

gereinigten Rohren durchgeführt. In einem weiteren Versuch wurde die Oberfläche des Entladungsrohres versilbert, um die Rekombination der Atome an der Wand zu begünstigen. Es war zu erwarten, daß der Trennfaktor stark absinken würde. Gegenüber einem Versuch mit reiner Glasoberfläche aber sonst gleichen Versuchsbedingungen bei einem Druck von 0,6 Torr, der einen Trennfaktor $\tau = 1,76$ ergab, wurde bei versilbertem Rohr nur ein Trennfaktor $\tau = 1,12$ gemessen. Damit ist gezeigt, daß hohe Atomkonzentrationen wesentlich für große Anreicherungen sind.

Der gefundene lineare Anstieg von $\log \tau$ mit der Rohrlänge, der Stromstärke und dem Gasdruck im Bereich unserer Versuchsbedingungen läßt erkennen, daß sich Sättigungserscheinungen noch nicht bemerkbar machen. Durch größere Rohrlängen, bzw. kleineren Rohrquerschnitt, Erhöhung der Stromstärke und des Gasdrucks können die Anreicherungen wesentlich gesteigert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, insbesondere für das verwendete Massenspektrometer.

Der Isotopieeffekt der elektrolytischen Wanderung der Silber-Ionen in geschmolzenem Silberchlorid

Von S. FLOBERG, A. KLEMM u. C. LANG

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg und dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. Sa, 562—564 [1953]; eingegangen am 27. Juli 1953)

Bei geschmolzenem AgCl wird die relative Differenz der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Silberisotope in bezug auf die Chlorionen zu 0,0012 gefunden. Der sich daraus ergebende Masseneffekt $\mu = -0,064 \pm 0,006$ bestätigt eine früher aufgestellte Regel.

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über Isotopieeffekte haben wir uns damit befaßt, den Unterschied der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Silber-Isotope in geschmolzenem Silberchlorid zu bestimmen. Zu diesem Zweck unterwarfen wir die Kette Kathodenkohle + Cl₂/LiCl/AgCl/Anodenkohle + Cl₂ während 50 Stdn. einem Gleichstrom von 300 mA, wobei an der Kathode zugeführtes Chlorgas die Abscheidung von Lithium verhinderte. Gemessen wurde die kathodenseitige Anreicherung von ¹⁰⁷Ag relativ zu ¹⁰⁹Ag.

In Tab. 1 sind einige Eigenschaften der beiden Salze angeführt:

	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]	ρ_{620}^0 [g cm ⁻³]	κ_{620}^0 [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]
LiCl	614	1382	1.49	5.86
AgCl	453	1554	4.70	4.20

Tab. 1.

Vorversuche hatten gezeigt, daß geschmolzenes Silberchlorid beim Eindringen unter Vakuum in ein mit Supremaxglas-Pulver gefülltes Diaphragma-

rohr dazu neigt, das Pulver nicht vollständig zu benetzen, daß jedoch die vollständige Erfüllung des Diaphragmas mit AgCl dann gelingt, wenn man das Diaphragma zunächst mit LiCl erfüllt und nachträglich das LiCl durch AgCl verdrängt. Deshalb wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur aus Supremax-Glas verwendet und in folgender Weise gefüllt:

Zunächst wurden die vorgesehenen Mengen der durch Schmelzen im Vakuum vorbereiteten Salze in Stücken in die noch kein Diaphragma-Pulver enthaltende Apparatur gegeben. Beim Erhitzen unter Vakuum lief das später schmelzende LiCl auf das schon geschmolzene AgCl, und es bildete sich eine deutliche Grenze zwischen beiden Salzen im oberen Teil des Trennrohres. Nun wurde nach Herstellung des Atmosphärendruckes die Luft im Anodenschenkel etwas angesaugt, so daß sich die Grenze in den untersten Teil des Trennrohres verlagerte. Dann wurde heißes Supremax-Pulver (Fraktion zwischen den Siebweiten DIN 50 und 60) in das Trennrohr eingebracht. Gemäß seinem spezifischen Gewicht sank das Glaspulver bis zur Grenze zwischen beiden Salzen herab. Nachdem das Trennrohr bis obenhin mit Glaspulver gefüllt wor-



den war, wurde der Unterdruck im Anodenschenkel beseitigt. Dabei blieb das Glaspulver aus mechanischen Gründen an Ort und Stelle, während sich die Grenze zwischen den Salzen um 16 cm nach oben in die ursprüngliche Lage zurückversob. Die Apparatur war nun betriebsfähig, und es konnte nach Einleitung von Chlor in den Kathodenschenkel mit der Elektrolyse begonnen werden.

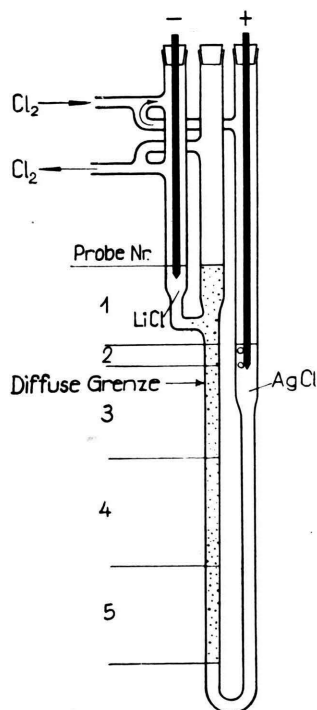


Abb. 1. Das Elektrolysierväß und seine Zerlegung.

Anders als bei den Salzpaaen LiCl/PbCl_2 , LiCl/CdCl_2 , $\text{TiCl}_2/\text{ZnCl}_2$, $\text{PbCl}_2/\text{ZnCl}_2$ und $\text{PbBr}_2/\text{ZnBr}_2$ wurde die Grenze bei LiCl/AgCl durch den Elektrolysestrom nicht schärfer, sondern langsam diffuser. Der Grund hierfür ist vielleicht der geringe Unterschied der Leitfähigkeiten von LiCl und AgCl (Quotient 1,4). Vielleicht ist aber auch eine besondere Wechselwirkung zwischen den beteiligten chemischen

Komponenten für den merkwürdigen Effekt verantwortlich. Jedenfalls gelangte infolgedessen entgegen unserer Absicht gelegentlich etwas AgCl an die Kathode, wo sich dann Silber abschied. Diese Silberbärte fielen aber durch die Einwirkung des Chlors jeweils bald von der Kathode ab, so daß keine langen Dendriten entstanden. Hatten sie einmal den metallischen Kontakt mit der Kathode verloren, dann wirkte ihre zur Kathode weisende Seite als Lösungs-Anode, während sich an ihrer entgegengesetzten Seite weiter Silber abschied. Auf diese Weise verlagerten sich die Dendriten unter ständiger Erneuerung ihrer Substanz schließlich in den Anodenraum, wo sie bei der Berührung mit der Anode aufgelöst wurden. Bei dem Hauptversuch erstreckte sich die diffuse Grenzschicht dem Augenschein nach über 1–2 cm, und Silberdendriten waren nur während weniger als 3% der gesamten Elektrolysedauer an der Kathode vorhanden, so daß diese Erscheinung bei der quantitativen Auswertung des Versuchs unberücksichtigt bleiben durfte.

Die Stromstärke wurde auf 300 mA eingeregelt, wobei die Zellenspannung im Normalbetrieb bei 48 Volt, bei Anwesenheit von Dendriten darunter lag. Die mit einem Ampèrestundenzähler gemessene, mit Uhr und Ampèremeter kontrollierte durchgegangene Ladungsmenge betrug 53 500 Coulomb.

Die erkaltete Apparatur wurde gemäß Abb. 1 in 6 Stücke zerlegt. Durch Wägen der Stücke, Herauslösen der Salze mit Ammoniak und nachheriges Wägen des Glases erhielt man die Gewichte der Salzgemische in den einzelnen Stücken. Das Silber wurde aus den Lösungen durch Zugabe von HNO_3 als AgCl gefällt und im ausgewogenen Filtrertiegel getrocknet und gewogen. Die LiCl -Mengen ergaben sich durch Differenzbildung.

Die Isotopenanalyse wurde mit dem von H. Hintenberger konstruierten Massenspektrometer vom Nierschen Typ durchgeführt, wobei das AgCl in der Ionenquelle aus einem Pt-Tiegel verdampft und durch Elektronenstoß ionisiert wurde. Die Meßergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Probe Nr.	Länge [cm]	LiCl [mg]	AgCl [mg]	$^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag}$	LiCl [m mol]	AgCl [m mol]
1	—	> 4000	869,4	1,130	> 90	6,07
2	1,1	112,7	77,9	(1,119)	2,66	0,54
3	5,0	181,0	1137,2	1,108	4,27	7,93
4	5,8	79,1	1904,0	1,078	1,87	13,28
5	5,3	77,3	1781,1	1,075	1,82	12,43

Tab. 2. Meßergebnisse.

Probe 2 fällt für die Auswertung ihrer Kleinheit wegen wenig ins Gewicht. Deshalb ist das Isotopen-Häufigkeitsverhältnis von Probe 2 nicht gemessen worden. Der eingeklammerte Wert entstand durch Interpolation aus den Proben 1 und 3. Aus der Ähnlichkeit der Werte von Probe 4 und 5 und der Größe des Anodenraumes der Apparatur ist zu schließen, daß Probe 5 normale Isotopenzusammensetzung hatte, obwohl Präzisionsbestimmungen für normales Silber einen Wert von 1,080 ergeben. Das Massenspektrometer war nicht für Absolutbestimmungen justiert.

Die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten $\Delta w/w$ der Silber-Isotope in bezug auf die Chlorionen wurde mittels der Gleichung¹

$$\frac{\Delta w}{w} = \left(\frac{{}^{107}\text{N}}{{}^{107}\text{N}^0} - \frac{{}^{109}\text{N}}{{}^{109}\text{N}^0} \right) \frac{F N_{\text{Ag}}}{L} \text{ bestimmt.}$$

Dabei ist N_{Ag} die gefundene AgCl-Menge in den Proben 1 bis 4, gemessen in Molen. ${}^{107}\text{N}$ und ${}^{109}\text{N}$ sind die entsprechenden Mengen der Isotope 107 und 109, und ${}^{107}\text{N}^0$ und ${}^{109}\text{N}^0$ sind die entsprechenden Mengen, wenn die ganze Menge N_{Ag} natürliche Isotopenzusammensetzung hat. F ist die Faradaysche Ladung und L die vom AgCl durch die Grenze zwischen Probe 4 und Probe 5 transportierte Ladungsmenge. Für den Klammerausdruck ergab sich 0,0215, und für N_{Ag} 0,0278.

Bezüglich der Größe von L besteht eine gewisse Unsicherheit, weil wir nur für den Schluß des Versuchs den LiCl-Gehalt in der Gegend von Probe 4 und 5 kennen, während wir ihn für die ganze Versuchsdauer wissen müßten. Da die Grenze LiCl/AgCl am Anfang des Versuchs schärfer war als am Schluß, ist anzunehmen, daß der fragliche LiCl-Gehalt im zeitlichen Mittel etwa halb so groß war wie am Schluß des Versuchs. So ergibt sich für das Verhältnis der Volumina von AgCl und LiCl im zeitlichen Mittel zwischen Probe 4 und Probe 5 der Wert 15. Unter Berücksichtigung der Leitfähigkeiten von AgCl und LiCl gemäß Tab. 1 folgt daraus, daß nur der Bruchteil $15 \cdot 4,20 / (15 \cdot 4,20 + 5,86) = 0,91$ der gesamten Ladungsmenge von 53500 Coulomb durch AgCl befördert wurde. So ergibt sich $L = 48900$.

Damit folgt für die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\frac{\Delta w}{w} = 0,00118$$

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

und für den Masseneffekt

$$\mu = \frac{m}{\Delta m} \frac{\Delta w}{w} = -0,064 \pm 0,006.$$

Die Fehlergrenzen wurden so groß angegeben, daß der μ -Wert bei Außerachtlassung der erwähnten, etwas unsicheren Korrektur von L noch zwischen die Fehlergrenzen fällt. Da sich nach der früher aufgestellten Regel²

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

für $m^+ = 107,9$ und $m^- = 35,5$ der Wert $\mu = -0,061$ ergibt, kann unsere Messung als weitere Bestätigung der Regel angesehen werden.

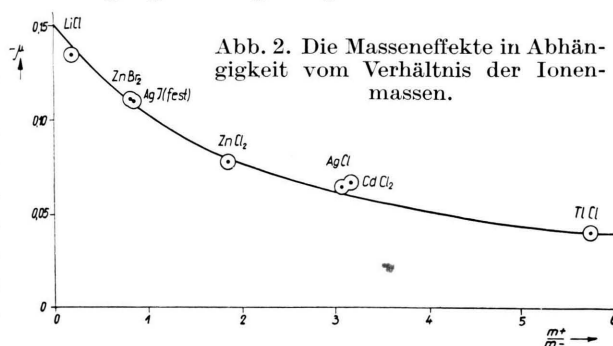


Abb. 2. Die Masseneffekte in Abhängigkeit vom Verhältnis der Ionenmassen.

In Abb. 2 ist der neue Punkt für AgCl eingetragen. Der Vergleich mit CdCl_2 zeigt deutlich, daß die Wertigkeit des Kations keinen erkennbaren Einfluß auf die Größe des Masseneffektes hat. Nach der früher gegebenen physikalischen Erklärung des Masseneffektes ist dies auch nicht zu erwarten. Eher dürfte die Koordinationszahl der Kationen eine Rolle spielen, denn der Masseneffekt wurde auf den Isotopie-Unterschied der Frequenzen von gekoppelten Schwingungen der Kationen mit benachbarten Anionen zurückgeführt. Nun besitzen bekanntlich im festen Zustand die Kationen von LiCl und AgCl (Steinsalzgitter) sowie von ZnCl_2 , ZnBr_2 und CdCl_2 (Schichtgitter) die gleiche Koordinationszahl 6. Deshalb ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch in den entsprechenden Schmelzen die 1- und 2-wertigen Kationen gleiche oder ähnliche mittlere Koordinationszahlen haben, wie es durch unsere Masseneffekte nahegelegt wird.

Den Herren Professoren N. Ryde und J. Mattauch, an deren Instituten in Göteborg und Mainz die Arbeit durchgeführt wurde, möchten wir für ihr freundliches Interesse danken.

² A. Klemm, E. Lindholm u. A. Lundén, Z. Naturforschg. 7a, 560 [1952].