

$$\mu_0^+ = -\frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right)_0 \right]^{-1} \quad (41)$$

und

$$\mu_0^+ = -0,15. \quad (42)$$

Durch Vergleich von (41) mit (42) folgt

$$\left(\frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right)_0 = 2,3. \quad (43)$$

Die empirische Formel (38) ergibt sich, wenn man annimmt, daß $z^- r^{++}/z^+ r^{+-}$ für alle 6 Salze den gleichen Wert hat, und daß für v^{+-} anzusetzen ist

$$v^{+-} \sim \left(\frac{m^+ 2,1 m^-}{m^+ + 2,1 m^-} \right)^{-1/2}. \quad (44)$$

Da die Einführung einer reduzierten Masse in den Ausdruck (44) für die Frequenz physikalisch sinnvoll ist und Übereinstimmung mit (38) ergibt, glauben wir, als gesuchte dritte Gleichung einführen zu dürfen

$$\frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} = 2,3. \quad (45)$$

(45) besagt, daß r^{++} in ein-einwertigen Salzen 2,3-mal, und in Salzen mit 2-wertigen Kationen und 1-wertigen Anionen 4,6-mal so groß ist wie r^{+-} . Dem-

nach sind die Behinderungen größer, wenn sich Kationen gegeneinander verschieben (r^{++}), als wenn sich die Gesamtheit der Kationen in der gleichen Richtung gegen die Gesamtheit der Anionen bewegt (r^{+-}). In letzterem Fall können offenbar freigewordene Kationen-Plätze von nachfolgenden Kationen besetzt werden, während dieser verhältnismäßig reibungslose Mechanismus zum ersten Fall nichts beiträgt. Selbstdiffusionsmessungen, über die in der folgenden Arbeit berichtet wird, werden es erlauben, eine Bestimmung von ζ anzuschließen.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß unsere allgemeine Theorie auch für Metalle anwendbar ist. Gl. (33a) zeigt, daß die Erscheinung der elektrolytischen Überführung von Metallen in Metallen auf dem Unterschied des elektrischen Zustandes (ζ) der beiden Metall-Komponenten und dem Unterschied der „Elektronenreibungen“ (r^{+-}) beruht⁴.

⁴ Vgl. dagegen C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. B 15, 347 [1932]; Abt. A 164, 231 [1933]; K. Schwarz, Z. physik. Chem. Abt. A 164, 223 [1933]; Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Leipzig 1940.

Selbstdiffusion von Thallium in geschmolzenem Thalliumchlorid

Von E. BERNE* und A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 8a, 400—403 [1953]; eingegangen am 25. März 1953)

Die Kapillarenmethode wird angewandt, um mit radioaktivem Thallium den Selbstdiffusionskoeffizienten D^+ von Tl in geschmolzenem TlCl bei Temperaturen zwischen 487° C und 577° C zu messen. Ergebnis:

$$D^+ = 76 \cdot 10^{-5} \exp (-4600/RT).$$

Dabei ist D^+ in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ und R in $\text{cal Mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$ gemessen. Aus dem Ergebnis wird durch Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit und dem Masseneffekt der elektrischen Kationenwanderung gefolgert, daß bei der Elektrolyse die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die Komponenten Tl und Cl nicht durch das Produkt ein Faraday mal Feldstärke gegeben ist, sondern um den Faktor 0,32 kleiner ist.

Zur Vervollständigung der Kenntnisse von den kinetischen Vorgängen in geschmolzenen Salzen ist die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen notwendig. Wir haben zu diesem Zweck die Kapillaren-Methode¹ angewandt, welche darin besteht, daß eine unten geschlossene Kapillare von bekannten Abmessungen mit radio-

aktiv indizierter Flüssigkeit gefüllt und eine Zeitlang in einem Konvektion aufweisenden, inaktiven Bad sonst gleicher Beschaffenheit belassen wird, so daß aktive Ionen aus der Kapillare mit inaktiven aus dem Bad durch Diffusion austauschen können. Der Diffusionskoeffizient wird aus dem Verhältnis der vor und nach der Diffusion in der Kapillare be-

* Als Gast in Mainz, sonst Institut für Kernchemie, Göteborg.

¹ J. S. Anderson u. K. Saddington, J. chem.

Soc. [London] S, 381 [1949]; J. H. Wang, J. Amer. chem. Soc. 73, 4181 [1951]; R. E. Hoffmann, J. chem. Physics 20, 1567 [1952].



findlichen Gesamtaktivitäten auf Grund einer Formel berechnet, bei deren Ableitung angenommen ist, daß die spezifische Aktivität am offenen Ende der Kapillare stets null ist. Wir haben zunächst die Diffusion der Thallium-Ionen in Thalliumchlorid untersucht.

1. Präparate

Radioaktives Thallium (^{204}Tl , $T_{1/2} = 2,7 \text{ a}$) wurde von Harwell (England), wo es durch Bestrahlung von TlNO_3 im Kernreaktor hergestellt worden war, als ein TlNO_3 -Präparat der spezifischen Aktivität 3 mc/g bezogen. Daraus wurde aktives TlCl mit einer spezifischen Aktivität von ungefähr $5 \mu\text{c/g}$ folgendermaßen hergestellt:

1 g TlCl p. A. wurde in 100 ccm kochenden Wassers gelöst. Nach Zugabe von 5 ccm einer Lösung, die 0,3 mg aktives TlNO_3 enthielt, wurde mit HCl schwach angesäuert, auf 10 ccm eingedampft und mit kochendem Wasser wieder auf 50 ccm verdünnt. Das bei der nachfolgenden Abkühlung auskristallisierende TlCl wurde abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und bei 90°C einige Stunden getrocknet.

2. Herstellung und Ausmessung der Kapillaren

Aus Supremaxglas wurden Kapillaren von 0,7 bis 0,8 mm Weite und ca. 0,2 mm Wandstärke gezogen. 4 cm lange, an den Enden plangeschliffene Stücke dieser Kapillaren wurden am Mikroskop durchmustert, um diejenigen auszuscheiden, welche an den Enden ungleiche Querschnitte zeigten. Einwandfreie Kapillaren mit vermessenen Querschnitt wurden alsdann am einen Ende zugeschmolzen und ihre effektive Länge (ca. 35 mm) gemessen. Das geometrische Volumen und das durch Auswägen mit Quecksilber erhaltene stimmten überein. Die Kapillaren wurden dann mit ihrem geschlossenen Ende an ein Trägerrohr angeschmolzen.

3. Apparatur und Durchführung der Versuche

Die wesentlichen Teile der Apparatur zeigt Abb. 1. Die durchsichtigen Öfen bestanden aus ineinandergesteckten Supremaxglas-Rohren mit Chromnickelband-Wicklung. Auch die anderen Glasteile waren aus Supremaxglas gefertigt. Die Temperatur wurde entweder durch Eisenwasserstoff-Widerstände oder durch Fallbügelregler konstant gehalten und mit einem Temperaturschreiber kontrolliert. Die Füllung der Kapillaren mit aktivem TlCl geschah in einem unten geschlossenen Glasrohr A, auf dem oben ein Messingblock B mit 2 Bohrungen lagerte. Um die TlCl -Dämpfe zu kondensieren, trug das Glasrohr A oben eine Kühlschlange aus Gummischlauch, und der Messingblock eine angelötete Kühlschlange aus Kupferrohr. Das aktive Pulver wurde in dem Glasrohr C geschmolzen, worauf es

durch eine fein ausgezogene S-förmige Füllkapillare mittels einer medizinischen Spritze D (Fassungsvermögen 10 ccm) in die Diffusions-Kapillare hinübergedrückt wurde. Zugleich wurde die Füllkapillare vorsichtig aus der Diffusionskapillare herausgezogen. Nach einiger Übung gelang auf diese Weise die Füllung einwandfrei.

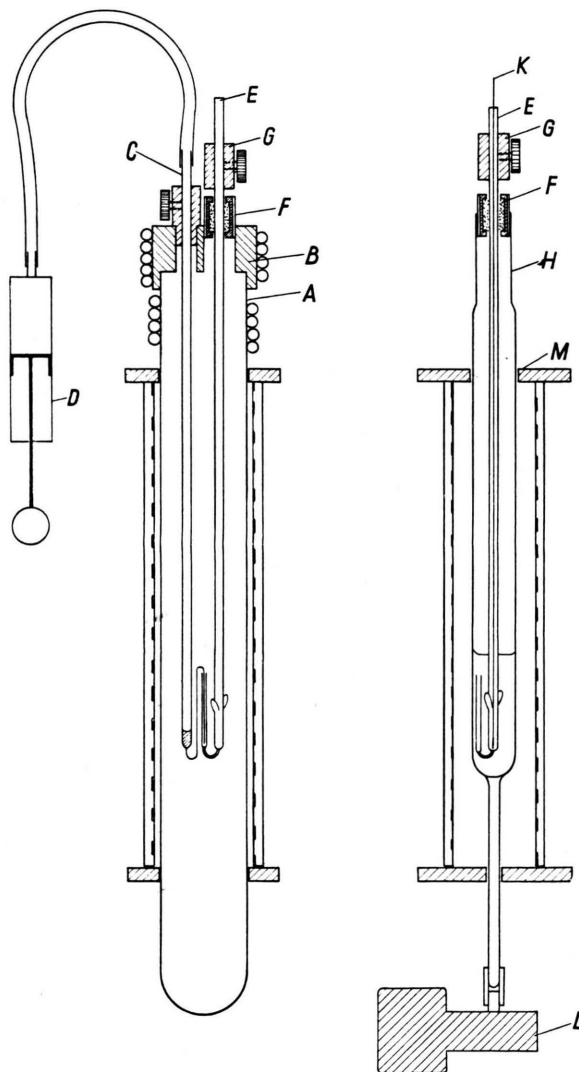


Abb. 1. Apparatur. Links: Vorrichtung zur Füllung der Kapillare. Rechts: Anordnung für die Diffusion.

Die am Trägerrohr E sitzende gefüllte Diffusionskapillare samt Stopfen F und Klemme G wurde dann rasch in das bereitstehende Diffusionsgefäß H eingesetzt und nach Temperatúrausgleich ganz in das aus 25 ccm TlCl bestehende Bad eingetaucht. Zur Temperaturmessung enthielt das Trägerrohr ein Thermoelement K, und zur besseren Umwälzung des Bades zwei angeschmolzene Glasflügel.

Das Diffusionsgefäß H wurde bei feststehendem Trägerrohr durch einen Rührmotor L mit Untersetzungsgetriebe gedreht (150 Umdrehungen pro Minute). H war zu diesem Zweck an zwei Stellen gelagert: unten mit seinem Stil über ein Stück Vakuum-Schlauch auf der Ausgangsachse des Getriebes, oben über seinen Abschluß-Stopfen F am Trägerrohr E. Der Abschluß-Stopfen bestand aus einer durchbohrten zweiseitigen Messingkapsel mit einem durchbohrten Filzstück im Inneren und einem umhüllenden Stück Gummischlauch außen. Der Ofen war unten und oben von durchbohrten Asbestscheiben M abgeschlossen.

4. Analyse

Nach einer Diffusionszeit von 20–70 Stdn. wurden die Kapillaren aus dem Bad genommen, mit dem Glasmesser vom Trägerrohr abgetrennt, äußer-

hat bei den Anfangs- und Randbedingungen der Kapillaren-Methode die Lösung¹

$$\frac{c}{c^0} = \frac{I}{I^0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2} \right). \quad (2)$$

\bar{c} = mittlere Konzentration des aktiven Isotops in der Kapillare nach der Diffusion, c^0 = Konzentration des aktiven Isotops vor der Diffusion, I = gemessene Aktivität nach der Diffusion, I^0 = berechnete Aktivität vor der Diffusion, l = Länge der Kapillare, t = Diffusionszeit.

In den ersten Spalten der Tab. 1 sind die Meßdaten und die nach Gl. (2) berechneten Diffusions-

T (°K)	t (h)	l (mm)	I/I^0	$D^+ \cdot 10^5$ (cm ² sec ⁻¹)	κ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	c_a (Mol cm ⁻³)	$\frac{D^+ f^2 c_a}{\kappa RT}$
760	70,2	35,8	0,137	3,66	1,31	0,0230	0,95
765	24,0	35,0	0,421	3,76	1,33	0,0230	0,95
775	22,0	35,0	0,436	3,89	1,36	0,0229	0,95
788	42,5	35,8	0,240	4,13	1,41	0,0228	0,95
804	54,0	35,6	0,157	4,34	1,46	0,0227	0,94
821	40,0	35,4	0,224	4,53	1,53	0,0226	0,91
850	23,6	35,0	0,342	5,04	1,62	0,0223	0,92

Tab. 1.

lich von anhaftendem Salz befreit und in einem Pt-Tiegel mit konz. HF behandelt, wobei sich das Glas zum größten Teil löste. Die Fluorwasserstoffsäure wurde dann abgeraucht, das TiCl in 50 ccm kochenden Wassers aufgenommen, in einem Meßkolben filtriert und auf 100 ccm verdünnt, worauf die Aktivität der Lösung in einem 10 ccm fassenden Flüssigkeitszählrohr gemessen wurde. Im gleichen Zählrohr wurde die spezifische Aktivität des ursprünglichen TiCl mittels einer Lösung bestimmt, die etwa 1 mg Tl pro ccm enthält. Aus der spezifischen Aktivität des ursprünglichen TiCl und dem Volumen der Kapillare ergab sich die Gesamtaktivität vor der Diffusion.

5. Ergebnisse

Das Diffusionsgesetz

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

² Nach C. Tubandt u. E. Lorenz, Z. physik. Chem. 87, 513 [1914].

³ Nach W. Klemm, Z. anorg. Chem. 252, 235 [1926].

⁴ A. Klemm, Z. Naturforsch. 8a, 397 [1953].

konstanten D^+ zusammengestellt, und in Abb. 2 ist $\log D^+$ als Funktion von T^{-1} aufgetragen. Das Ergebnis läßt sich zusammenfassen in der Gleichung

$$D^+ = 76 \cdot 10^{-5} \exp(-4600/RT), \quad (3)$$

wobei D^+ in cm² sec⁻¹ und R in cal Mol⁻¹ grad⁻¹ zu messen ist.

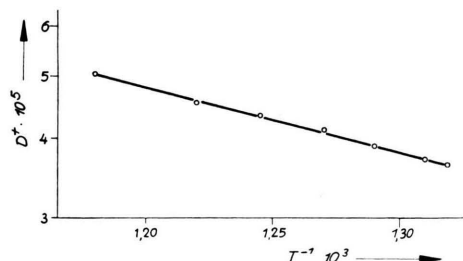


Abb. 2. Selbstdiffusionskoeffizient D^+ von Tl in geschmolzenem TiCl.

6. Diskussion

In der voranstehenden Arbeit⁴ wurde für den Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen in einem ein-einwertigen Salz folgende Formel abgeleitet:

$$\frac{D^+}{RT} = \frac{2}{r^{+-}} \frac{1}{1 + r^{++}/r^{+-}}. \quad (4)$$

Dabei waren die Reibungskoeffizienten r^{++} und r^{+-} bei vernachlässigten Isotopie-Effekten definiert durch den Ansatz

$$K_1 = r^{++} \gamma_2 (w_1 - w_2) + r^{+-} \frac{1}{2} w_1, \\ K_2 = r^{++} \gamma_1 (w_2 - w_1) + r^{+-} \frac{1}{2} w_2. \quad (5a, b)$$

γ_1 und γ_2 sind die Molenbrüche der zwei isotopen Kationen-Arten ($\gamma_1 + \gamma_2 = 1/2$), und w_1 und w_2 sind ihre Geschwindigkeiten relativ zu den Anionen, wenn auf sie die Kräfte K_1 und K_2 wirken. Es war in der zitierten Arbeit ferner für die elektrolytische Leitfähigkeit ein-einwertiger Salze die Formel

$$\frac{\kappa}{f^2 c_a} = \frac{2}{r^{+-}} \zeta \quad (6)$$

angegeben worden, wo f die Faradaysche Konstante, c_a die Äquivalent-Konzentration und ζ einen elektrischen Zustand der Ionen charakterisierende Zahl war. Unter Zuhilfenahme plausibler Annahmen über die kinetischen Vorgänge in der Schmelze war schließlich aus dem Ergebnis von Isotopentrennversuchen für ein-einwertige Salze entnommen worden:

$$\frac{r^{++}}{r^{+-}} = 2,3. \quad (7)$$

Durch Kombination von (4) und (6) ergibt sich

$$\frac{D^+ f^2 c_a}{\kappa RT} \left(1 + \frac{r^{++}}{r^{+-}}\right) = \frac{1}{\zeta}. \quad (8)$$

Wie aus der letzten Spalte von Tab. 1 hervorgeht, ist in unserem Temperaturbereich die Beziehung

$$\frac{D^+ f^2 c_a}{\kappa RT} = 0,94 \quad (9)$$

erfüllt. Durch Einsetzen von (7) und (9) in (8) folgt

$$\zeta = 0,32. \quad (10)$$

Dieses Ergebnis besagt, daß im TlCl das elektrische Feld E nicht mit der vollen Kraft $\pm eE$ an den Tl- und Cl-Atomen angreift (e = positive Elementarladung), sondern daß die Kraftwirkung um den Faktor 0,32 abgeschwächt ist. Bevor hieraus weitere Schlüsse gezogen werden, sollten der Selbstdiffusionskoeffizient D^- von Cl in TlCl und Masseneffekte der Anionen gemessen werden, um festzustellen, ob sich daraus gemäß den Voraussagen der Theorie für ζ ebenfalls der Wert 0,32 ergibt.

Der eine von uns (E. Berne) ist dem Schwedischen Atomkomitee für die Ermöglichung eines Aufenthalts in Deutschland und Herrn Prof. Dr. J. Mattauch für die freundliche Aufnahme am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz zu herzlichem Dank verpflichtet.