

Anreicherung des schweren Silberisotops durch Ionenwanderung in α -AgJ

Von ALFRED KLEMM

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforsch. 2a, 9–16 [1947]; eingegangen am 15. Aug. 1946)

Festes α -AgJ wurde bei 230° C zwischen einem Stück Kohle als Anode und einem Silberblech als Kathode während 20 Stdn. mit einer anodischen Stromdichte von 2 A/cm² elektrolysiert. Das nach der Elektrolyse übriggebliebene Silberjodid in der Nähe der Anode wurde massenspektrographisch untersucht. Unmittelbar an der Anode bestand das Silber aus 49% ¹⁰⁷Ag und 51% ¹⁰⁹Ag. Die Zusammensetzung des Silbers ging mit zunehmendem Abstand von der Anode kontinuierlich in die natürliche (52% ¹⁰⁷Ag und 48% ¹⁰⁹Ag) über, die ungefähr 2,3 cm von der Anode entfernt erreicht wurde. Zwischen der relativen Massendifferenz der Silberionen und der relativen Differenz ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten im α -AgJ ergab sich daraus die Beziehung $(w_1 - w_2)/\bar{w} = -0,11 (m_1 - m_2)/\bar{m}$. Aus älteren, negativ verlaufenen Anreicherungsversuchen folgt für Ionenwanderung in Wasser: $(w_1 - w_2)/\bar{w} < -0,018 (m_1 - m_2)/\bar{m}$.

Versuche, Isotope durch Ionenwanderung zu trennen, wurden 1921 von A. Lindemann¹ angeregt und bald darauf in USA,² Österreich³ und England⁴ durchgeführt. Diese Versuche blieben jedoch, wie J. Kendall⁵ 1942 der Royal Society zusammenfassend mitteilte, trotz großer experimenteller Anstrengungen ohne Erfolg. Die Gründe dafür waren folgende: 1. Man verwandte wäßrige Lösungen, weil diese am bequemsten zu handhaben sind. Die Hydratisierung der Ionen bewirkt aber eine Angleichung der Wanderungsgeschwindigkeiten. 2. Die Nachweismethode (chemische Atomgewichtsbestimmung) war nicht sehr genau.

Im Folgenden wird berichtet, wie durch Verwendung nichtsolvatisierter Ionen (Ag⁺ in α -AgJ) und durch massenspektrographische Analyse erstmals eine Isotopentrennung durch Ionenwanderung nachweisbar wurde⁶.

Es sei daran erinnert, daß die Anreicherung von ²H, ⁷Li und ¹⁸O in Elektrolyserückständen nicht durch die Ionenwanderung im Elektrolyten, sondern durch den elektrodischen Abscheidungsmechanismus entsteht.

Dies folgt z. B. aus der Tatsache, daß die Deuteriumanreicherung nicht sehr davon abhängt, ob der Elektrolyt sauer oder alkalisch ist.

Prinzip des Verfahrens

Die α -Phase des Silberjodids, deren Existenzbereich zwischen einem Umwandlungspunkt bei 145,8° C und dem Schmelzpunkt bei 502° C liegt, zeichnet sich dadurch aus, daß in ihr die Beweglichkeit der Ag⁺-Ionen von der gleichen Größenordnung wie in geschmolzenem AgJ ist (z. B. bei 230° C: $D_{Ag} = 2 \text{ cm}^2/\text{d}^2$, $\kappa = 1,7 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ⁸). Spannt man eine Stange α -AgJ zwischen eine Anode aus Kohle und eine Kathode aus Silber, so entwickeln sich an Anode und Kathode dem Strom äquivalente Mengen von Joddampf und Silber. Dabei wird das AgJ an der Anode scheinbar aufgezehrt, weil dort das Gitter der Jodionen, das dem α -AgJ die Form gibt, abgebaut wird. Wenn nun ¹⁰⁷Ag⁺ eine größere Beweglichkeit besitzt als ¹⁰⁹Ag⁺, dann wird sich ¹⁰⁷Ag im kathodisch abgeschiedenen Silber und ¹⁰⁹Ag im anodennahen AgJ anreichern.

¹ A. Lindemann, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A, **99**, 102 [1921].

² J. Kendall u. E. Crittenden, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **9**, 75 [1923]; J. Kendall u. F. White, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **10**, 458 [1924].

³ Murmann, Österr. Chemiker-Ztg. **26**, 14 [1924].

⁴ G. Pilley, Philos. Mag. J. Sci. **49**, 892 [1925]; E. Jette, Philos. Mag. J. Sci. **3**, 258 [1927].

⁵ J. Kendall, Nature [London] **150**, 136 [1942].

⁶ A. Klemm, Naturwiss. **32**, 69 [1944] (kurze Originalmitteilg.).

⁷ C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Z. anorg. allg. Chem. **177**, 253 [1929].

⁸ C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. Physik. Chem. **87**, 513 [1914].



Abschätzung der Trennwirkung

Wir geben Anreicherungen durch den Trennfaktor

$$Q_{1,2} = n_1 n_2^0 / n_2 n_1^0$$

an. Es bedeutet: n (cm^{-3}) Konzentration, 1 und 2 ^{107}Ag und ^{109}Ag , 0 natürliches Gemisch. Die Wanderungsgeschwindigkeiten von $^{107}\text{Ag}^+$ und $^{109}\text{Ag}^+$ bezeichnen wir mit w_1 und w_2 , die mittlere mit

$$\bar{w} = (n_1 w_1 + n_2 w_2) / (n_1 + n_2).$$

Da das AgJ an der Kathode dauernd das natürliche Mischungsverhältnis n_1^0/n_2^0 behält, ist der durch den Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten hervorgerufene Trennfaktor des abgetrennten Silbers $Q_{1,2} = w_1/w_2$. Er ist von der Elektrolysedauer unabhängig und unmeßbar klein.

Im Inneren des AgJ, dessen Querschnitt konstant sei, beginnt die Anreicherung des ^{109}Ag an der Anode und breitet sich von dort durch Diffusion in das AgJ hinein aus. Dieser als „Stauung“ bezeichnete Vorgang wurde in einer früheren Arbeit⁹ berechnet. Wir wollen ihn hier etwas vereinfacht betrachten: Aus der genauen Rechnung entnehmen wir, daß sich der Konzentrationsabfall nach einer Elektrolysedauer t von $x = 0$ bis ungefähr $x = \sqrt{\pi Dt}$ erstreckt (x = Abstand von der Anode). Dies ist plausibel, da Diffusionslängen immer von der Größenordnung \sqrt{Dt} sind. Nun gilt offenbar

$$\int_0^{\sqrt{\pi Dt}} n_{1,2} dx = \bar{n}_{1,2} \sqrt{\pi Dt} = n_{1,2}^0 (\sqrt{\pi Dt} + wt - w_{1,2} t), \quad (1)$$

denn die Menge $^{107,109}\text{Ag}$ links einer Stelle im Jodgitter ist gleich der Menge, die zur Zeit $t = 0$ links war, minus der Menge, die in der Zeit t vorbeigewandert ist. Aus (1) ergibt sich

$$Q_{2,1} = \frac{\bar{n}_2 n_1^0}{n_1 n_2^0} \approx 1 + \frac{\bar{w} t}{\sqrt{\pi Dt}} \frac{w_1 - w_2}{\bar{w}}. \quad (2)$$

Die „Entmischbarkeit“ $(w_1 - w_2)/\bar{w}$ ist eine Konstante, während die mittlere „Vervielfachung“ $\bar{w}t/\sqrt{\pi Dt}$ um so größer ist, je größer die Strom-

dichte i und die Elektrolysedauer t sind. Es hat sich gezeigt, daß zur Erreichung einer bequem nachweisbaren Isotopenanreicherung eine Stromdichte von 2 A/cm^2 bei 20 Stdn. Elektrolysedauer ausreicht. Dabei wird eine Silberjodidsäule der Länge $\bar{w}t = 65 \text{ cm}$ zersetzt, und die Anreicherung ist bei 230°C ($D_{\text{Ag}} = 2 \text{ cm}^2/\text{d}$) innerhalb eines Anodenabstandes von $\sqrt{\pi Dt} = 2,3 \text{ cm}$ zu suchen.

Darstellung des Silberjodids

Für den Hauptversuch wurden ungefähr 270 g AgJ benötigt.

Das Ziel der Darstellung von Silberjodid für diese Versuche ist die Gewinnung eines Präparates, das eine möglichst geringe Neigung zur Bildung von Silberendriten aufweist. Das Silberjodid muß deshalb frei von allen Beimengungen sein, die beim Erhitzen eine Zersetzung in Silber und Jod begünstigen. Man hat demnach hauptsächlich darauf zu achten, daß das Präparat nur so viel Silber enthält, als dem stöchiometrischen Verhältnis entspricht, und daß in das Präparat keine organischen Bestandteile, z. B. Staubfäden oder Gummiteilchen, gelangen. Darstellungsvorschriften findet man bei C. Tubandt und E. Lorenz⁸, C. Tubandt und S. Eggert¹⁰ sowie bei E. Cohen und D. van Dobbenburgh¹¹.

Man fällt das Silberjodid bei dunkelrotem Licht durch Zusammengeben von wäßrigen Silbernitrat- und Kaliumjodidlösungen. Da das Silberjodid aus der Lösung Silberionen adsorbiert, muß angestrebt werden, daß es möglichst wenig mit Silberionen in Berührung kommt. Dies wird dadurch erreicht, daß man 1. in verdünnter Lösung (ca. $0,01 \text{ g/cm}^3$) fällt, 2. die Silbernitratlösung langsam unter heftigem Rühren in die Kaliumjodidlösung einfließen läßt und 3. einen 0,5-proz. Überschuß an Kaliumjodid übrigläßt. Infolge des Kaliumjodidüberschusses bildet sich allerdings eine milchige Emulsion¹², die man aber durch Zugabe von Salpetersäure peptisieren kann. Der Niederschlag wird vom Kaliumnitrat getrennt, indem man 12-mal dekantiert, die Flüssigkeitsmenge mit destilliertem Wasser ergänzt und kräftig durchschüttelt. Nötigenfalls wird die Koagulation durch Zugabe weiterer Salpetersäure beschleunigt. Die Fällung von 350 g Silberjodid geschah mit 20 l Wasser, und dann wurden zum Auswaschen des Niederschlags noch einmal 25 l Wasser verbraucht. Der Niederschlag wird im elektrischen Trockenschrank bei bis 200°C gesteigerter Temperatur getrocknet. Es entsteht ein mehr oder weniger harter Kuchen, den man im Achatmörser zu einem feinen Pulver zerstößt. Es ist darauf zu achten, daß keine Glas- oder Porzellansplitter in das Präparat gelangen, weil diese sich bei der Elektrolyse an der Anode ansammeln und dort stören.

¹¹ E. Cohen u. D. van Dobbenburgh, Z. physik. Chem. **137**, 289 [1928].

¹² A. Lottermoser, Z. physik. Chem. **70**, 239 [1910].

⁹ A. Klemm, Z. Naturforschg. **1**, 252 [1946].

¹⁰ C. Tubandt u. S. Eggert, Z. anorg. allg. Chem. **110**, 196 [1920].

Anode und Trennsäule

In einer Handpresse wurden aus AgJ-Pulver etwa 250 Pastillen von 3,9 mm \varnothing und ca. 3 mm Höhe hergestellt. Diese Pastillen wurden in einem Rohr aus Jenaer Geräteglas von genau 4 mm Innen- \varnothing (KPG-Rohr) und ca. 9 mm Außen- \varnothing untergebracht. Beim Erwärmen auf 230°C und Zusammenpressen mit 5 kg/0,126 cm² schmiegt sich die Pastillen fest aneinander und gegen die Glaswand, wobei sich die ursprünglich 74 cm lange Säule um 1 cm verkürzte und ein weiteres Verschieben der Pastillen im Rohr unmöglich wurde. Beim Erkalten nach der Elektrolyse sprengte das Silberjodid wegen seiner Volumenvergrößerung beim Unterschreiten von 145,8°C das Glasrohr.

Die Kohle konnte wegen der Gefahr des Hängenbleibens nicht ganz stramm in das Glasrohr eingepaßt werden, und es blieb deshalb bei der Elektrolyse eine dünne Schicht von Silberjodid zwischen Glas und Kohle stehen. Beim endgültigen Versuch wog diese Schicht ca. 75 mg, also nur 4,5% der 1,65 g AgJ des 2,3 cm langen angereicherten Stückes. Die entwickelten Joddämpfe schlugen sich in den kälteren Teilen des Ofenrohres in Form von Kristallen nieder. An der Stirnfläche der Kohle (Homogenkohle A der Firma Siemens Plania) fand man nach 20 Stdn. Betrieb eine dünne Schicht von schwarzem Staub.

Gelegentlich traten Funken und Stromunterbrechung an der Anode auf (sogenannter Anodeneffekt) und beendeten den Versuch vorzeitig, weil das Glas durch die Hitze des Lichtbogens angegriffen wurde und die Kohle sich festfraß. Die Ursachen des Anodeneffektes waren vermutlich Verunreinigungen im Silberjodid oder Hemmungen beim Nachschieben der Kohle.

Kathode

Als Kathodenvorgang wurde die Abscheidung von Silber aus α -AgJ auf Silberblech gewählt. Diese Abscheidung geschieht in Form von Silberfäden, die bei niedriger Stromdichte einen dichten Pelz von einheitlicher Fadenlänge bilden, der sich zwischen das Silberblech und das Salz drängt. Bei hoher Stromdichte wachsen einzelne Fäden in Richtung der Stromlinien durch das Salz hindurch und beenden die Elektrolyse, wenn sie bis zur Anode vorgedrungen sind. Die Ursache dieser „Dendriten“ ist die erhöhte Stromdichte an den Spitzen der längsten Fäden.

Zur Verminderung der kathodischen Stromdichte wurde der Strom dem Silberblech über einen Schutzzyylinder aus AgJ von 3 cm \varnothing und 2,5 cm Höhe zugeführt¹³. Die 56-fache Querschnittserweiterung verminderte die Stromdichte von 2 A/cm² an der Anode auf 35,5 mA/cm² an der Kathode. Der Schutzzyylinder wurde aus 105 g AgJ-Pulver durch Pressen in einer stählernen Hohlform mit 1 t/cm² Druck hergestellt.

¹³ Für die Mitteilung, daß die Tendenz zur Dendritbildung bei kleiner Stromdichte gering ist, danke ich Hrn. Prof. C. Wagner.

Vorversuch

Abb. 1 zeigt schematisch die Anordnung des Versuches. Die Stromstärke wurde durch den Schiebewiderstand W auf 250 mA gehalten, und der Abstand a zwischen Kohle und Schutzzylin-

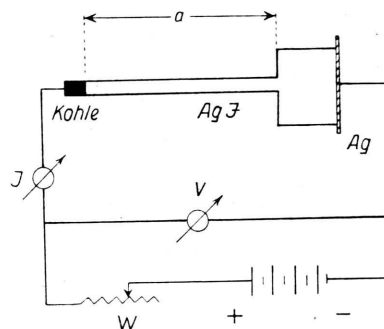


Abb. 1. Anordnung des Vorversuchs.

der sowie die Elektrolysespannung V wurden als Funktion der Zeit t gemessen und in Abb. 2 aufgetragen.

Nach anfänglichen Schwankungen verminderte sich V gleichmäßig infolge der Verkürzung von

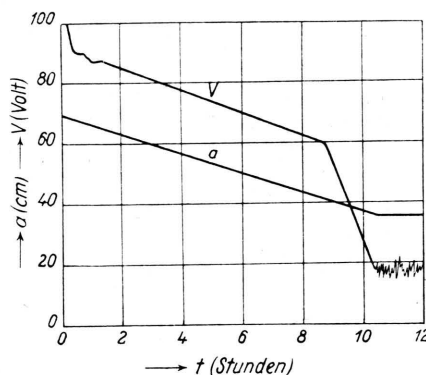


Abb. 2. Gemessene Elektrolysespannung V und Länge der Trennsäule a als Funktionen der Zeit t beim Vorversuch.

a . Zur Zeit $t = 8,75$ h wurde der Abfall von V plötzlich steiler, weil ein Dendrit den Schutzzyylinder durchwachsen hatte und nun während 1,75 Stdn. mit konstanter Geschwindigkeit in der engen Silberjodidsäule vordrang. 10,5 Stdn. nach Elektrolysebeginn hatte der Dendrit bei einer Säulenlänge $a = 36$ cm die Anode erreicht. Die Zersetzung von AgJ hörte jetzt auf, weil die Elektrolysen nun vom Dendriten in die Kohle über-

traten; allerdings war der Kontakt schlecht, daher die Spannungsschwankungen.

Aus Abb. 2 kann man folgende Zahlenwerte entnehmen: Die Wanderungsgeschwindigkeit der Silberionen war $\bar{w} = -da/dt = 3,17 \text{ cm/h} = 8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm/sec}$. Daraus folgt mit $i = 1,98 \text{ A/cm}^2$ und $F = 96500 \text{ Coulomb}$: $c = i/F\bar{w} = 0,023 \text{ mol/cm}^3$. Der Literaturwert¹¹ für die Dichte bei 230°C ist ungefähr $\rho = 5,87 \text{ g/cm}^3$, also mit $M = 234,8$: $c = 0,025 \text{ Mol/cm}^3$. Ohne Dendrit ist nach Abb. 2 $dV/dt = -3,75 \text{ Volt/h}$. Die Feldstärke war also $E = (dV/dt)/(da/dt) = 1,18 \text{ Volt/cm}$ und die Leitfähigkeit $\kappa = i/E = 1,68 \text{ (Ohm cm)}^{-1}$. Der Literaturwert⁸ bei 230°C ist $\kappa = 1,7 \text{ (Ohm cm)}^{-1}$.

Nach Abb. 2 ist die Geschwindigkeit des Dendritenwachstums in der engen AgJ-Säule gleich $20,6 \text{ cm/h}$. Das Gewicht des Dendriten pro Längeneinheit berechnet man daraus zu 49 mg/cm und die Feldstärke in der den Dendriten enthaltenden Silberjodidsäule zu $0,12 \text{ Volt/cm}$. Der Silberpelz zwischen Silberblech und Schutzzylinder hatte nach 10 Stdn. Elektrolyse eine Höhe von etwa 9 mm . Einige wenige Fäden waren weit in den Schutzzylinder eingedrungen, davon einer in die Trennsäule.

Hauptversuch

Der Vorversuch hatte gelehrt, daß ein einziger Schutzzylinder zur Aufnahme des in 20 Stdn. abzuschheidenden Silbers nicht ausreichte. Deshalb wurde die Apparatur in zwei Teile zerlegt, einen Anodenteil und einen auswechselbaren Kathodenteil, wie es Abb. 3 zeigt. Das Eindringen eines Dendriten in die Signalsäule war am schnelleren

zeitlichen Abfall der Elektrolysespannung zu erkennen, und man konnte dann rechtzeitig den verbrauchten Kathodenteil durch einen neuen ersetzen, der in einem zweiten Ofen bereitgehalten wurde. Beim Hauptversuch wurde der Kathodenteil 10,7 Stdn. nach Elektrolysebeginn ausgewechselt.

Die Gesamtdauer des Versuchs betrug 20 Stdn., die Stromstärke 250 mA . Dabei wurde eine Silberjodidsäule von 65 cm Länge abgebaut. Am Schluß des Versuches war der Abstand zwischen Kohle und Verbindungszylinder 8 cm .

Erläuterungen zu Abb. 3: Ergon ist ein keramisches Material, das man mit harten Stählen bearbeiten kann. Die Stahlfeder übte eine Kraft von ca. 20 kg aus. Die Schubstange hatte $3,6 \text{ mm}$ \varnothing . Verschiebbare Eisen-Konstantan-Thermoelemente wurden im Anodenteil oberhalb der Trennsäule und im Kathodenteil im Federraum eingeführt.

Der Ofen bestand aus einem horizontal gelegenen Porzellanrohr von $1,5 \text{ m}$ Länge und 5 cm lichter Weite, das auf $1,1 \text{ m}$ Länge mit 55 Windungen Chromnickelband ($2 \cdot 0,3 \text{ mm}^2$) bewickelt und durch eine Kieselgurschicht von 5 cm Dicke nach außen thermisch isoliert war. Durch vier Abgriffe wurde die Wicklung in drei Abschnitte geteilt, so daß durch schwächere Beheizung des mittleren, 74 cm langen Wicklungsabschnittes eine gleichmäßige Temperaturverteilung eingestellt werden konnte. Zur Erzeugung von 230°C nahm der Ofen ca. 100 Watt auf.

Messung der Isotopenanreicherung

Ein an die Anode angrenzendes $3,6 \text{ cm}$ langes Stück der Silberjodidsäule wurde nach Entfernung des Glases durch Schnitte senkrecht zur Achse in 12 Portionen geteilt. Die AgJ-Portionen wurden in verd. Schwefelsäure mit Zinkstaub in Berührung gebracht, und das entstandene Silber wurde zur Entfernung von überschüssigem Zink mit Schwefelsäure versetzt, dann mit Wasser gewaschen, getrocknet und zu Tabletten gepreßt.

Von fünf dieser Tabletten sowie natürlichem Silber wurden mit dem aus Wien stammenden Mattauch-Herzogschen Massenspektrographen des Instituts etwa 200 Massenspektrogramme auf Schumann-Platten (Agfa) hergestellt. Die Ionen wurden nach Dempster durch eine Funkenstrecke im Hochvakuum erzeugt, wobei die Silbertablette eine der Elek-

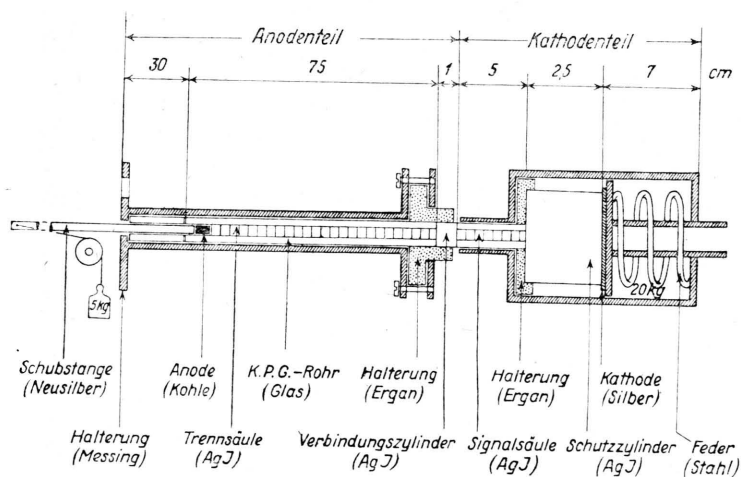


Abb. 3. Endgültige Versuchsanordnung.

troden war¹⁴. Die Expositionszeiten lagen zwischen 2 und 40 sec.

Da bei den verwendeten Schumann-Platten die Schwärzungskurve (Schwärzung s als Funktion der eingestrahnten Ionenmenge n) zuweilen von Platte zu Platte eine andere Gestalt besitzt und alle Einzelmessungen wegen der Untergrundschwankungen ziemlich stark streuen, macht die Auswertung der Aufnahmen gewisse Schwierigkeiten.

Mit dem Zeißschen Registrierphotometer wurden von jeder Silberprobe etwa 30 Schwärzungsverhältnisse s_2/s_1 gemessen und als Funktion von s_1 aufgetragen ($s_{1,2}$ ist der Ausschlag vom Grundschleier aus, den das Photometer beim Passieren der Linienmitte zeigt, dividiert durch den Ausschlag bei Schließung des Photometerspaltes). Durch die so entstehende, stark streuende Punkteschar wurde eine Gerade gelegt (infolge der Streuung war es nicht möglich, eine willkürfreie gekrümmte Kurve durch die Punkte zu legen), deren Ordinatenabschnitt als das gesuchte Mischungsverhältnis n_2/n_1 angesehen wurde.

Die gemessenen Schwärzungsverhältnisse sind für natürliches Silber als Punkte und für die am meisten angereicherte Probe als Kreise in Abb. 4 eingezeichnet. Die schrägen Geraden in Abb. 4 zeigen die geradlinige Extrapolation auf $s_1 = 0$, durch die sich das Mischungsverhältnis bei natürlichem Silber zu 0,92 (52% ^{107}Ag und 48% ^{109}Ag) und bei der besten Probe zu 1,04 (49% ^{107}Ag und 51% ^{109}Ag) ergab. Analog wurden die Mischungsverhältnisse der vier anderen Proben gemessen.

Natürliches Silber besitzt auch nach massenspektrometrischen Messungen von W. Paul¹⁵ das Mischungsverhältnis $n_2/n_1^0 = 0,92$. A. Flammersfeld und O. Bruna¹⁶ haben natürliches Silber und meine beiden am meisten angereicherten Silberproben mit langsamen Neutronen aktiviert und haben in quantitativer Übereinstimmung

mit den massenspektrographischen Ergebnissen festgestellt, daß die vom ^{110}Ag stammende 24-sec-Aktivität im Vergleich zur 2,4-min-Aktivität des ^{108}Ag bei den angereicherten Proben entsprechend stärker auftritt als bei natürlichem Silber.

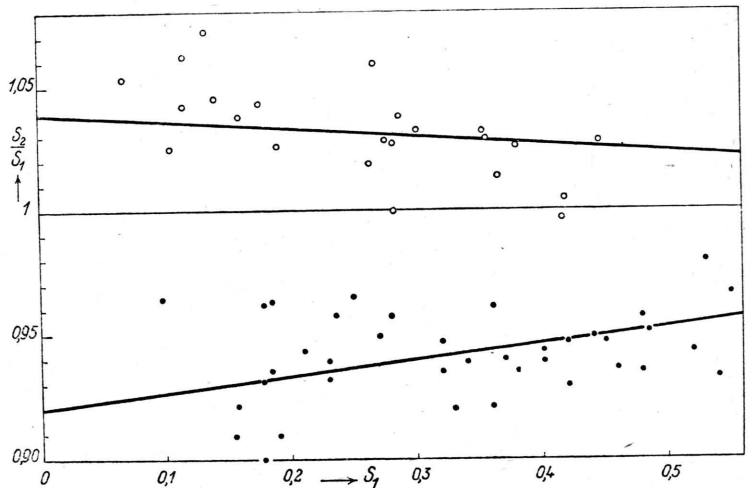


Abb. 4. Die gemessenen Schwärzungsverhältnisse s_2/s_1 in Abhängigkeit von den Schwärzungen s_1 (^{107}Ag) bei natürlichem Silber • und bei der am meisten angereicherten Silberprobe ○.

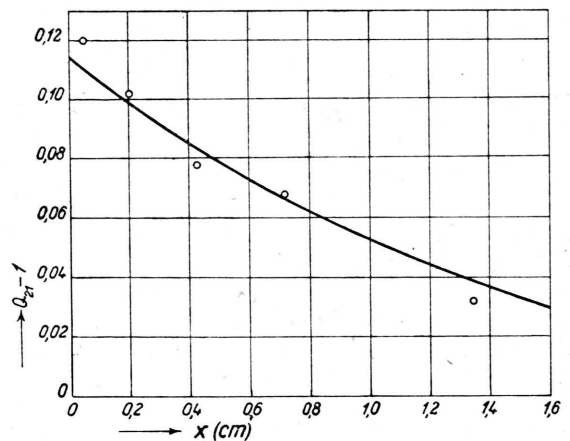


Abb. 5. Der gefundene Trennfaktor $Q_{2,1}$ als Funktion des Abstandes x von der Anode.
Experimentell: Kreise. Berechnet: Kurve.

Division des Mischungsverhältnisses einer Probe durch das Mischungsverhältnis 0,92 von natürlichem Silber ergibt den Trennfaktor $Q_{2,1}$. Abb. 5 zeigt als Kreise die um 1 verminderten Trennfaktoren als Funktion des Abstandes von der Anode, bei dem die Probe entnommen wurde. Das Trennrohr enthielt 335 mg Ag/cm.

¹⁴ S. J. Mattauch u. H. Ewald, Z. Physik 122, 314 [1944].

¹⁵ W. Paul, Naturwiss. 31, 419 [1943].

¹⁶ A. Flammersfeld u. O. Bruna, Naturwiss. 32, 70 [1944].

Berechnung des Masseneffektes in α -AgJ und in H_2O aus den Versuchsdaten

Nach der Phänomenologie des Stauverfahrens⁹ gilt für kleine Anreicherungen

$$Q_{21} = \frac{n_2 n_1^0}{n_1 n_2^0} = 1 + f \alpha_{12}, \quad (3)$$

$$f = \frac{2 \bar{w} t}{\sqrt{\pi D t}} \psi(\zeta), \quad (4)$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{w_1 - w_2}{\bar{w}} = \mu \frac{m_1 - m_2}{\bar{m}}, \quad (5)$$

$$\psi(\zeta) = e^{-\zeta^2} - \sqrt{\pi} \zeta \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\zeta e^{-a^2} da \right), \quad (6)$$

$$\zeta = x / 2 \sqrt{Dt}. \quad (7)$$

Mit $D = 2 \text{ cm}^2/\text{d}$, $t = 0,83 \text{ d}$ und $\bar{w} t = 65 \text{ cm}$ ergibt sich als Vervielfachung $f = 56 \psi(0,39x)$. Die beste Übereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem experimentellen Verlauf von Q_{21} erreicht man dann, wenn man als Entmischbarkeit $\alpha_{12} = 0,002$ setzt. Die so berechnete Funktion $Q_{21} - 1$ ist in Abb. 5 eingezeichnet. Mit $m_1 = 107$, $m_2 = 109$ und $\bar{m} = 108$ folgt für den Masseneffekt $\mu = -0,11$.

Zum Vergleich wollen wir versuchen, etwas über den Masseneffekt der Ionenwanderung in Wasser zu erfahren, und ziehen hierfür folgende Angaben aus den unter ² bis ⁵ zitierten Arbeiten heran:

Ein horizontales Glasrohr wurde mit Agar-Agar-Gel gefüllt, das links Na-Acetat, in der Mitte NaCl (0,1-n.) und rechts NaOH enthielt. Durch ein elektrisches Feld wurden die Acetat-, Chlor- und Hydroxylionen in 100 Tagen mit der mittleren Wanderungsgeschwindigkeit $\bar{w} = 30 \text{ cm/d}$ um 30 m nach rechts bewegt. Die NaCl-Zone behielt dabei ihre Länge bei und blieb scharf begrenzt. Es wurde dann von der NaCl-Zone vorn und hinten je ein 1 cm langes Stück abgeschnitten und das Atomgewicht des Chlors in beiden Stücken auf 0,1% genau bestimmt. Eine Anreicherung von ^{35}Cl im vorderen und von ^{37}Cl im hinteren Stück wurde nicht gefunden. Ähnliche Versuche mit Mg verliefen ebenfalls negativ. So viel aus den unter ² bis ⁵ zitierten Arbeiten.

Einsetzen von $(M - M^0)/M^0 = -0,001$, $M^0 = 35,46$,

$m_1 = 35$ und $m_2 = 37$ in die für schwach angereicherte Isotopengemische gültige Gleichung

$$Q_{12} = 1 + \frac{M - M^0}{M^0} \frac{M^0 (m_2 - m_1)}{(M^0 - m_1)(M^0 - m_2)} \quad (8)$$

ergibt $Q_{12} = 1,1$. Aus $t = 100 \text{ d}$, $\bar{w} t = 3000 \text{ cm}$ und $D = 1 \text{ cm}^2/\text{d}$ folgt ferner $\sqrt{\pi D t} = 18 \text{ cm}$ und $f_0 = 2 \bar{w} t / \sqrt{\pi D t} = 340$. Setzen wir vorsichtshalber $f_0 > 100$ und $Q_0 < 1,1$ in $Q_0 = 1 + f_0 \alpha$ ein, so ergibt sich $\alpha < 0,001$. Daraus folgt $|\mu| < 0,018$.

Der Masseneffekt der Ionenwanderung ist also in α -AgJ absolut gleich 0,1 und in wässrigen Lösungen mindestens 5-mal kleiner.

Zur Kinetik der Ionenwanderung

Nach L. Strock¹⁷ ist im α -AgJ die Zahl der vom Ag^+ zeitweise besetzten Gitterplätze 21-mal größer als die Zahl der vorhandenen Ag^+ -Ionen. Die einem Ag^+ -Ion benachbarten Gitterplätze sind also meistens frei.

Wenn man nun das α -AgJ als starres periodisches Gitterpotential mit darin unabhängig voneinander schwingenden und springenden Ag^+ -Ionen auffassen dürfte, dann wäre $\mu = -0,5$ zu erwarten, denn die der Wanderungsgeschwindigkeit proportionale Platzwechselwahrscheinlichkeit wäre der Schwingungsfrequenz und damit der reziproken Wurzel aus der Ag^+ -Masse proportional. Der Befund $\mu = -0,1$ zeigt, daß diese Betrachtungsweise zu primitiv ist.

Man wird berücksichtigen müssen, daß die Frequenz $\nu_{1,2}$ durch das Mitschwingen der Umgebung kleiner ist als bei obigem Idealfall. Statt $m_{1,2}$ wird also eine effektive Masse $m_{1,2}^* > m_{1,2}$ auftreten, wobei $m_2^* - m_1^* = m_2 - m_1$. Außerdem zieht vielleicht jeder spontane Sprung, dessen Wahrscheinlichkeit massenabhängig ist, z massenunabhängige Sprünge benachbarter Ionen in gleicher Richtung nach sich. Der Einfluß dieser beiden Effekte auf den Masseneffekt wäre durch die Gleichung

$$\mu = -0,5 \frac{m}{m^*} \frac{1}{1+z} \quad (9)$$

wiedergegeben, wobei unser Wanderungsversuch in α -AgJ aussagt

$$\frac{m}{m^*} \frac{1}{1+z} = \frac{1}{5}.$$

¹⁷ L. Strock, Z. Kristallogr. **93**, 285 [1936].

Wenn man außer dem Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten $w_1/w_2 = 1,002$ im natürlichen α -AgJ die Leitfähigkeiten κ_1 und κ_2 der Reinsalze α - ^{107}AgJ und α - ^{109}AgJ kennen würde, dann könnte man z durch Einsetzen von $\kappa_1/\kappa_2 = \nu_1/\nu_2$ in die Gleichung

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{\nu_1 + \gamma_1 z \nu_1 + \gamma_2 z \nu_2}{\nu_2 + \gamma_1 z \nu_1 + \gamma_2 z \nu_2} \quad (10)$$

bestimmen, wo γ_1 und γ_2 die Molenbrüche im natürlichen α -AgJ sind.

Ein ähnlicher Fall liegt bei Silber- und Kupferjodid vor: Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten von Ag^+ und Cu^+ in dem Mischkristall α -AgCuJ₂ ist 1,87, während das Verhältnis für die Reinsalze α -AgJ und α -CuJ den Wert 2,95 hat¹⁸. Einsetzen von $w_1/w_2 = 1,87$, $\nu_1/\nu_2 = 2,95$ und $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,5$ in (10) ergibt $z = 0,63$. Man darf also vielleicht annehmen, daß im α -AgCuJ₂ jedes spontan springende Kation die benachbarten Kationen im Mittel so verschiebt, als würde einer dieser Nachbarn einen 0,63-mal kürzeren Sprung in der gleichen Richtung machen.

Selbstverständlich sind die hier gebrachten Überlegungen nicht endgültig, sondern müssen nach Vermehrung des Versuchsmaterials ausgebaut werden.

Theoretische Rechtfertigung der angewandten photometrischen Methode

Wir untersuchen s_2/s_1 als Funktion von s_2 bei konstantem Mischungsverhältnis n_2/n_1 für die zwei typischen Schwärzungskurven

$$s = 1 - \exp(-n) \quad (\text{Fall I}),$$

$$s = 1 - (1+n) \exp(-n) \quad (\text{Fall II}).$$

(s und n sind Maße für Schwärzung und Ionenmenge.)

Abb. 6 zeigt diese beiden Schwärzungskurven. (I) gilt, wenn schon ein einziger Treffer zur Schwärzung eines Kornes genügt, während (II) gilt, wenn zwei Treffer für die Schwärzung eines Kornes erforderlich sind. Dies läßt sich leicht nachweisen:

Ein Stück der Platte enthalte eine Anzahl gleichartiger Körner und werde mit n Trefferchancen, die wir kurz „Schüsse“ nennen wollen, belegt. Als Treffer bezeichnen wir ein Ereignis, das im Fall I allein, im Fall II zusammen mit einem zweiten solchen Ereignis zur Schwärzung des Kornes genügt. p sei die Wahrscheinlichkeit, daß ein bestimmtes Korn von einem bestimmten Schuß getroffen wird; die Wahrscheinlichkeit, daß es nicht getroffen wird, ist dann $1-p$.

¹⁸ C. Tubandt, H. Reinhold u. W. Jost, Z. Physik. Chem. **129**, 69 [1927].

Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit w_a , daß ein Korn a Treffer und $(n-a)$ Nichttreffer erhält.

Denkt man sich die Schüsse numeriert, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß a bestimmte Nummern Treffer und $(n-a)$ bestimmte Nummern Nichttreffer sind, gleich $p^a(1-p)^{(n-a)}$. Die Zahl der denkbaren Verteilungen von a Treffern auf n Nummern ist

$$\frac{n!}{a!(n-a)!} = \binom{n}{a}.$$

Also ist

$$w_a = \binom{n}{a} p^a (1-p)^{n-a}.$$

Für $p \ll 1$ und $a \ll n$ gelten die Näherungen $(1-p)^{(n-a)} = e^{-pn}$ sowie $\binom{n}{a} = \frac{n^a}{a!}$, und man erhält

$$w_a = \frac{(pn)^a}{a!} \exp(-pn).$$

Die Wahrscheinlichkeit w_I für mindestens einen Treffer ($a \geq 1$) ist dann

$$w_I = 1 - w_0 = 1 - \exp(-pn)$$

und für mindestens zwei Treffer ($a \geq 2$)

$$w_{II} = 1 - w_0 - w_1 = 1 - (1 + pn) \exp(-pn).$$

Wir deuten $w_{I,II}$ als die Zahl der mindestens 1,2-mal getroffenen Körner, dividiert durch die Gesamtzahl der Körner, und setzen demnach $w_{I,II} = s_{I,II}$. pn ist dem Ionenstrom proportional.

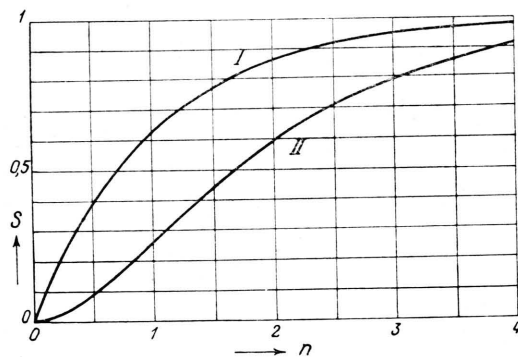


Abb. 6. Die Schwärzungskurven $s = 1 - \exp(-n)$ (I) und $s = 1 - (1+n) \exp(-n)$ (II).

H. Lichtblau¹⁹ hat bei empfindlichen Schumann-Platten (Q3-Platten der Ilford) Schwärzungskurven vom Typ I nachgewiesen, während er für unempfindliche Schumann-Platten (Q1-Platten der Ilford) Schwärzungskurven vom Typ II fand. Bei empfindlichen Platten genügt also ein Treffer zur Schwärzung des Kornes, bei unempfindlichen nicht. Die zur Untersuchung der Silberproben benutzten

¹⁹ H. Lichtblau, Physik. Z. **41**, 82 [1940].

Platten (Schumann hart der Agfa) waren empfindlich, und Mattauch u. Ewald haben entsprechend bei diesem empfindlichen Plattenmaterial nie einen Wendepunkt oder Schwellenwert in den Schwärzungskurven gefunden.

Zur Vereinfachung der Darstellung werden wir nicht s_2/s_1 , sondern $(s_2/s_1 - 1)/(n_2/n_1 - 1)$ als Funktion von s_2 betrachten, was an der Gestalt der Kurve nichts ändert, da n_2/n_1 konstant ist.

Für Fall I hat man

a) für $n_1 \approx n_2$:

$$\left(\frac{s_2}{s_1} - 1\right) / \left(\frac{n_2}{n_1} - 1\right) \approx \frac{n}{s} \frac{ds}{dn} = \frac{s-1}{s} \ln(1-s),$$

b) für $n_1 \ll n_2$:

$$\left(\frac{s_2}{s_1} - 1\right) / \left(\frac{n_2}{n_1} - 1\right) \approx \frac{s_2}{n_2} = -\frac{s_2}{\ln(1-s_2)}.$$

Für Fall II ergibt sich

a) für $n_1 \approx n_2$:

$$\left(\frac{s_2}{s_1} - 1\right) / \left(\frac{n_2}{n_1} - 1\right) \approx \frac{n^2 \exp(-n)}{1 - (1+n) \exp(-n)},$$

b) für $n_1 \ll n_2$:

$$\left(\frac{s_2}{s_1} - 1\right) / \left(\frac{n_2}{n_1} - 1\right) = \infty.$$

Abb. 7 zeigt für die Fälle Ia, Ib, IIa und IIb die Funktion $(s_2/s_1 - 1)/(n_2/n_1 - 1)$ in Abhängigkeit von s_2 . In Fall I wird für $s_2 = 0$ das Schwärzungsverhältnis mit dem Mischungsverhältnis identisch, in Fall II dagegen nicht. Verallgemeinernd kommen wir zu dem Ergebnis, daß das Verfahren der Extrapolation auf die Schwärzung Null nur anwendbar ist, wenn die Schwärzungskurve nicht „durchhängt“, wenn sie also weder einen Wendepunkt noch einen Schwellenwert

besitzt. Da bei den verwendeten Schumann-Platten diese Bedingung erfüllt war, konnte das besprochene Meßverfahren angewandt werden.

Weiter sehen wir aus Abb. 7, daß in Fall I für alle Mischungsverhältnisse der Verlauf von s_2/s_1 zwischen $s_2 = 0$ und $s_2 = 0,5$ wenig gekrümmt ist, so daß

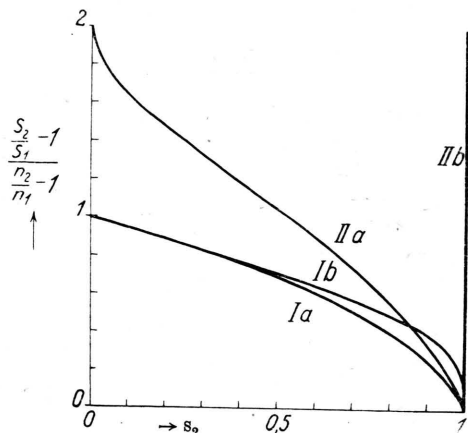


Abb. 7. Das Schwärzungsverhältnis s_2/s_1 bei konstantem Mischungsverhältnis n_2/n_1 als Funktion der Schwärzung s_2 bei Vorliegen der Schwärzungskurven $s = 1 - \exp(-n)$ (I) und $s = 1 - (1+n) \exp(-n)$ (II), wenn $n_1 \approx n_2$ (a) und $n_1 \ll n_2$ (b) ist.

man in diesem Gebiet mit einer geradlinigen Extrapolation auf die Schwärzung Null keinen großen Fehler begeht. (Man findet $n_2/n_1 - 1$ um höchstens 3 % zu groß.)

Hrn. Prof. J. Mattauch, in dessen Abteilung ich die Untersuchung durchführen durfte, möchte ich für sein freundliches Interesse an der Arbeit und Frl. Scheld für ihre geschickten Dienste als Assistentin herzlich danken.

Ionisierungsspannung und Elektronenabschirmung im Periodischen System

Von WOLFGANG FINKELNBURG¹

Herrn Prof. Dr. Hans Rau in Darmstadt zum 65. Geburtstag gewidmet

(Z. Naturforschg. 2a, 16—20 [1947]; eingegangen am 9. Sept. 1946)

Die Abschirmung der auf das äußerste Elektron wirkenden Kernladung durch die inneren Elektronen zeigt im Periodischen System der Elemente Gesetzmäßigkeiten, die Schlüsse auf die Verhältnisse in der Elektronenhülle gestatten und die Extrapolation noch unbekannter sowie die Korrektur unsicherer Ionisierungsspannungen ermöglichen.

Die Ionisierungsenergie E_i des im n -quantigen Zustand gebundenen Elektrons eines wasserstoffähnlichen Ions der Kernladung Ze ist gleich dem Termwert des entsprechenden Energiezustands

$$E_i(n) = Z^2 R / n^2, \quad (1)$$

wo R die hier in e -Volt ausgedrückte Rydberg-Konstante

$$R = 15,54 \text{ e-Volt} \quad (2)$$

ist. Bei einem beliebigen Atom der Ordnungszahl $N = Z$ wird ein Teil der Kernladung Z in seiner

¹ z. Zt. Nördlingen/Bayern, Oskar-Mayer-Str. 10.