2,1 m^-}\right)^{-1}. \quad (2)$$

Diese Gleichung ist ursprünglich aus nur vier Kationen-Masseneffekten berechnet worden. Wenn man alle elf heute bekannten Kationen-Masseneffekte durch eine neue Gleichung darstellt, zeigt es sich, daß Gl. (2) besser als die neue Gleichung zu fast allen gemessenen Masseneffekten paßt. Der Grund dafür ist, daß ein Masseneffekt, nämlich  $\mu^+$  für  $\text{PbCl}_2$  (s. Anm.<sup>12</sup>), um etwa 40% kleiner als der aus Gl. (2) folgende Wert ist. Wenn man nur die sieben untersuchten einwertigen Halogenide<sup>6, 8</sup> zugrunde legt, bekommt man

$$\mu^+ = -0,15 \left(1 + \frac{m^+}{2,0 m^-}\right)^{-1}, \quad (3)$$

d. h. fast die Gl. (2), die wir im folgenden verwenden werden. Durch Multiplikation der experimentell

gefundenen Masseneffekte mit den Klammerausdrücken der Gl. (1) bzw. (2) wird das oben erwähnte Versagen der beiden Gleichungen für  $\text{TlCl}$  ( $\mu^-$ ) bzw.  $\text{PbCl}_2$  ( $\mu^+$ ) ersichtlich (vgl. Tab. 3, Spalte 5 und 6).

Bemerkenswert ist, daß in Gl. (1) und (2) fast dieselbe Nenner-Konstanten auftreten. KLEMM hat nach einem Platzwechselmodell Gleichungen abgeleitet, die allgemein lauten:

$$\mu = -U A \left(1 + \frac{m'}{m''}\right)^{-1}. \quad (4)$$

$m'$  und  $m''$  sind zwei gegeneinander schwingende Massen<sup>2, 13</sup>.  $2A$  wurde als der Bruchteil „spontaner Sprünge“<sup>2</sup> oder als  $m/M$  interpretiert<sup>13</sup>, wo  $M$  eine charakteristische Masse ist, welche die Masse  $m$  des springenden Teilchens enthält. Formal kann man  $A$  schätzen, wenn man die Konstanten 0,054 und 0,15 der Gl. (1) bzw. (2) durch die experimentell gefundenen Überführungszahlen dividiert. Die erhaltenen Faktoren  $A^-$  und  $A^+$  für Anionen bzw. Kationen sind in den Spalten 7 und 8 der Tab. 3 angegeben. Für eine weitere Diskussion sind neue Messungen erforderlich, vor allem von Temperaturabhängigkeiten und von  $\mu^-$  in einigen einwertigen Halogeniden.

Diese Arbeit ist von Wilhelm och Martina Lundgrens Vetenskapsfond und von Atomkommittén finanziell unterstützt worden. Wir danken Herrn Professor N. RYDE für sein freundliches Interesse, und Herrn Fil. Mag. L.-E. WALLIN für seine Mitwirkung bei den Versuchen.

Anm. b. d. Korrr.: Noch nicht abgeschlossene Messungen von LUNDÉN und BLOMQUIST zeigen, daß auch  $\text{PbBr}_2$  betreffend  $\mu^+$  von Gl. (2) abweicht. Vorläufig wurde  $\mu^+ = -0,040$  erhalten, entsprechend  $U^+ A^+ = 0,089$  in Tab. 3, d. h. die Übereinstimmung zwischen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{PbBr}_2$  ist gut.

<sup>9</sup> R. W. LAITY u. F. R. DUKE, J. Electrochem. Soc. **105**, 97 [1958]. — Betreffend H. BLOOM u. N. J. DOULL, J. Phys. Chem. **60**, 620 [1956] vgl. H. BLOOM u. D. W. JAMES, J. Phys. Chem. **63**, 757 [1959].

<sup>10</sup> A. LUNDÉN, wird veröffentlicht.

<sup>11</sup> A. KLEMM, Z. Naturforschg. **6a**, 487 [1951].

<sup>12</sup> A. LUNDÉN, G. HORLITZ u. P. SIGNER, Z. Naturforschg. **11a**, 280 [1956].

<sup>13</sup> A. KLEMM, Physikertagung Wiesbaden 1955, S. 73.