

erhält man Aufschluß über den Dispersitätsgrad der einzelnen, ursprünglichen Teilchen. Abb. 3 stellt eine weitere Aufnahme dar, jedoch ohne das zweite Häutchen. Die Umrissse der Teilchen sowie ihre feine Struktur sind sehr schön zu erkennen. Die Gleichteiligkeit ist erstaunlich, trotz der recht rauen Herstellungsmethode. Die sechseckige Kristallform deutet auf Fe_2O_3 und FeCO_3 hin, beide Substanzen gehören zu diesem System. Da das Aerosol braun gefärbt ist, wird es hauptsächlich aus Fe_2O_3 -Teilchen bestehen¹. Auf diese Weise lassen sich auch größere Mengen eines sehr feindispersen Eisenoxys herstellen.

Die Aggregate bestehen aus gut hintereinander angeordneten Teilchen. Daß sich dabei eines oder mehrere Teilchen übereinander lagern, ist nicht beobachtet worden. Die einzelnen Teilchen haben sich demzufolge während des Schwebens nach und nach aneinander gelagert, und zwar so, daß sich hauptsächlich an das endständige Teilchen immer wieder ein weiteres Teilchen anlagerte. Verzweigungen in größeren Längen, nach rechts oder links von der „Hauptrichtung“, sind nicht beobachtet worden. Die erwähnten traubenförmigen Gebilde sind wahrscheinlich parallele Anlagerungen mehrerer bereits gebildeter Ketten-Aggregate.

Das Aerosol wurde bei diesem Alter von rund 120 Min. auch im elektrischen Wechselfeld zwischen

den in der Küvette angebrachten Elektroden untersucht.

Das Wechselfeld wurde durch einen mechanischen Kommutator, dessen Frequenz kontinuierlich zwischen 0,5 und 3 Hz variiert werden konnte, erzeugt. Die Feldstärke betrug ungefähr 440 V/cm.

Dabei zeigt sich folgende interessante, für den Beobachter an sich unerwartete Erscheinung: die leuchtenden Ketten des Aerosols bewegen sich schlangenförmig im Rhythmus der Frequenz. Die gut beobachtbare Erscheinung ist in einigen Phasen in Abb. 4 schematisch wiedergegeben.

Die Ursache dieser Bewegung ist demnach *magnetischen* Ursprungs. Elektrische Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens, welche sich an den Enden der Ketten befinden müßten, sind recht unwahrscheinlich, da sie sich nach einer so langen Schwebedauer sicherlich ausgeglichen haben dürften, sei es durch eine vorhandene, wenn auch geringe Leitfähigkeit der einzelnen Kriställchen selbst oder durch Ionen aus der Luft.

Die auf pyrogenem Wege erzeugten Eisenoxyd-Teilchen sind danach kleine Magnete, welche sich im Verlauf ihrer Schwebedauer zu Ketten zusammenlagern, und so einer „gerichteten“ Aggregation unterliegen!

NOTIZEN

Zur Kinetik von Isotopenaustauschreaktionen

Von Ludwig Waldmann

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 5 a, 399—400 [1950]; eingeg. am 3. Juli 1950)

Gegeben sei ein chemisch homogenes Molekül, z. B. Methan, welches u. a. zwei Isotope einer Atomsorte, z. B. Wasserstoff und Deuterium, enthält. Physikalisch liegt also allgemein ein polynäres Gemisch vor. Dieses Gas werde einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Dadurch entstehen Konzentrationsunterschiede, Diffusionsströme, Störungen des Austauschgleichgewichts. Nun werde angenommen, daß sich das lokale Austauschgleichgewicht jederzeit rasch einstellt. (In dem Beispiel trifft dies freilich nicht ohne weiteres zu.) Dann kann man, wie im folgenden gezeigt wird, den aus Diffusion (einschl. Thermodynamik) und Reaktion bestehenden, verwinkelten Vorgang in dem wirklichen, polynären Molekülgas reduzieren auf einen einfachen Diffusionsprozeß in einem gedachten, binären „Atomgas“.

Die Massen (zugleich Symbole) der beiden Isotope seien M und M' , ihre orts- und zeitabhängigen Teilchenkonzentrationen N und N' (Isotope/cm³). Die Isotope sollen nur

gebunden in Molekülen auftreten. Jedes Molekül enthalte A Atome der interessierenden Sorte. Ein Molekül ist charakterisiert durch die Anzahl i seiner Isotope M ; es enthält dann $A-i$ Isotope M' . n_i sei die orts- und zeitabhängige Molekülkonzentration (Moleküle „i“/cm³). Zum Beispiel: CHD_3 ; $A=4$, $i=1$. Offensichtlich ist

$$N = \sum_{i=0}^A i n_i, \quad N' = \sum (A-i) n_i; \quad N + N' = A \sum n_i = A n. \quad (1)$$

Unter Benutzung der Relativkonzentrationen der Isotope und Moleküle

$$\Gamma = \frac{N}{N+N'} = \frac{N}{An}, \quad \Gamma' = \frac{N'}{An}; \quad \gamma_i = \frac{n_i}{n}$$

lauten die Relationen (1)

$$\Gamma = \frac{1}{A} \sum i \gamma_i = 1 - \Gamma'. \quad (2)$$

Die Vorgänge in dem Gasgemisch werden beschrieben durch die Gleichungen

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div } n_i \mathbf{v}_i = \dot{n}_i \quad (i = 0, \dots, A). \quad (3)$$



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 digitalized 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.

Darin bedeutet v_i die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle „ i “, $\dot{n}_i = f_i(T, n_0, \dots, n_A)$ die Anzahl der pro Zeit- und Volumeinheit durch die Austauschreaktion entstehenden Moleküle „ i “. Wir führen noch gemäß

$$n v = \sum n_i v_i, \quad n_i v_i = j_i + n_i v, \quad \text{d. h.} \quad \sum j_i = 0,$$

die mittlere Gasgeschwindigkeit v und die Diffusionsströme j_i ein. Aus (3) folgt dann durch Summation

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \operatorname{div} n v = \sum \dot{n}_i = \dot{n}.$$

Dies liefert, wieder in Verbindung mit (3),

$$n \frac{d\gamma_i}{dt} + \operatorname{div} j_i = \dot{n}_i - \gamma_i \dot{n}, \quad \text{wo} \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v \operatorname{grad}. \quad (4)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeiten \dot{n}_i hängen im allgemeinen in verwickelter Weise vom Zustand des Gemisches ab. Jedenfalls aber verändern die Reaktionen nicht die Isotopenkonzentrationen N, N' . Nach (1) ist also

$$\dot{N} = \sum i \dot{n}_i = 0, \quad \dot{N}' = A \dot{n} - \sum i \dot{n}_i = 0, \quad \text{d. h.} \quad \dot{n} = 0. \quad (5)$$

Addieren der Gln. (4) nach der in (2) vorgezeichneten Weise gibt somit

$$n \frac{d\Gamma}{dt} + \operatorname{div} \frac{1}{A} \sum i j_i = 0. \quad (6)$$

Ziel ist es, (6) als eine Gleichung zu erkennen, welche nur noch die Isotopenrelativkonzentration Γ enthält. Dies trifft im allgemeinen für die Ströme j_i keineswegs zu. Die kinetische Theorie ergibt für polynäre, isotope Gasgemische¹

$$j_i = -n D (\operatorname{grad} \gamma_i + \gamma_i \sum_k \alpha_{ik} \gamma_k \operatorname{grad} \ln T). \quad (7)$$

Darin ist D der Diffusionskoeffizient, T die Temperatur, und für die Thermodiffusionsfaktoren gilt, indem wir gleich noch umformen,

$$\alpha_{ik} = c(m_i - m_k) = c[Mi + M'(A-i) - Mk - M'(A-k)] \\ = c(M - M')(i - k) = \alpha(i - k). \quad (8)$$

m_i bezeichnet die Molekülmassen. α (bzw. c) hängt nur von der molekularen Wechselwirkung und der Temperatur ab, $\alpha = \alpha_{i, i-1}$ bedeutet ersichtlich den binären Thermodiffusionsfaktor zweier möglichst wenig verschiedener Moleküle. — Setzt man nun (7) und (8) in (6) ein, so entsteht

$$n \frac{d\Gamma}{dt} = \operatorname{div} n D (\operatorname{grad} \Gamma + \alpha S \operatorname{grad} \ln T), \quad (9)$$

$$\text{wo} \quad S = \frac{1}{A} \sum_i \sum_k i(i-k) \gamma_i \gamma_k.$$

¹ E. J. H e l l u n d, Physic. Rev. **57**, 328 [1940]; R. C l a r k J o n e s, Physic. Rev. **59**, 1019 [1941].

Wegen $\sum \gamma_k = 1$ und nach (2) kann man auch schreiben

$$S = \frac{1}{A} [\sum i^2 \gamma_i - (\sum i \gamma_i)^2] = \frac{1}{A} \sum i^2 \gamma_i - A \Gamma^2 \\ = \frac{1}{A} \sum i(i-1) \gamma_i + \Gamma - A \Gamma^2. \quad (10)$$

Die hier noch verbleibende Summe kann im allgemeinen nicht durch Γ allein ausgedrückt werden.

Nun sei aber das Austauschgleichgewicht stets eingestellt. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt dann

$$n_i = n \frac{A!}{i!(A-i)!} \Gamma^i \Gamma'^{A-i}. \quad (11)$$

Das ersieht man am einfachsten aus der Überlegung, daß Γ bzw. Γ' die Wahrscheinlichkeit bedeutet, an einem bestimmten Platz im Molekül das Isotop M bzw. M' anzutreffen. Der Faktor $\binom{A}{i}$ trägt den möglichen Vertauschungen von M und M' innerhalb eines Moleküls Rechnung, der Faktor n bewirkt die richtige Normierung:

$$\sum n_i = n \sum \binom{A}{i} \Gamma^i \Gamma'^{A-i} = n (\Gamma + \Gamma')^A = n.$$

An Hand von (11) werten wir nun die noch verbleibende Summe aus:

$$\sum i(i-1) \gamma_i = \sum \binom{A}{i} i(i-1) \Gamma^i \Gamma'^{A-i} \\ = \Gamma^2 \frac{\partial^2}{\partial \Gamma^2} \sum \binom{A}{i} \Gamma^i \Gamma'^{A-i} = \Gamma^2 \frac{\partial^2}{\partial \Gamma^2} (\Gamma + \Gamma')^A \\ = A(A-1) \Gamma^2.$$

Einsetzen in (10) liefert

$$S = (A-1) \Gamma^2 + \Gamma - A \Gamma^2 = \Gamma(1-\Gamma),$$

so daß nach (9)

$$n \frac{d\Gamma}{dt} = \operatorname{div} n D [\operatorname{grad} \Gamma + \alpha \Gamma(1-\Gamma) \operatorname{grad} \ln T]. \quad (12)$$

Dies ist die eingangs angekündigte einfache Diffusionsgleichung für das binäre „Atomgas“. Die Austauschreaktion kommt darin explizit nicht mehr vor. Sie bewirkt aber, daß die Atome aus dem Molekülverband gewissermaßen „befreit“ werden und „selbständig“ diffundieren. Der dabei maßgebende Thermodiffusionsfaktor α wurde im Anschluß an (8) bereits erläutert.

Gl. (12) kann ohne weiteres in der üblichen Weise auf die Vorgänge in einem Trennrohr, welches eigentlich polynäres Molekülgemisch enthält, angewandt werden, sofern von selbst oder durch künstliche Maßnahmen die Einstellung des Austauschgleichgewichts gewährleistet ist. Sie gestattet dann sofort eine Aussage über die Anreicherung irgendeiner der beiden Isotopensorten, und darin liegt ihre praktische Bedeutung.

Diese Überlegungen sind anläßlich eines Briefwechsels mit Hrn. Prof. K. C l u s i u s entstanden. Ich danke Prof. Clusius vielmals dafür, daß er mir Ergebnisse seiner neuen Versuche zur Gewinnung von reinem ^{15}N vor der Veröffentlichung mitgeteilt hat.