

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

Von ARNOLD LUNDÉN und GÖRAN BLOMQVIST

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg,
und aus der AB Atomenergi, Stockholm

(Z. Naturforschg. 15 a, 950—952 [1960] ; eingegangen am 20. August 1960)

Durch elektrolytische Überführung wurden die leichten Bleiisotope an der Grenze zwischen geschmolzenem LiBr und PbBr₂ angereichert. Der Masseneffekt (relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten/relative Differenz der Massen) ergab sich zu $\mu = -0,041 \pm 0,006$, wodurch bestätigt wurde, daß diese Größe in Bleihalogeniden kleiner als in anderen Halogeniden ist.

Der Isotopieeffekt des Kations bei elektrolytischer Überführung ist bisher in elf geschmolzenen oder festen Halogeniden gemessen worden, wobei sich ergeben hat, daß der sog. Masseneffekt (relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeit/relative Differenz der Massen) für Bleichlorid etwa 40% kleiner ist als nach einer für die anderen Salze geltenden Regel^{1, 2}. Wir stellten uns die Aufgabe, Bleibromid und -chlorid hinsichtlich des Masseneffektes des Bleiions zu vergleichen.

Die Kette Kathodenkohle/Pb/PbBr₂/LiBr/PbBr₂/Anodenkohle + Br₂ wurde elektrolysiert. Sowohl die Versuchsanordnung als der allgemeine Verlauf des Versuches entsprachen einer früheren Untersuchung des Masseneffektes des Lithium-Ions in derselben Salzkette^{3, 4}. Der Versuch dauerte 120 Std. mit einer Stromdichte von etwa 4,0 A/cm², und die transportierte Ladung war 20,6 Ah. Die Temperatur im Ofen

war 570 °C, und im Trennrohr wurde sie zu 590 °C geschätzt. Nach dem Erkalten wurde das Trennrohr in neun Proben zerlegt.

Zur Analyse wurden auch zwei Proben aus dem Kathodenraum genommen; Probe 0 oberhalb des Trennrohres und 00 mehr als 15 cm weiter entfernt*. Das einzig Neue bei der chemischen Behandlung^{3, 4} war, daß das erhaltene PbSO₄ durch eine Reaktion zwischen neugefälltem PbS und HJ für die Massenanalyse in PbJ₂ überführt wurde⁵. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Häufigkeiten der Bleiisotope sind mit einem Massenspektrometer der AB Atomenergi (90° Ablenkung; Radius 30 cm) gemessen worden. Das Instrument hat eine NIERSCHE Gasionenquelle, und die Spitzen wurden mit einem „Vibrating Reed“-Verstärker und Schreiber registriert. Der Gaseinlaß aus Glas war von konventioneller Ausführung mit geschliffenen Hähnen, welches einige Schwierigkeiten bei unseren Messungen veranlaßte. Für die Analysen wurden die Proben in Pb(CH₃)₄ durch eine GRIGNARD-Reaktion zwischen PbJ₂ und

Probe Nr.	Länge cm	PbBr ₂ mg	LiBr mg	NaBr mg	KBr mg	Gemessene relative Häufigkeiten				100 x %	⁷ Li/ ⁶ Li
						204	206	207	208		
00	—	161,0	7052	—	—	5,91	100	90,9	217,7	—	—
0	—	112,7	6863	171	18	5,89	100	90,7	218,9	—	12,38 ± 0,05
1	2,0	22,9	805	90	13	—	—	—	—	—	12,56 ± 0,04
2	3,3	8,8	357	62	9	—	—	—	—	—	23,06 ± 0,05
3	2,78	73,3	131	36	37	6,31	100	89,7	209,8	46	24,84 ± 0,05
4	2,75	680,5	12	12	9	6,29	100	90,1	210,8	57	—
5	2,62	662,5	5	5	2	6,17	100	91,5	215,8	82	—
6	2,8	645,3	18	25	10	6,11	100	92,2	219,0	84	—
7	3,2	824,2	48	58	26	6,03	100	92,4	219,9	84	—
8	2,97	768,6	17	16	9	6,05	100	92,8	220,5	—	—
9	3,6	2295,0	2	2	1	6,04	100	92,8	220,9	—	—

Tab. 1. Analysenergebnisse. Die Proben 00 und 0 stammen aus dem Kathodenraum. Das Trennrohr bildete ein U-Rohr^{3, 4} mit den Proben 1—6 in einem Schenkel. x = Bruchteil des Ausgangsbleies I, siehe Tab. 2 und die Gln. (2) und (3).

¹ A. LUNDÉN, G. HORLITZ u. P. SIGNER, Z. Naturforschg. 11 a, 280 [1956].
² A. LUNDÉN u. A. LODDING, Z. Naturforschg. 15 a, 320 [1960].
³ A. LUNDÉN, S. CHRISTOFFERSON u. A. LODDING, Z. Naturforschg. 13 a, 1034 [1958].

⁴ A. LUNDÉN, S. CHRISTOFFERSON u. A. LODDING, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. Nr. 221, Göteborg 1959.
* Die beiden Proben entsprachen also etwa den Positionen B bzw. E der Abb. 1 in Anm. ⁴.
⁵ R. BENEDIKT, Chem. Ztg. 16, 43 [1892].



CH_3MgBr überführt⁶. Die Messungen wurden an dem Ion $\text{Pb}(\text{CH}_3)_3^+$, d. h. für die Massenzahlen 249–254 ausgeführt. Um die korrekten Isotopen-Häufigkeiten zu erhalten, muß man Korrekturen nach BATE, MILLER und KULP für C^{13} in den Methylgruppen und für die Bildung des Ions $\text{Pb}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2^+$ machen⁷.

Die nach dieser Methode erhaltenen Häufigkeiten der Bleisotope dürften mit einem Fehler von etwa 1% behaftet sein. Die Messungen können aber Memory-Erscheinungen wegen der Löslichkeit von $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ im Hahnfett aufweisen. Darum wurde nach jeder Probe das Gaseinlaßsystem gewaschen und das Massenspektrometer bei 200 °C ausgeheizt. Eine andere Fehlerquelle ist das Vorhandensein störender Ionen von Nebenprodukten, die gleichzeitig mit $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ gebildet worden sind. Dies ist von Bedeutung, wenn die Substanzmengen der Proben sehr klein sind. Der Effekt konnte jedoch entweder durch die Forderung der Übereinstimmung von Doppelproben oder, wenn (bei Probe 0 und 3) die Substanzmenge nicht zu Doppelproben ausreichte, durch Verwenden einer genügend großen Probe zum großen Teil eliminiert werden.

Probe 9 wurde bei den Messungen als Standard verwendet. Sie wurde durchschnittlich einmal je drei Proben gemessen. Die Proben 00 und 4–8 wurden zweimal gemessen. Die Menge von PbBr_2 in den Proben 1 und 2 war zu klein für eine genügende Meßgenauigkeit. Die Proben 8 und 9 besitzen die normale Isotopenhäufigkeit, und die Anreicherung der leichten Isotope fällt von Probe 3 bis 7 ab, so daß sie bei einer Meßgenauigkeit von 1% in Probe 7 nicht ganz sicher festzustellen ist. Es ist zu bemerken, daß die beiden Proben 0 und 00, die miteinander gut übereinstimmen, eine beträchtliche Abweichung von sämtlichen anderen Proben aufweisen. Der Grund dafür ist, daß bei dem Beschicken des Gefäßes PbBr_2 von verschiedenen Lieferungen für den Kathodenraum bzw. Anodenraum und Trennrohr verwendet wurde. Die Massenanalyse der Probe 0 bestätigt jetzt, daß das PbBr_2 dieser Probe nicht aus dem Trennrohr stammte, sondern, wie erwartet, von der Kathode aus durch Diffusion und Konvektion eingedrungen war. Es ist zu bemerken, daß in sämt-

lichen Proben 0, 1 und 2 der PbBr_2 -Gehalt fast gleich ist, etwa 0,5 Mol-Prozent.

Während des Versuches wurde also eine kleine Menge PbBr_2 von der Kathode zum Trennrohr und dann weiter nach unten durch die Grenze überführt. Das PbBr_2 an der Anodenseite der Grenze, in welchem eine Anreicherung der leichten Bleisotope stattfand, wurde also dauernd „verdünnt“, und es besteht jetzt die Frage, welche Bedeutung dies für die Auswertung des Versuches hat. Die Proben 3–9 enthalten insgesamt fast 6 g PbBr_2 . Aus der Massenanalyse wurde berechnet (siehe unten), welcher Teil jeder Probe 3 bis 7 aus dem Kathodenraum stammt. Das Ergebnis ist, daß insgesamt 0,68 g PbBr_2 zugeführt worden ist. Wenn andererseits der Gehalt von PbBr_2 an der Kathodenseite des Trennrohres stets 0,5 Mol-Prozent gewesen wäre, würde dies eine transportierte Menge von etwa 1,4 g PbBr_2 bedeuten⁸. Wenn, wie hier, frisches PbBr_2 nur langsam durch die Grenze zugeführt ist, wird die entstehende Isotopenanreicherung nur über eine längere Strecke verteilt, und die maximale Anreicherung (Vervielfachung, theoretische Plattenzahl) wird kleiner. Der berechnete Masseneffekt wird aber korrekt unter der einzigen Bedingung, daß am Ende des Versuches eine befriedigende Länge des Trennrohres Salz mit der „normalen“ Häufigkeit enthält. Die praktische Reichweite der Anreicherung war bei unserem Versuch etwa 8,5 cm und die effektive Diffusionskonstante 4,6 cm²/Tag, d. h. mehr als bei den Versuchen mit PbCl_2 (siehe Anm.⁹).

Bei früheren Arbeiten mit Elementen, die mehr als zwei Isotope haben, wurden immer die gemessenen Häufigkeiten nach einer von KLEMM angegebenen Methode ausgeglichen¹. Wenn wir aber den Mittelwert der Proben 8 und 9 als normale Häufigkeit annehmen, gibt diese Berechnung für die Proben 3 bis 7, daß sämtliche gemessenen Häufigkeiten für Masse 207 zu niedrig, für 208 dagegen zu hoch sind. (206 als Standard wie in Tab. 1 **.)

Dies zeigt, daß der Beitrag vom PbBr_2 des Kathodenraumes zur „Normalprobe“ nicht vernachlässigt werden kann. Für jede Probe 3 bis 7 muß ein eigenes Vergleichsblei berechnet werden, das als eine Mischung zweier verschiedener Ausgangsbleie zu betrachten ist. Als Ausgangsblei wurden die Mittelwerte der Proben 8

⁶ C. B. COLLINS, R. M. FARQUHAR u. R. D. RUSSELL, Bull. Geol. Soc. Amer. **65**, 3 [1954].

⁷ G. L. BATE, D. S. MILLER u. J. L. KULP, Anal. Chem. **29**, 84 [1957].

⁸ In diesem Zusammenhang kann auch ein Vergleich mit Beweglichkeitsmessungen in LiCl-PbCl_2 von Interesse

sein. Siehe A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforschg. **12 a**, 319 [1957].

⁹ Vgl. A. LUNDÉN, Dissertation, Göteborg 1956.

** Die ausgeglichenen Häufigkeiten geben einen Masseneffekt (ohne Korrektion für Ladungstransport von anderen Ionen) $\mu = -0,047$, der offenbar zu hoch ist.

und 9 bzw. 00 und 0 gewählt, die sich hauptsächlich in den Gehalten der Massen 206 und 207 unterscheiden, siehe Tab. 2. Bezogen auf das schwere Isotop ^{208}Pb soll für jede Probe die relative Anreicherung von ^{206}Pb zweimal größer als diejenige von ^{207}Pb sein, d. h.

$$\frac{a_e}{a_0} - 1 = 2 \left(\frac{b_e}{b_0} - 1 \right), \quad (1)$$

wo $a = {}^{206}\text{Pb}/{}^{208}\text{Pb}$ und $b = {}^{207}\text{Pb}/{}^{208}\text{Pb}$.

Der Index e bedeutet die am Ende des Versuches gemessenen Häufigkeiten (Tab. 1) und o gibt die hypothetische „Normalprobe“ an, die ein Gemisch der mit I bzw. II bezeichneten Ausgangsbleie ist (Tab. 2). Mit x als dem Bruchteil von Blei I bekommen wir

$$a_o = x a_I + (1-x) a_{II}, \quad (2)$$

$$b_o = x b_I + (1-x) b_{II}. \quad (3)$$

Aus den Gln. (1) bis (3) wurde für jede Probe x berechnet, siehe Tab. 1.

Ausgangsblei	Berechnet aus Proben	Häufigkeiten; %			
		204	206	207	208
I	8 u. 9	1,44	23,84	22,12	52,60
II	00 u. 0	1,42	24,10	21,88	52,60

Tab. 2. Die beiden Ausgangsbleie, aus denen die verschiedenen Proben als zusammengesetzt zu betrachten sind.

Da es für jede Probe eine eigene „Normalprobe“ gibt, muß eine kleine Änderung in der Gleichung zur Berechnung der relativen Differenz der Wandungsgeschwindigkeiten ($\Delta w/w$) gemacht werden¹⁰:

$$\frac{\Delta w}{w} = \left(\frac{\sum {}^{206}\text{N}_e^n}{\sum {}^{206}\text{N}_o^n} - \frac{\sum {}^{208}\text{N}_e^n}{\sum {}^{208}\text{N}_o^n} \right) \frac{F N_{\text{Pb}}}{L}. \quad (4)$$

In Probe n sind am Ende des Versuchs ${}^{206}\text{N}_e^n$ Mole $^{206}\text{PbBr}_2$, während die „Normalprobe“ ${}^{206}\text{N}_o^n$ Mole enthält. Die Summation geht über alle Proben 3 bis 7. Diese Proben enthalten insgesamt N_{Pb} Äquivalente PbBr_2 . L/F ist die von PbBr_2 transportierte Ladungsmenge (in Faraday), über die eine gewisse

Unsicherheit besteht, da die chemische Analyse^{***} zeigt, daß auch Alkalibromide im Trennrohr vorhanden waren. Es wurde geschätzt¹¹, daß 90% der mit dem COULOMB-Meter gemessenen Ladung von PbBr_2 transportiert wurde, und unter dieser Voraussetzung wird der Masseneffekt $\mu = -0,041 \pm 0,006$.

Die obersten 7 cm des Trennrohres enthielten hauptsächlich LiBr_2 , in dem ^7Li an der Grenze angereichert wurde. Vermutlich war das Häufigkeitsverhältnis der Lithiumisotope schon nach einigen Stunden stationär. Das Ergebnis einer Li-Messung mit dem Göttinger Massenspektrometer war ganz in Übereinstimmung mit der früheren Untersuchung³ (siehe Tab. 1).

Der gefundene Masseneffekt des Blei-Ions in PbBr_2 ist etwa 60% des Wertes nach der Gleichung

$$\mu^* = -0,15 \left(1 + \frac{m^+}{2,1 m^-} \right)^{-1} \quad (5)$$

(m^+ und m^- = Masse des Kations bzw. Anions). Durch Multiplikation des Masseneffektes mit dem Nenner der Gl. (5) erhält man die Größe

$$U^* A^* = 0,093 \quad (\text{vgl. Anm. } ^2).$$

Dies stimmt gut mit dem PbCl_2 -Versuch^{1, 2} überein. Für die beiden Bleihalogenide paßt also ein Faktor 0,092 besser als 0,15 in Gl. (5). Durch weitere Messung der Masseneffekte in anderen Salzen kann die Gültigkeit formaler Gleichungen wie (5) festgestellt werden (vgl. Anm. ²), aber tieferes Verständnis verlangt auch die Messung anderer Größen, wie Selbstdiffusionskoeffizienten, Leitfähigkeiten und Überführungszahlen¹².

Wir danken Fräulein Ciling. S. CHRISTOFFERSON und Herrn M. LÖVENBY für ihre Mitwirkung bei dem Versuch und Fräulein Fil. Kand. K. LINDQVIST für die Massanalyse der Lithiumproben.

*** Die Summe der Alkalibromide wurde als Differenz der gesamten Salzmenge und des PbBr_2 berechnet, und die relativen Mengen von Li, Na und K wurden spektralphotometrisch gemessen⁴. Ca war nicht vorhanden. Für die Proben 3–9 sind die in Tab. 1 angegebenen Alkaligehalte mit großen Fehlern behaftet.

¹⁰ Vgl. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **1**, 252 [1946].

¹¹ S. FLOBERG, A. KLEMM u. C. LANG, Z. Naturforschg. **8a**, 562 [1953]. — A. LUNDÉN u. E. BERNE, Z. Naturforschg. **9a**, 684 [1954].

¹² A. KLEMM, Z. Naturforschg. **15a**, 173 [1960].