

Anreicherung isotoper Moleküle in der Gleichstrom-Glimmentladung

IV. Der Primäreffekt.

Bestimmung der Atomkonzentration in Wasserstoff- und Deuterium-Entladungen^{1,2,3}

Von H. D. BECKEY und P. WARNECK

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 10a, 62—67 [1955]; eingegangen am 12. November 1954)

Die Atomkonzentrationen in Gleichstrom-Glimmentladungen in Wasserstoff und in Deuterium wurden mit Hilfe der Spaltmethode in Abhängigkeit von der Stromstärke und vom Druck untersucht. Unter gleichen Entladungsbedingungen beträgt der relative Atomkonzentrationsunterschied $([D] - [H])/[H]$ maximal 19%. Die Abhängigkeit der Atomkonzentration vom Druck konnte theoretisch berechnet und hieraus durch Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen der Mechanismus der Moleküldissoziation ermittelt werden.

Bei der theoretischen Behandlung des Primäreffektes der Isotopenanreicherung in Gleichstrom-Glimmentladungen wird vorausgesetzt, daß bei gleichen Entladungsbedingungen die Atomkonzentration in einer Deuterium-Entladung größer ist als in einer Wasserstoffentladung. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Atomkonzentrationsunterschiede experimentell nachzuweisen und den Mechanismus des unter den gegebenen Bedingungen vorherrschenden Prozesses der Moleküldissoziation aufzuklären.

Hierzu wurde die Atomkonzentration in Entladungen von Wasserstoff, von Deuterium und von Mischungen der beiden Isotope in Abhängigkeit vom Druck und von der Stromstärke gemessen. Die Bestimmung der Atomkonzentrationen erfolgte nach der von Wrede⁴ und von Harteck⁵ angegebenen Spaltmethode. Wrede hatte bereits die Atomkonzentration des Wasserstoffs in einer Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromstärke sorgfältig untersucht und mit steigender Stromstärke eine Zunahme der Atomkonzentration gefunden; jedoch waren die Atomkonzentrationsunterschiede von Wasserstoff- und Deuterium-Entladungen unter gleichen Bedingungen, bzw. von Entladungen in Mischungen der beiden Isotope bisher nicht bekannt. Der relative Überschuß der Deuterium- gegenüber der Wasserstoff-Atomkonzentration kann qualitativ aus der Überlegung gefolgert werden, daß die Dissoziationswahrscheinlichkeit isotoper Moleküle praktisch

gleich, die Rekombinationsgeschwindigkeit der leichten Atome jedoch größer als die der schweren ist. Eine quantitative Behandlung erfolgt weiter unten.

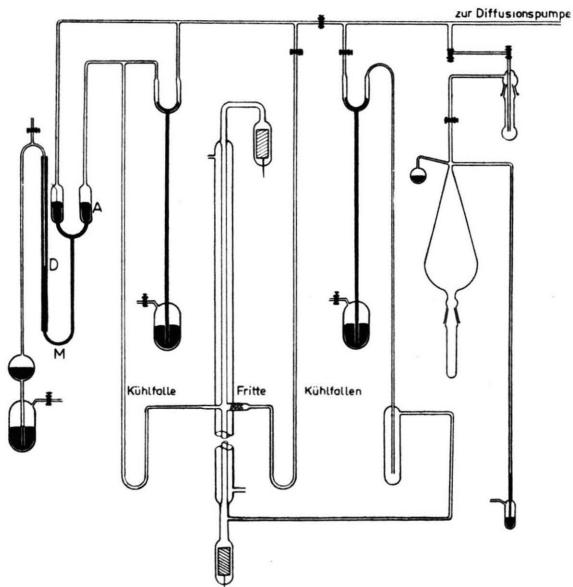


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Experimenteller Teil

Abb. 1 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur. Statt des von Wrede verwendeten Diffusionspaltes aus Glas wurde eine Fritte aus Jenaer Glas mit einer mittleren Porenweite von etwa 5μ verwendet, weil die Drücke bei den Versuchen maximal 10-mal so groß waren wie die von Wrede verwendeten, so daß

¹ Teil I: W. Groth u. P. Harteck, Naturwiss. 27, 390 [1939].

² Teil II: H. D. Beckey, W. E. Groth u. K. H. Welge, Z. Naturforschg. 8a, 556 [1953].

³ Teil III: H. D. Beckey u. H. Dreeskamp, Z. Naturforschg. 9a, 735 [1954].

⁴ E. Wrede, Z. Phys. 54, 53 [1929].

⁵ P. Harteck, Z. phys. Chem. A 139, 98 [1929].



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.

This work has been digitized 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.

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.

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.

die Glasspalte hätten wesentlich enger sein müssen als die von Wrede benutzten. Eine Fritte hat außerdem den Vorteil, daß die wirksame Diffusionsfläche größer als die eines Spaltes ist. Daher betrug die Einstellzeit für das Druckgleichgewicht nur wenige Minuten.

Dicht hinter der Fritte befand sich ein platinierter Kupferstab, welcher die katalytische Wandrekombination der Atome bewirkte. Die Differenz des Druckes hinter und vor der Fritte wurde mit Hilfe des Manometers M (Abb. 1) nach Pearson⁶ gemessen, welches zu einem Differentialmanometer abgeändert worden war. Die im Verhältnis der Rohrquerschnitte A und D vergrößerte Druckdifferenz wurde im Rohr D mit Hilfe eines Kathetometers beobachtet. Der Gesamtfehler der Atomkonzentrationsmessung blieb bei einem Gesamtdruck von $P = 0,4$ Torr innerhalb von $\pm 4\%$.

Um die obere Grenze des Druckes festzustellen, bis zu dem die Poiseuille-Strömung gegenüber der Knudsen-Strömung zu vernachlässigen ist, wurde das Entladungsrohr bei nicht eingeschalteter Entladung mit Gas von 4 Torr Druck gefüllt und der Raum hinter der Fritte auf Hochvakuum gehalten. Der Druckabfall wurde in Abhängigkeit von der Zeit gemessen und dann in bekannter Weise $\frac{dp}{dt} / p$ gegen p aufgetragen. Es ergab sich, daß die obere Grenze des Druckes, bei dem die molekulare Strömung noch überwiegt, für Wasserstoff bei 1,8 Torr lag. Bei allen Versuchen wurde die Atomkonzentration in Abhängigkeit vom Druck bis zu einem maximalen Druck von 1,5 Torr gemessen.

Die Atomkonzentration in % wird durch die Formel

$$\frac{P_H}{P_1} = \frac{100 (P_1 - P_2)}{P_1 (1 - 1/\sqrt{2})}$$

wiedergegeben. (P_H = Partialdruck der H-Atome in der Entladung, P_1 = Gesamtdruck in der Entladung, P_2 = Druck des molekularen Wasserstoffs hinter der Fritte.) Außer der Druckdifferenz $P_1 - P_2$ muß also auch der Gesamtdruck im Entladungsrohr gemessen werden.

Die Meßergebnisse

Es wurde die Abhängigkeit der Wasserstoff-Atomkonzentration vom Druck bei den Stromstärken 20, 40, 60, 80 und 100 mA gemessen. Als Beispiel zeigt Abb. 2 die Atomkonzentration bei 40 mA. Die Meßpunkte wurden an verschiedenen Tagen in mehreren Meßreihen gewonnen. Innerhalb einer einzelnen Meßreihe ist die Fehlerbreite geringer. Die Atomkonzentrationen in Deuteriumentladungen wurden bei 20 und 40 mA gemessen (Abb. 3). Vor den eigentlichen Messungen brannte die Entladung mit häufig erneuter Deuteriumfüllung etwa 100 Std. lang, damit der von den vorhergehenden Versuchen in der Apparatur befindliche, zum größten Teil in den Elektroden ge-

löste Wasserstoff sich gegen das Deuterium austauschen konnte. Das verwendete Deuterium enthielt vor den Versuchen 8,5% Wasserstoff, daher liegen die Meßwerte für die Atomkonzentrationen systematisch etwas niedriger, als sie sich für reines Deuterium ergeben würden.

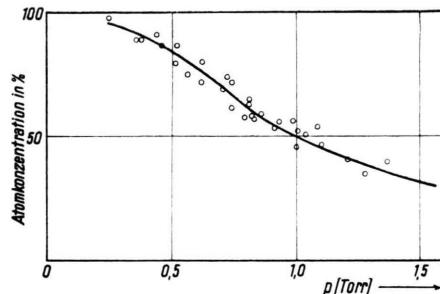


Abb. 2. Abhängigkeit der Atomkonzentration in einer Wasserstoffentladung vom Druck. $I = 40$ mA.

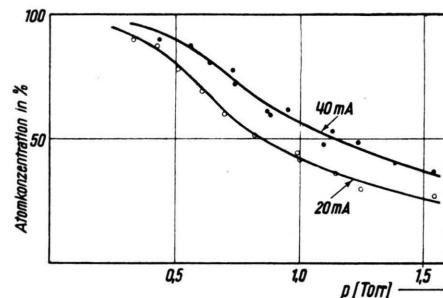


Abb. 3. Abhängigkeit der Atomkonzentration in einer Entladung in 91,5-proz. Deuterium vom Druck. $I = 20$ (Kreise) bzw. 40 mA (Punkte).

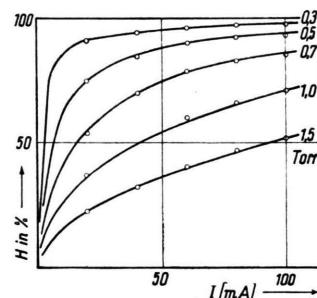


Abb. 4. Abhängigkeit der Atomkonzentration in einer Wasserstoffentladung von der Stromstärke bei verschiedenen Drucken.

In Abb. 4 ist die Abhängigkeit der Atomkonzentration von der Stromstärke dargestellt.

Vergleicht man die Atomkonzentrationen in einer Wasserstoffentladung mit denen einer Deuteriumentladung gleicher Stromstärke und gleichen Druckes, so ergibt sich aus den Meßkurven,

⁶ T. G. Pearson, Z. phys. Chem. A 156, 86 [1931].

daß die Atomkonzentration in der Deuterium-Entladung größer als die in der Wasserstoff-Entladung ist.

Theoretischer Teil

Zunächst wird versucht, die Druckabhängigkeit der Atomkonzentration in der Glimmentladung theoretisch zu berechnen und einen Vergleich der theoretischen Werte mit den experimentell gefundenen für eine reine Wasserstoffentladung durchzuführen.

Da sich eine gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentell gefundenen Kurven ergibt, ermöglicht die Theorie auch die Berechnung der Druckabhängigkeit der Atomkonzentration in Deuteriumentladungen. Somit läßt sich auch das Verhältnis der Atomkonzentrationen in Wasserstoff- und Deuteriumentladungen theoretisch angeben.

Für die Dissoziation der Moleküle und die Rekombination der Atome werden folgende Voraussetzungen gemacht:

1. Die Dissoziation der Wasserstoff-Moleküle erfolgt durch direkten Elektronenstoß und nicht durch sekundäre Stöße angeregter Moleküle oder durch Ionenstöße⁷.
2. Die Rekombination der Atome erfolgt überwiegend durch Dreierstöße in der Gasphase. Demgegenüber ist die Wandrekombination gering, da die Wände durch Phosphorsäure vergiftet werden⁸.

Die Zahl der in einem Volumenelement der positiven Säule dissoziierenden Moleküle ist proportional der Dichte der Moleküle n_{H_2} und der Elektronendichte n_e . Für den stationären Zustand ergibt sich daraus:

$$k_B' n_e n_{\text{H}_2} = k_R n_{\text{H}}^2 n_{\text{H}_2} + k_R^* n_{\text{H}}^3,$$

wobei k_B' die Bildungskonstante, k_R und k_R^* die Rückbildungskonstanten für den Zusammenstoß zweier Atome mit einem Molekül bzw. dreier Atome sind.

Wenn man über den Rohrquerschnitt integriert, so kann man statt der Elektronendichte den Gesamtstrom I einführen. Ersetzt man die Teilchen-

⁷ A. L. Houghes u. A. M. Skellet, Phys. Rev. **30**, 11 [1927].

⁸ K. F. Bonhoeffer, Ergebni. exakt. Naturwiss. **6**, 213 [1927]; K. H. Geib, ebd. **15**, 59 [1936].

dichten durch die entsprechenden Partialdrücke, so ergibt sich mit anderer Bildungskonstante k_B :

$$k_B I P_{\text{H}_2} = k_R P_{\text{H}}^2 P_{\text{H}_2} + k_R^* P_{\text{H}}^3.$$

Führt man den Gesamtdruck $P = P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}}$ und die Atomkonzentration $[\text{H}] = P_{\text{H}}/P$ ein, so ergibt sich:

$$k_B I = P^2 \frac{k_R [\text{H}]^2 + (k_R^* - k_R) \cdot [\text{H}]^3}{1 - [\text{H}]} . \quad (1)$$

Die Rückbildungskonstanten sind von Steiner und Wicke experimentell bestimmt und theoretisch berechnet worden⁹. Wenn man annimmt, daß die H_2 -Moleküle durch Stöße von H-Atomen mit den Quasimolekülen $\text{H} \cdot \text{H}_2$ entstehen, muß die Rückbildungskonstante nach der gaskinetischen Beziehung:

$$k_R = \beta \cdot 4\pi N_L^2 \frac{kT}{\sqrt{M_{\text{r}_{\text{H}_2}} \cdot M_{\text{r}_{\text{H}_3 \cdot \text{H}}}}} \bar{\sigma}_{\text{H} \cdot \text{H}_2}^2 \bar{\sigma}_{\text{H}_3 \cdot \text{H}}^2 \tau \quad (2)$$

berechnet werden. ($\beta = \frac{1}{4}$ = statistischer Faktor, N_L = Loschmidt-Zahl, k = Boltzmann-Konstante, T = Gastemperatur, M_r = reduzierte Masse der Quasimoleküle, $\bar{\sigma}$ Stoßdurchmesser, τ = mittlere Verweilzeit in der Potentialmulde.)

Mit den Werten

$$M_{\text{r}_{\text{H}_2}} = 2/3; \quad M_{\text{r}_{\text{H}_3 \cdot \text{H}}} = 3/4; \quad \bar{\sigma}_{\text{H} \cdot \text{H}_2} = 2,5 \cdot 10^{-8}; \\ \bar{\sigma}_{\text{H}_3 \cdot \text{H}} \approx \bar{\sigma}_{\text{H} \cdot \text{H}} \approx 4 \cdot 10^{-8}; \quad \tau = 2,6 \cdot 10^{-13}$$

erhält man $k_R \approx 1 \cdot 10^{16}$, während sich aus den Experimenten von Steiner und Wicke unter Berücksichtigung einer nachträglich von Steiner durchgeführten Korrektur¹⁰ $k_R \leq 1,3 \cdot 10^{16}$ ergab.

Für k_R^* ergibt sich aus (2) mit

$$M_{\text{r}_{\text{H}_3 \cdot \text{H}}} = 1/2; \quad M_{\text{r}_{\text{H}_2}} = 2,3; \quad \tau = 4,5 \cdot 10^{-14}; \\ k_R^* = 0,22 \cdot 10^{16}.$$

Durch die Untersuchungen von Steiner und Wicke ergab sich also, daß die H_2 -Moleküle als Dreierstoßpartner erheblich wirksamer als H-Atome sind. Setzt man die Werte in (1) ein, so ergibt sich:

$$k_B I = P^2 \frac{([\text{H}]^2 - 0,78 [\text{H}]^3) \cdot 10^{16}}{1 - [\text{H}]} . \quad (3)$$

Diese Gleichung gibt die Kurve der Abb. 2 noch nicht gut wieder, weil die Bildungskonstante k_B bisher als druckunabhängig angesehen wurde. k_B

⁹ W. Steiner u. F. W. Wicke, Z. phys. Chem. Bodenstein-Festband, 817 [1931]; W. Steiner, Z. phys. Chem. B **15**, 249 [1932]; s. a. A. Eucken, Lehrbuch der Chem. Physik II, 1, S. 447.

¹⁰ W. Steiner, Trans. Faraday Soc. **31**, 623 [1935].

ist aber infolge der Druckabhängigkeit der Elektronentemperatur druckabhängig. k_B wird wie üblich in der Form

$$k_B = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-eU_a}{kT_e}\right) \quad (4)$$

angesetzt.

(eU_a = die zur Dissoziation erforderliche Mindestenergie, k = Boltzmann-Konstante, T_e = Elektronentemperatur.)

Um einen Anhalt über die Elektronentemperatur zu gewinnen, wurde eine orientierende Messung durchgeführt. Dazu wurde statt der Fritte eine Drahtsonde in das Entladungsrohr eingeführt und die Sondencharakteristik gemessen. Bei einer Entladungsstromstärke von 40 mA und einem Druck von 0,58 Torr ergab sich im Mittel für Wasserstoff und Deuterium eine Elektronentemperatur von (33000 ± 5000) °K. Auch bei einer Mischung von Wasserstoff und Deuterium im Verhältnis 1:1 ergab sich etwa dieser Wert. Diese Werte sind aber systematisch etwas zu niedrig gemessen, da die Atomkonzentration vor der Sonde infolge der katalytischen Rekombination verringert wird.

Um den richtigen Energiewert eU_a in (4) einsetzen zu können, muß man eine Entscheidung zwischen den folgenden drei möglichen Dissoziationsprozessen treffen:

1. Das Molekül zerfällt in ein angeregtes oder ionisiertes Atom und ein Atom im Grundzustand.
2. Das Molekül zerfällt in zwei normale Atome unter Aufwendung der Dissoziationsenergie eU_d .
3. Das Molekül hat eine gewisse mittlere Schwingungsenergie aufgenommen, und die vom Elektron aufzubringende Energie ist die Differenz $e(U_d - U_s)$.

Um zu entscheiden, welcher Stoßprozeß überwiegt, müssen die zu den Prozessen 1–3 gehörigen Energiebeträge in (4) eingesetzt und die aus (3) und (4) berechneten Kurven mit den experimentell erhaltenen verglichen werden.

Dazu wird die aus (3) und (4) gewonnene Funktion

$$F([H], p) = P^2 \frac{[H]^2 - 0,78 [H]^3}{1 - [H]} 10^{16} \exp\left(\frac{eU_a}{kT_e}\right) = k_0 I \quad (5)$$

¹¹ A. v. Engel u. M. Steenbeck, Elektrische Gasentladungen Bd. II, S. 85.

in Abhängigkeit von der Atomkonzentration für verschiedene Drücke aufgetragen. Für die Elektronentemperatur T_e wurden die halbempirisch berechneten Werte¹¹ (Abb. 5) eingesetzt. Die Schnittpunkte mit den zur Abszisse parallelen Geraden $k_0 I$ ergeben die gesuchten Atomkonzentrationen in Abhängigkeit vom Druck. Wenn man die Gerade $k_0 I$ durch Variation von k_0 parallel zur Abszisse verschiebt, so läßt sich aus den sich ergebenen $[H], P$ -Kurven diejenige ermitteln, welche mit den Messungen am besten übereinstimmt, und damit k_0 bestimmen.

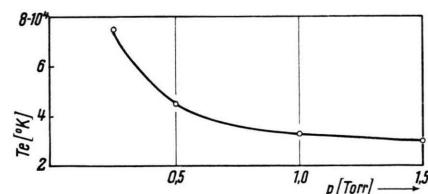


Abb. 5. Elektronentemperatur T_e , halbempirisch berechnet.

Obwohl Prozeß 1 bei manchen Elektronenstoßprozessen, bei denen die physikalischen Bedingungen andere als im vorliegenden Falle sind, der häufigste ist, überwiegt bei Glimmentladungen unter den gegebenen Bedingungen Prozeß 2. Denn wenn man die zu Prozeß 1 gehörende Mindestenergie von $10,5 + 4,5 = 15$ eV (18 eV, falls Ionisation eintritt) in (5) einsetzt, so werden die Messungen sehr schlecht wiedergegeben. k_0 wäre dann nicht konstant, sondern müßte im Druckbereich von 0,3–1,5 Torr um etwa zwei Zehnerpotenzen geändert werden, wenn die Messungen durch (5) wiedergegeben werden sollten.

Der Befund, daß für die Neubildung von Atomen Prozeß 1 nicht entscheidend ist, wird durch die Untersuchung von Prozeß 2 gestützt. Hierbei ist für $U_a = U_d = 4,47$ V einzusetzen. Es ergeben sich die Kurven Abb. 6 und 7, die mit den gemessenen mittleren Werten recht gut übereinstimmen. (Beim Deuterium liegen die Meßwerte, wie oben erwähnt, systematisch etwas zu niedrig wegen des geringen Wasserstoffgehaltes des verwendeten Deuteriums.)

Prozeß 3 kann ebenfalls nur eine geringe Rolle spielen, denn die Dissoziation in zwei Stufen unter Aufnahme der Schwingungsenergie U_s und anschließender Energieaufnahme $U_d - U_s$ ist quadratisch von der Stromstärke abhängig. Dies würde

zu Kurven führen, die stark von den gemessenen abweichen.

Die Konstante k_0 ergibt sich aus (5) unter Annahme von Prozeß 2 als maßgeblichem Dissoziationsprozeß zu¹²

$$k_0 = 37,5 \cdot 10^{16} [\text{cm}^6 \text{ sec}^{-1} \text{ Mol}^{-2} \text{ Torr}^2 \text{ Amp}^{-1}]$$

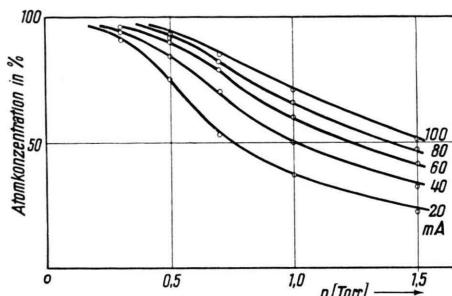


Abb. 6. Abhängigkeit der Atomkonzentration in einer Wasserstoffentladung vom Druck bei verschiedenen Stromstärken. Die ausgezogenen Linien geben die berechneten Kurven wieder, die Kreise die mittleren gemessenen Werte.

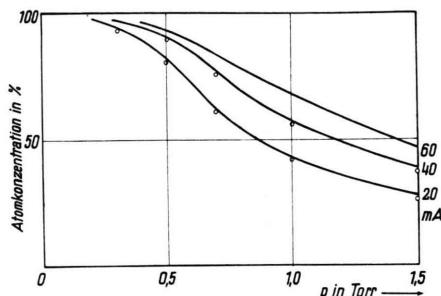


Abb. 7. Abhängigkeit der Atomkonzentration vom Druck in einer Deuteriumentladung bei verschiedenen Stromstärken. Die ausgezeichneten Linien geben die berechneten Kurven wieder, die Kreise die mittleren gemessenen Werte.

Aus (5) lassen sich die Atomkonzentrationen für Deuterium berechnen, wenn man annimmt, daß sich die Elektronentemperaturen von denen der Wasserstoffentladungen nur wenig unterscheiden¹³. Für U_a wird die Dissoziationsenergie des Deuteriums in (5) eingesetzt. Für die Rekombinationskonstanten sind beim Deuterium die doppelten reduzierten Massen und die um $\sqrt{2}$ -mal größere Verweilzeit in der Potentialmulde als beim Wasserstoff einzusetzen. Es ergibt sich

$$\sqrt{2} \cdot k_R(\text{Deuterium}) = k_R(\text{Wasserstoff}) \cdot$$

¹² Multipliziert man k_0 mit dem Quadrat des Rohrradius, $r^2 = 0,2025$, so erhält man die vom Querschnitt

Entsprechendes gilt für die k_R^* . Mit diesen Werten erhält man die Abhängigkeit der Atomkonzentration des Deuteriums vom Druck.

Bei Mischungen von Wasserstoff und Deuterium läßt sich die Gesamt-Atomkonzentration aus den Grenzwerten der Atomkonzentration für die reinen Komponenten näherungsweise interpolieren. Dies wurde durch einige Kontrollmessungen in Gemischen bestätigt. Der Ansatz (5) läßt sich für Gemische nicht durchrechnen, da hier fünf Partialdrücke auftreten (P_{H_2} , P_{HD} , P_{D_2} , P_H , P_D) und das Verhältnis der Molekülkonzentrationen in der Entladung, das durch den Dissoziationsprozeß gegenüber den Ausgangs-Konzentrationen verändert ist, nicht ermittelt werden kann.

Hingegen läßt sich eine Aussage über das Verhältnis der Atomkonzentrationen in Gemischen von Wasserstoff und Deuterium machen.

Das Atomkonzentrationsverhältnis $C_D/C_H = \gamma$ ist vom Verhältnis des Gesamt-Deuteriums zum Gesamt-Wasserstoff

$$\frac{P_{D_2} + \frac{1}{2} P_{HD} + \frac{1}{2} P_D}{P_{H_2} + \frac{1}{2} P_{HD} + \frac{1}{2} P_H} = \beta$$

und von der Gesamt-Atomkonzentration $C_a = C_H + C_D$ abhängig. Für den Grenzfall $C_a = 1$ wird die Molekülkonzentration gleich Null und $\gamma = \beta$.

Zur Diskussion des Grenzfalls $C_a = 0$ werden eine Wasserstoff- und eine Deuterium-Entladung verglichen, die in zwei Rohren mit gleichem Querschnitt unter gleichem Druck und mit gleicher Stromstärke betrieben werden. Dann ist

$$\beta = \frac{P_{D_2} + \frac{1}{2} P_D}{P_{H_2} + \frac{1}{2} P_H} = 1.$$

Für Wasserstoff gilt (5), für Deuterium die entsprechende Gleichung:

$$P^2 10^{16} \frac{[D]^2 - 0,78 [D]^3}{\sqrt{2} (1 - [D])} \exp\left(\frac{e U_a}{k T_e}\right) = k_0 I.$$

Unter Vernachlässigung der geringen Differenzen der Dissoziationsenergien und Elektronentemperaturen ergibt sich aus der Division beider Gleichungen

$$\frac{[D]^2 (1 - 0,78 [D]) (1 - [H])}{[H]^2 (1 - 0,78 [H]) (1 - [D])} = \sqrt{2}.$$

des Entladungsrohres unabhängige, allgemeine Konstante $k_0^r = 7,58 \cdot 10^{16} [\text{cm}^8 \text{ sec}^{-1} \text{ Torr}^2 \text{ A}^{-1} \text{ Mol}^{-2}]$.

¹³ M. Steenbeck, Z. techn. Phys. 17, 397 [1936].

Für $[H] \rightarrow 0$ und $[D] \rightarrow 0$ erhält man

$$[D]/[H] = \gamma = \sqrt{2}.$$

Diese Beziehung gilt für Gemische nur näherungsweise, da HD-Moleküle nicht berücksichtigt wurden.

Allgemein kann man bei Gemischen $\gamma = z\beta$ setzen, wobei z eine stetige Funktion von C_a mit den Grenzwerten $z=1$ für $C_a=1$ und $z \rightarrow \sqrt{2}$ für $C_a \rightarrow 0$ ist.

Die Deuterium - Atomkonzentration überwiegt die Wasserstoffatomkonzentration also im Falle $\beta=1$ um maximal 19%.

Herrn Prof. Dr. W. Groth möchten wir für die Förderung dieser Arbeit danken. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln und für das besonders im Teil III³ dieser Arbeit verwendete Massenspektrometer.

Die Komplexbildung zwischen Silber- und Rhodanidionen in wässrigen Lösungen

Von I. LEDEN und R. NILSSON

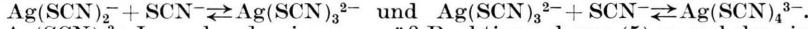
Aus dem Institut für anorganische Chemie der Chalmers Technischen Hochschule und dem Institut für Kernchemie*, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforschg. 10a, 67—76 [1955]; eingegangen am 21. Juli 1954)

I. Die Komplexbildung zwischen Silber- und Rhodanidionen bei wachsender SCN⁻-Konzentration kann wie folgt beschrieben werden:

1. $Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN$ und $AgSCN + SCN^- \rightleftharpoons Ag(SCN)_2^-$. Für ca. 10^{-3} m. SCN⁻-Konzentration endet die Komplexbildung bei diesem Schritt (vgl. \bar{n} -Kurve, Abb. 2).

2. Die Komplexbildung geht dann bis zur „maximalen“ (vgl. Bjerrum **) Koordinationszahl 4 weiter:



3. Ag(SCN)₄³⁻-Ionen kondensieren gemäß Reaktionsschema (5) zu mehrkernigen Komplexen $Ag_m(SCN)_{2m+2}^{-(m+2)}$, was in gesättigten Lösungen um $[SCN^-] = 1/4$ m. merkbar wird.

II. Die Löslichkeit l des Silberrhodanids kann durch Gl. (16) mit den Konstanten aus Tab. 4 beschrieben werden.

III. Die Löslichkeit l_d des Natriumdirhodanoargentats folgt der Gleichung: $l_d = 0,12 [SCN^-]^2$ (Ionenstärke 4 m.). Danach kommt das Silber in den mit NaAg(SCN)₂ gesättigten Lösungen praktisch nur als $Ag_m(SCN)_{2m+2}^{-(m+2)}$ vor. Die Umwandlung von AgSCN(s) zu NaAg(SCN)₂(s) findet statt, wenn $[SCN^-]$ den Wert 0,53 m. überschreitet. ($[Na^+] = 4$ m.).

IV. l und l_d sind neben sämtlichen Komplexionenkonzentrationen der gesättigten Lösungen in Abb. 2 eingetragen. Wegen der obengenannten Umwandlung der festen Phasen ändert sich die Neigung sämtlicher Kurven diskontinuierlich für $[SCN^-] = 0,53$ m.

V. Wo die Löslichkeit genügend groß war, um stabile EMK zu erhalten, wurden potentiometrische Messungen in ungesättigten Lösungen durchgeführt. Solch große Löslichkeit wird nur erreicht, wenn praktisch alles Silber als $Ag_m(SCN)_{2m+2}^{-(m+2)}$ vorhanden ist. Die Komplexbildungs-Konstanten dieser Ionen können mithin nach beiden Methoden — Löslichkeit und Potentiometrie — berechnet werden (vgl. Tab. 9).

Das Ziel dieser Untersuchung war eine Bestimmung der Art und Stärke der Silber-Rhodanid-Komplexe in wässrigen Lösungen mit Rhodanidionenkonzentrationen zwischen 10^{-6} und 4 m. Gemessen wurde vor allem die Löslichkeit von Silberrhodanid AgSCN und Natriumdirhodanoargentat NaAg(SCN)₂(H₂O)₂ in Natriumrhodanidlösungen, deren Ionenstärke durch Zusatz von Natriumperchlorat konstant gehalten wurde. Außer-

dem wurden auch einige potentiometrische Messungen in ungesättigten Silberrhodanidlösungen mit ziemlich hohen Konzentrationen von Natriumrhodanid gemacht. Einkernige Komplexe $Ag(SCN)_{n-1}^{1-n}$ mit $n=1, 2, 3$ und 4 wurden gefunden. Die mehrkernigen Komplexe sind wahrscheinlich $Ag_m(SCN)_{2m+2}^{-(m+2)}$, wo m alle ganzzahligen Werte, auch sehr große, annehmen kann. Alle Messungen wurden bei 25°C durchgeführt.

* Betrieben von der schwedischen Atomenergiekommission an der Chalmers Techn. Hochschule.

** J. Bjerrum, Diss. Kopenhagen 1941.