

$$\begin{aligned}
 R \left(\frac{d \ln a_{H_2O}}{dT} \right)_\lambda &= - \frac{H_{H_2O} - H_{H_2O}}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln a_{H_2O}}{\partial n_{MeX \cdot H_2O}} \right) \left(\frac{dn_{MeX \cdot H_2O}}{dT} \right)_\lambda + R \left(\frac{\partial \ln a_{H_2O}}{\partial n_{Me'X}} \right) \left(\frac{dn_{Me'X}}{dT} \right)_\lambda, \\
 R \left(\frac{d \ln a_{MeX \cdot H_2O}}{dT} \right)_\lambda &= - \frac{\Delta H^1_{MeX \cdot H_2O}}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln a_{MeX \cdot H_2O}}{\partial n_{MeX \cdot H_2O}} \right) \left(\frac{dn_{MeX \cdot H_2O}}{dT} \right)_\lambda + R \left(\frac{\partial \ln a_{MeX \cdot H_2O}}{\partial n_{Me'X}} \right) \left(\frac{dn_{Me'X}}{dT} \right)_\lambda = 0, \\
 R \left(\frac{d \ln a_{Me'X}}{dT} \right)_\lambda &= - \frac{\Delta H^1_{Me'X}}{T^2} + R \left(\frac{\partial \ln a_{Me'X}}{\partial n_{MeX \cdot H_2O}} \right) \left(\frac{dn_{MeX \cdot H_2O}}{dT} \right)_\lambda + R \left(\frac{\partial \ln a_{Me'X}}{\partial n_{Me'X}} \right) \left(\frac{dn_{Me'X}}{dT} \right)_\lambda = 0.
 \end{aligned} \quad (17)$$

Besteht nun das Lösungsmittel nur aus Wasser, und sind keine weiteren Stoffe in ungesättigter Lösung anwesend, so können wir die Gln. (17) der Reihe nach mit den jeweiligen Molzahlen n_i multiplizieren und danach addieren. Mit der GIBBS-DUHEM-MARGULESSchen Gleichung erhalten wir dann:

$$R \left(\frac{d \ln a_{H_2O}}{dT} \right)_\lambda = - \frac{1}{T^2} \left(H_{H_2O} - H_{H_2O} - \frac{n_{MeX \cdot H_2O}}{n_{H_2O}} \Delta H^1_{MeX \cdot H_2O} - \frac{n_{Me'X}}{n_{H_2O}} \Delta H^1_{Me'X} \right).$$

Damit folgt:

$$-T^2 \left(\frac{d(\Delta G/T)}{dT} \right)_\lambda = H_{MeX \cdot H_2O} + H_{Me'} - H_{Me'X} - H_{Me} - H_{H_2O} - \frac{n_{MeX \cdot H_2O}}{n_{H_2O}} \Delta H^1_{MeX \cdot H_2O} - \frac{n_{Me'X}}{n_{H_2O}} \Delta H^1_{Me'X}. \quad (18)$$

Sind jedoch weitere in der Mischphase vorliegende Stoffe nicht gesättigt, so können die Differentialkoeffizienten der Aktivitäten durch dieses Verfahren nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden. Dann ist es notwendig, das System der Koexistenzgleichungen aufzulösen und die so bestimmten dn_k/dT in die erste der Gln. (17) einzusetzen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung läßt sich in allen Einzelheiten sinngemäß auf die Bestimmung der Reaktionsentropie mittels der GIBBS-HELMHOLTZschen Gleichung übertragen.

Der korrekte Ausdruck für die Berechnung der Wärmekapazität des Systemes pro Formelumsatz aus dem zweiten Differentialquotienten der EMK nach der Temperatur läßt sich auf die zu (11) analoge Form

$$\frac{d^2 \Delta G}{dT^2} = \frac{\Delta C_p}{T} + R \sum_i \nu_i \frac{d^2 T \ln a_i}{dT^2} \quad (19)$$

bringen. Stehen wieder alle Reaktionspartner im Gleichgewicht mit ihren realen Phasen, so ist auch hier

$$d^2 T \ln a_i / dT^2 = 0,$$

und damit wird

$$\frac{d^2 \Delta G}{dT^2} = \frac{\Delta C_p}{T}.$$

Ist dies jedoch nicht der Fall, so werden die Formeln recht umfangreich, so daß wir auf ihre Wiedergabe verzichten wollen. Die Rechnung zeigt aber auch hier, daß der Unterschied

$$\varepsilon = \frac{d^2 \Delta G}{dT^2} - \frac{\Delta C_p}{T}$$

proportional zu den Löslichkeiten der Bodenkörper ist. Daher darf er bei sehr kleinen Löslichkeiten vernachlässigt werden.

Selbstdiffusion in geschmolzenem Indiummetall

Von A. LODDING

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforschg. 11 a, 200—203 [1956]; eingegangen am 1. Dezember 1955)

Der Selbstdiffusionskoeffizient D von flüssigem Indiummetall wurde in dem Temperaturbereich $170^\circ \text{C} - 750^\circ \text{C}$ mittels einer Kapillarenmethode gemessen. Die Ergebnisse können mit der Formel

$$D = 28,9 \cdot 10^{-5} \exp(-2430/RT)$$

ausgedrückt werden.

Im Zusammenhang mit einer Bestimmung der Temperaturabhängigkeit eines Isotopieeffektes in geschmolzenem Indium wurde der Diffusionskoeffi-

zient von Indium mittels einer konventionellen Methode^{1,2} gemessen. Bei diesem Verfahren wird eine unten geschlossene Kapillare mit einer radioaktiven

¹ J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc. **1949**, 381. — J. H. WANG, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 510 [1951]. — R. E. HOFFMANN, J. Chem. Phys. **20**, 1567 [1952].

² E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8 a**, 400 [1953].



Isotopenmischung der zu untersuchenden Substanz gefüllt und in ein Bad mit derselben, aber inaktiven Flüssigkeit eingetaucht, so daß die aktiven Ionen aus der Kapillare eine Zeitlang herausdiffundieren. Da die Konzentration der aktiven Ionen am offenen Ende stets als null angesehen werden kann, ergibt sich als Lösung¹ der Diffusionsgleichung $\partial c / \partial t = D \cdot \partial^2 c / \partial x^2$

$$\frac{c}{c_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2}\right). \quad (1)$$

Hierin ist

c = mittlere Konzentration des aktiven Isotops in der Kapillare nach der Diffusion,

c_0 = Konzentration des aktiven Isotops vor der Diffusion,

I/I_0 = Verhältnis der Aktivität der Kapillare vor und nach der Diffusion,

l = Länge der Kapillare und

t = Diffusionszeit.

1. Apparatur

Unsere Anordnung (Abb. 1) war im Prinzip der von BERNE u. KLEMM² für Salze angewandten ähnlich. Das Diffusionsgefäß (ca. 17 mm Durchmesser, 50 cm lang) aus Vycorglas wurde unten an einen Rührmotor angeschlossen und oben mittels eines Schlifves gelagert. Es

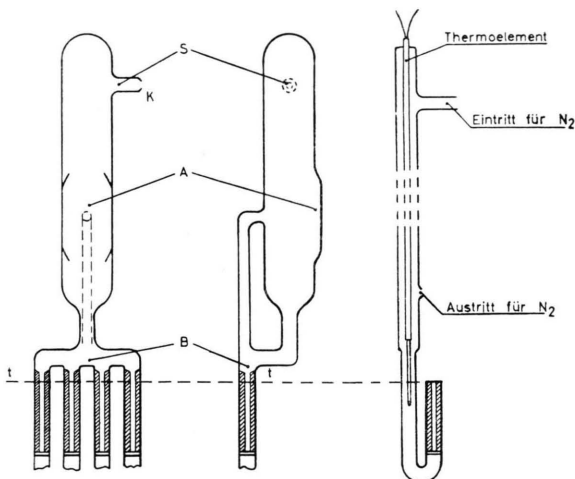


Abb. 1. Links: Anordnung zur Füllung der Kapillaren, rechts: Trägerrohr und Kapillare.

saß in einem schmalen senkrechten Ofen aus Vycor, der (mit Rücksicht auf kleinstmöglichen Temperaturgradienten in der Nachbarschaft des Badmetalles) mit Kanthalband gewickelt war. Das Badvolumen war ca. 20 cm³. Die Kapillaren und Trägerrohre waren für Versuche bis 520° aus Pyrex; die Kapillaren waren

ca. 4,5 cm lang, 5 mm dick, Innendurchmesser ca. 0,55 mm. Für höhere Temperaturen waren Kapillaren und Trägerrohre aus Quarz, die ersteren 5,5 cm lang, Außendurchmesser 3 mm, Innendurchmesser ca. 0,50 mm. Das Trägerrohr enthielt ein Thermoelement zur Bestimmung der Badtemperatur, und es diente auch als Leitung für das Schutzgas (N₂) ins Diffusionsgefäß. Verwendet wurde Indium von Hopkin & Williams, Chadwell Heath, England (garantierte Reinheit > 99,9%).

2. Das Präparat und das Füllen der Kapillaren

Das ¹¹⁴In kam aus Harwell, England. Es wurde mit normalem Indium verdünnt. Die Aktivität einer Kapillare vor der Diffusion war ca. 3000 Zerfälle pro Minute. Die β -Aktivität wurde in den dicken Kapillarwänden stark absorbiert; um das Indium in den Kapillaren zu behalten und dadurch genau dieselbe Geometrie vor und nach der Diffusion zu erreichen, wurde die verhältnismäßig schwache γ -Aktivität gemessen. Dazu diente ein Szintillationszähler mit einem Einkanal-Analysator. Ein Standardpräparat wurde beim Zählen als Vergleich verwendet, um sich von der Zeit ($T_{1/2} = 48$ Tage) und den Änderungen der Meßempfindlichkeit unabhängig zu machen.

Es wurden vier Kapillaren auf einmal gefüllt. Sie waren an einem Ende abgeschmolzen und bildeten einen Teil der in Abb. 1 dargestellten Apparatur. Das Saugrohr S der Apparatur war durch einen Kugelschliff K an eine Diffusionspumpe angeschlossen. Die Apparatur saß in einem durchsichtigen Ofen aus Pyrex und konnte mitsamt dem Ofen um eine Achse durch S unter Beibehaltung des Vakuums gedreht werden. Ca. 1,5 cm³ möglichst oxydfreies indiziertes Indium wurde in den Teil A der Apparatur eingeführt. Bei waagrechtter Apparatur wurde das Indium unter Vakuum ($< 10^{-3}$ mm Hg) geschmolzen und während einiger Stunden bei 500° C sorgfältig von Gasen befreit. Dann wurden die Apparatur und der Ofen um 90° gedreht, so daß das reine Indium aus A herausfloß und den Raum B ausfüllte. Durch Wiederherstellung des Atmosphären-Druckes wurden die Kapillaren ganz mit Metall gefüllt (mögliches Luftvolumen $< 0,01\%$). Das Metall erstarrte dann langsam. Es wurde kontrolliert, daß sich dabei keine Abbrüche in den Indiumsäulen gebildet hatten. Nachher wurden die Kapillaren von der Apparatur abgetrennt (längs t-t); die offenen Enden wurden unter dem Mikroskop kontrolliert, um ungleiche Querschnitte auszuschneiden. Schließlich wurden die Kapillaren an die Trägerrohre geschmolzen.

3. Durchführung des Versuches

Nachdem die Aktivität vor der Diffusion gemessen worden war, wurde das Trägerrohr in das Diffusionsgefäß eingeführt, so daß sich die Kapillaröffnung erst einige Minuten oberhalb der Badoberfläche befand. Nach dem Temperaturausgleich wurde die Kapillare ganz in das Badmetall gesenkt. Das Diffusionsgefäß

rotierte während des Versuches mit ca. 200 Umdrehungen pro Minute, das Trägerrohr saß in einem Gummipfropfen (15 cm oberhalb des Ofenendes) fest. Das Indium wurde mittels Stickstoffatmosphäre vor Oxydation geschützt.

Nach einer Diffusionszeit von 20–50 Stunden wurden die Kapillaren aus dem Bade gezogen, wobei das Metall erstarrte. Das außen anhaftende Metall wurde beseitigt und die Aktivität gemessen.

4. Ergebnisse

Es mußte eine Korrektur für die Ausdehnung des Metalls in den Kapillaren vorgenommen werden. Die Dichteangaben von WILLIAMS und MILLER³ wurden dazu verwendet.

Die Aktivitätsmessungen hatten eine Genauigkeit von ca. 2%. Es mußte jedoch in Betracht gezogen werden, daß die Empfindlichkeit des Aktivitätsnachweises von der Position des Strahlers gegenüber dem Kristall abhing. War die Empfindlichkeit in zentraler Lage E , so war sie 1 cm vom Zentrum 0,98 E , 2 cm vom Zentrum 0,92 E und 3 cm vom Zentrum nur 0,75 E . Der „Schwerpunkt“ des aktiven Indiums war infolge der Diffusion nach dem geschlossenen Ende der Kapillare hin verschoben. Dies führte zu einer Korrektur, die bei einigen Punkten bis 3% der gemessenen Intensität betrug. Bei den meisten Punkten war jedoch diese Korrektur weniger als 1% und die entsprechende Korrektur in D unterhalb 4%.

Während eines Versuches waren die Schwankungen der Temperaturregelung von der Größenordnung $\pm 5\%$. In der Badflüssigkeit konnte kein Temperaturgradient entdeckt werden.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 2 zusammengestellt. Es ergibt sich die Formel

$$D = (28,9 \pm 2,5) 10^{-5} \exp\left(\frac{-2430 \pm 50}{RT}\right), \quad (2)$$

wo D in cm^2/sec , R in $\text{cal}/\text{mol}^\circ\text{C}$ und T in $^\circ\text{K}$ ausgedrückt ist.

Der Diffusionskoeffizient geschmolzenen Indiums ist früher von CARERI, PAOLETTI und SALVETTI⁴ mittels einer anderen Kapillarmethode gemessen worden. Man hat sich da besonders auf die Nachbarschaft des Schmelzpunktes konzentriert; über 180° liegen nur 5 Punkte vor. Die Ergebnisse von CARERI, PAOLETTI und SALVETTI sind in Abb. 2 dargestellt.

Außerdem sind drei Punkte einer Messung von ECKERT und DRICKAMER⁵ entnommen. Die letzteren sind durch ein für festes Indium bestimmtes Verfahren gemessen und haben eine Reproduzierbarkeit von ca. 40%.

Die Messungen von CARERI, PAOLETTI und SALVETTI geben Werte, die durchgehend höher sind als

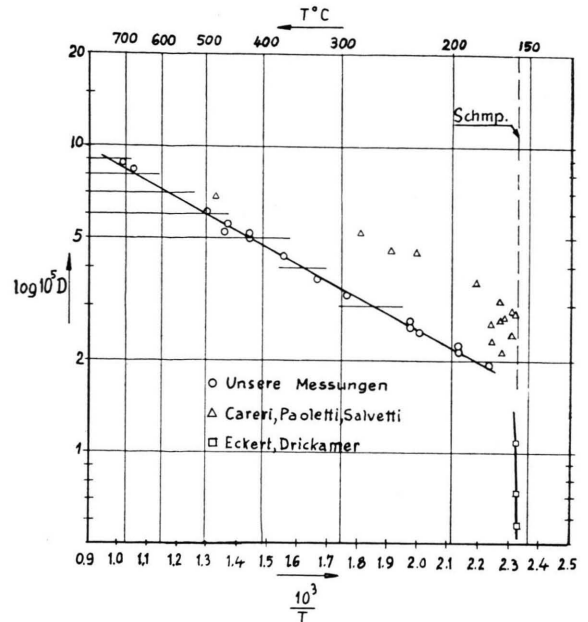


Abb. 2. Selbstdiffusionskoeffizient D in flüssigem Indium.

T $^\circ\text{C}$	$1/T$ $10^{-3} \cdot (^\circ\text{K})^{-1}$	Dauer $10^2 \cdot \text{sec}$	D $10^5 \cdot \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$
175 ± 5	$2,23 \pm 0,03$	1872	$1,91 \pm 0,10$
197 ± 5	$2,13 \pm 0,02$	1482	$2,11 \pm 0,10$
197 ± 5	$2,13 \pm 0,02$	740	$2,24 \pm 0,10$
227 ± 5	$2,00 \pm 0,02$	1650	$2,44 \pm 0,10$
235 ± 5	$1,97 \pm 0,02$	1395	$2,57 \pm 0,10$
235 ± 5	$1,97 \pm 0,02$	1369	$2,69 \pm 0,10$
295 ± 5	$1,76 \pm 0,02$	1696	$3,24 \pm 0,15$
330 ± 5	$1,66 \pm 0,02$	1371	$3,64 \pm 0,15$
374 ± 5	$1,55 \pm 0,02$	897	$4,22 \pm 0,10$
425 ± 5	$1,43 \pm 0,01$	947	$5,00 \pm 0,15$
425 ± 5	$1,43 \pm 0,01$	1353	$5,16 \pm 0,20$
460 ± 5	$1,36 \pm 0,01$	1324	$5,49 \pm 0,20$
465 ± 5	$1,35 \pm 0,01$	1572	$5,21 \pm 0,20$
496 ± 5	$1,30 \pm 0,01$	802	$6,01 \pm 0,20$
496 ± 5	$1,30 \pm 0,01$	1602	$6,02 \pm 0,25$
703 ± 10	$1,02 \pm 0,01$	1188	$8,22 \pm 0,25$
740 ± 10	$0,99 \pm 0,01$	804	$8,74 \pm 0,45$

Tab. 1.

³ D. D. WILLIAMS u. R. R. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 3821 [1950].

⁴ G. CARERI, A. PAOLETTI u. F. L. SALVETTI, Nuovo Cim. **11**, 399 [1954].

⁵ R. E. ECKERT u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. **20**, 13 [1952].

die unsrigen. Dies ist vielleicht zum Teil durch die größere Konvektion der früheren Versuche zu erklären. Die Kapillaren hatten dort eine Länge von 16 cm (bei uns ca. 4,5 cm) und der Durchmesser war 1,6 mm (bei uns 0,55 mm). Die Autoren⁴ schreiben: „Die Tatsache, daß der gemessene Wert von D von der Dauer des Versuches unabhängig war, ist der beste Beweis für die Abwesenheit von Konvektion...“. Diese Annahme kann bezweifelt werden, da ja die Konvektion nicht etwa als eine intermittierend auftretende Erscheinung anzusehen ist.

Die gute Reproduzierbarkeit unserer Werte scheint anzudeuten, daß unsere mehr konventionelle Me-

thode für eine genaue Bestimmung des Diffusionskoeffizienten eines flüssigen Metalls vorzuziehen ist.

Die Arbeit wurde vom Schwedischen Atomkomitee unterstützt. Ich bin Herrn Prof N. RYDE, Herrn Dr. A. KLEMM und Herrn Tekn. Lic. A. LUNDÉN für Interesse und Diskussion zu herzlichem Dank verpflichtet.

Anm. b. d. Korr.: In Nuovo Cim., Serie X, Vol. 2, 574 [1955] ist eine Arbeit über Selbstdiffusion in flüssigem Indium und Zinn von G. CARERI und A. PAOLETTI erschienen. Einige der in unserer Abb. 2 durch Dreiecke dargestellten Punkte sind korrigiert worden und es wurden mehrere Messungen an Indium bis 635°C durchgeführt. CARERI und PAOLETTI geben an für flüssiges Indium:

$$D = 42,5 \cdot 10^{-5} \exp(-2200/RT).$$

Isotopen-Anreicherung beim Brom durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Bleibromid

A. E. CAMERON*, W. HERR, W. HERZOG und A. LUNDÉN**

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg, und dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 11 a, 203—205 [1956]; eingegangen am 20. Januar 1956)

Vor einer Lösungsanode wurde ^{79}Br durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Bleibromid angereichert. Bei einer Stromdichte von 5,3 A/cm² wurde in 7,8 Tagen ein Trennfaktor 1,28 erreicht. Die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten der Bromisotope betrug 0,11%; das entspricht einem Masseneffekt von $\mu = -0,044 \pm 0,001$. Die Isotopenhäufigkeiten wurden sowohl mit einem Massenspektrometer als auch durch Neutronenaktivierung gemessen.

KLEMM und LUNDÉN¹ haben in Bleichlorid einen Isotopieeffekt der Anionen bei elektrolytischer Überführung in geschmolzenen Salzen nachgewiesen. Zur weiteren Untersuchung dieses Anioneneffektes haben wir diesmal das leichte Brom-Isotop in geschmolzenem Bleibromid vor einer Lösungsanode aus geschmolzenem Blei angereichert. Grundsätzlich waren die Apparatur, ihre Füllung und die Ausführung unseres Versuches dem Bleichlorid-Versuch ähnlich. Die wichtigsten Daten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Nachweis der Isotopen-Anreicherung

Nach dem Erkalten wurde das Trennrohr in 7 Proben zerlegt, die zuerst gewogen und dann in je 150 ml Wasser im Rundkolben mit Rückflußkühler gekocht wurden, bis das Bleibromid völlig herausgelöst war. Das abfiltrierte Glas wurde gewogen und der Bleibromidgehalt jeder Probe als Differenz berechnet. Zur Kontrolle wurde bei 3 Proben $^{1/10}$ der Bleibromidlösung abpipettiert und das Brom als AgBr bestimmt. Die für den Brom-Gehalt der einzelnen Proben nach beiden Verfahren erhaltenen Werte unterschieden sich um maximal 0,3%.

Die Isotopenhäufigkeiten der einzelnen Proben wurden nach drei verschiedenen Methoden gemessen. Die Ergebnisse der einzelnen Messungen sind in Tab. 2 in den Spalten A, B und C und in Abb. 1 aufgeführt.

* 1954—1955 Fulbright Fellow in Mainz, sonst Oak Ridge, Tennessee.

** April—Juni 1955 in Mainz, sonst Göteborg.

¹ A. KLEMM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. 10 a, 282 [1955].

Dauer (Tage)	7,8
Elektrolysestrom, Mittelwert (mA)	447
Transportierte Ladung (Ah)	83,5
Stromdichte im Trennrohr (A/cm ²)	5,3
Elektrolysespannung (V)	185—180
Temperatur (°C)	400
Trennrohr, Innendurchmesser (mm)	5,0
Trennrohr, Länge (cm)	20
Füllpulver, Siebfraction (DIN)	50—60
Füllpulver, Glassorte	Pyrex
Freies Trennrohrvolumen (°/o)	43
PbBr ₂ , Schmelzpunkt °C	373
Pb, Schmelzpunkt °C	327

Tab. 1. Versuchsdaten.