

Die Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffektes bei der elektrolytischen Wanderung der Chlorionen in geschmolzenem Thallium(I)-chlorid

Von W. HERZOG * und A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 13 a, 7—16 [1958]; eingegangen am 14. Oktober 1957)

Der Masseneffekt μ (= relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten/relative Differenz der Massen) für die elektrolytische Wanderung der Chlorionen in geschmolzenem TlCl wurde im Temperaturbereich $565^\circ\text{C} \leq t \leq 730^\circ\text{C}$ gemessen. In linearer Näherung ergab sich

$$\mu = -0,077 \{1 - 0,00192(t - 565)\}.$$

Die Temperaturabhängigkeit kann nicht durch die Temperaturabhängigkeit von Isotopenaustausch-Gleichgewichten, vielleicht aber durch die Zunahme induzierter Cl-Sprünge mit steigender Temperatur erklärt werden. In einem 26-Tage-Versuch gelang es, mittels der Kette $\text{Ti(Anode)}/\text{TlCl}/\text{Ti(Kathode)}$ das leichte Chlorisotop ^{35}Cl von 75,4% im natürlichen Chlor auf 98,4% in der besten Probe anzureichern, was einem Trennfaktor 20 entspricht.

Neuere Untersuchungen an Gallium¹, Indium² und Zinn³ haben gezeigt, daß die Isotopie-Effekte, die beim Durchgang von Gleichstrom durch flüssige Metalle auftreten, stark temperaturabhängig sein können. Wir haben uns deshalb die Aufgabe gestellt, experimentell zu untersuchen, ob auch in geschmolzenen Salzen eine solche Temperaturabhängigkeit vorhanden ist. Da die Schmelzpunkte geeigneter Salze höher liegen als die der genannten Metalle, und da die Apparaturen für die Salzelektrolysen komplizierter sind als die für die Metallelektrolysen, war diese Frage bisher noch nicht behandelt worden. Für unsere Absicht war TlCl mit seinem verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunkt von 430°C (Siedepunkt 807°C) geeignet, zumal wenn man den Effekt beim Cl beobachtet, wo er größer ist und sich mit einer einfacheren Anordnung erzeugen läßt als beim Tl.

Die Schmelzen befinden sich bei den Versuchen in einem Diaphragma und nehmen infolge des Stromdurchgangs Übertemperaturen an. Wir haben deshalb der Temperaturmessung besondere Aufmerksamkeit widmen müssen. Darüber soll zunächst berichtet werden.

1. Die Temperaturen in stromführenden Diaphragmarohren

Für Vorversuche wurden zwei mit Al_2O_3 -Splitttern (Korngröße 0,1 mm, Raumerfüllung 50%) gefüllte Diaphragmarohre aus Supremax-Glas gebaut, in deren Mittelstück jeweils ein dünnes Meßrohr (Länge 15 cm,

Außendurchmesser 2,2 mm) aus Supremax-Glas koaxial eingeschmolzen war (Abb. 2, rechts). In diesem Meßrohr konnte ein Pt-PtRh-Thermoelement (Durchmesser 0,3 mm) auf- und abbewegt werden. An der Außenwand des Diaphragmarohres befand sich auf mittlerer Höhe die Schweißstelle eines zweiten Thermoelements. Das Rohr wurde an Luft als Teil einer Elektrolyse-Zelle in einem vertikalen Glasofen (Länge 40 cm, Innendurchmesser 54 mm) untergebracht, in dem sich ebenfalls an Luft in der Höhe der das Diaphragmarohr unten abschließenden Filterplatte ein drittes Thermoelement befand. Die Nebenlötstellen aller Thermoelemente wurden in einem Dewar-Gefäß mit Eis auf 0°C gehalten.

Es wurde nun zunächst durch Auf- und Abbewegen des mittleren Thermoelements festgestellt, daß bei der üblichen Stromdichte im Diaphragma von 5 A/cm^2 nie mehr als $5\text{--}6^\circ\text{C}$ Temperaturdifferenz zwischen der Mitte und den beiden Enden des Meßrohres auftrat. Der Temperaturgradient in der Längsrichtung war also vernachlässigbar klein. Die Schweißstellen der Thermoelemente innen und außen am Diaphragmarohr wurden fortan auf gleicher Höhe belassen.

Nun wurde die Stromdichte i in der TlCl -Schmelze im Mittelstück des Diaphragmarohres variiert, und es wurde bei konstant gehaltener Temperatur t_4 (Ofentemperatur, gemessen am dritten Thermoelement) verfolgt, wie sich die Temperaturen t_1 und t_3 der im und am Diaphragmarohr befindlichen Thermoelemente änderten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Die Temperaturunterschiede zwischen den 3 Meßstellen 1, 3 und 4 sind, wie Tab. 1 zeigt, recht erheblich. Deshalb wurden die im nächsten Abschnitt zu schildernden Isotopentrennversuche stets mit Trennrohren ausgeführt, in die zur sicheren Temperaturmessung Temperatur-Meßröhrchen eingebaut waren.

* Dissertation Mainz 1957 (D 77).

¹ M. GOLDMAN, G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1414 [1956].

² A. LODDING, A. LUNDÉN u. H. v. UBISCH, Z. Naturforschg. **11 a**, 139 [1956].

³ A. LODDING, Z. Naturforschg. **12 a**, 569 [1957].



Es entstand aber auch der Wunsch, die Temperaturangaben früherer Isotopentrennversuche, die ohne besondere Temperatur-Meßstellen ausgeführt worden waren, auf Grund obiger Ergebnisse zu überprüfen und wo nötig zu korrigieren.

i (A/cm ²)	$\alpha = 0,5, \quad r_1 = 1,1 \text{ mm}$							
	$r_2 = 2,75, \quad r_3 = 3,75$				$r_2 = 4,1, \quad r_3 = 5,3$			
	$t_4 = 430^\circ\text{C}$		$t_4 = 660$		$t_4 = 468$		$t_4 = 600$	
	t_1	t_3	t_1	t_3	t_1	t_3	t_1	t_3
2	464	462			520	512	628	621
3	500	492	688	683	570	556	660	650
4	534	523	698	691	611	591	700	682
5	574	555	717	708	665	637	745	719
6	614	590	740	727	719	681		
7	652	620	766	748				
8	690	654						

Tab. 1. r_1 = Außenradius des Meßrohres, r_2 = Innenradius des Diaphragmarohres, r_3 = Außenradius des Diaphragmarohres, $1 - \alpha$ = Raumerfüllung des Diaphragmapulvers.

Für ein Trennrohr mit Temperatur-Meßröhrchen ergibt die einfache Wärmeleitungstheorie folgendes: Wir haben vier Gebiete, die durch koaxiale Zylinderflächen mit den Radien r_1 , r_2 und r_3 voneinander getrennt sind. Im Gebiet zwischen r_1 und r_2 befindet sich das stromführende Salz. Dort wird pro Längen- und Zeiteinheit die Wärmemenge

$$q = \pi (r_2^2 - r_1^2) \alpha i^2 / \kappa$$

entwickelt. α = Salz-Volumen / Salz + Diaphragma-Volumen. κ = spez. elektrische Leitfähigkeit des Salzes. Die Gleichungen für den stationären Wärmefluß in den 4 Gebieten und ihre Integrale heißen:

$$\begin{aligned} 0 \leq r \leq r_1: & \quad 0 = \frac{dt}{dr}; \\ r_1 \leq r \leq r_2: & \quad \frac{r^2 - r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} \cdot q = -2\pi \lambda_2 r \frac{dt}{dr}; \\ r_2 \leq r \leq r_3: & \quad q = -2\pi \lambda_3 r \frac{dt}{dr}; \\ r_3 \leq r: & \quad q = -2\pi L_4 r_3 (t_4 - t_3). \\ t_0 - t_1 = 0; \\ t_1 - t_2 = & \quad \frac{q}{2\pi \lambda_2} \left(\frac{1}{2} - \frac{r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} \ln \frac{r_2}{r_1} \right); \\ t_2 - t_3 = & \quad \frac{q}{2\pi \lambda_3} \ln \frac{r_3}{r_2}; \\ t_3 - t_4 = & \quad \frac{q}{2\pi L_4 r_3}. \end{aligned}$$

Diese Theorie ist sicher zu einfach, da insbesondere der Wärmeübergang durch Strahlung in den

durchsichtigen Medien, der zu Temperatursprüngen Anlaß geben kann, nicht berücksichtigt ist. Andererseits waren die experimentellen Verhältnisse nicht ideal: Die Glasbläserarbeit wich naturgemäß etwas von der Zylindersymmetrie ab. Auch gab die Meßstelle 3 nicht genau die Temperatur der Glaswand an, weil einerseits das metallische Thermoelement eine von Glas abweichende Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld hat, andererseits der Wärmeleitungs-Kontakt zwischen Thermoelement und Glaswand nicht sehr innig war. Immerhin paßten die aus Tab. 1 errechneten Wärmeleitfähigkeiten einigermaßen zu anderweitig bekannten Werten:

Al_2O_3 (600 °C):

$$\lambda = 0,091 \text{ W cm}^{-1} \text{ grad}^{-1} \text{ (s. Anm. } ^4),$$

Al_2O_3 (800 °C):

$$\lambda = 0,072 \text{ W cm}^{-1} \text{ grad}^{-1} \text{ (s. Anm. } ^4),$$

Supremax (18 °C):

$$\lambda = 0,012 \text{ W cm}^{-1} \text{ grad}^{-1} \text{ (s. Anm. } ^5).$$

Am wichtigsten für die Beurteilung der Temperaturen in den Trennrohren früherer Isotopentrennversuche war es, den Koeffizienten L_4 zu ermitteln, weil sich die Temperaturmeßstelle bei den früheren luftgekühlten Trennversuchen ebenso wie die jetzige Meßstelle 4 stets im unteren Teil des Ofens befand.

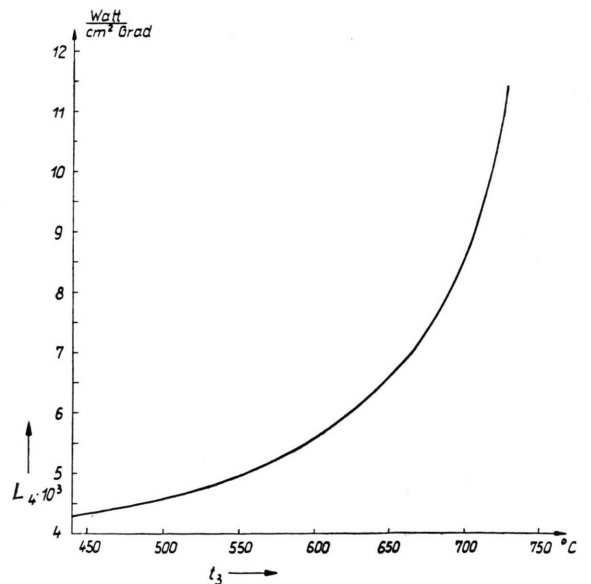


Abb. 1. Empirisch ermittelter Zusammenhang zwischen L_4 und t_3 .

⁴ KINGERY, FRANCL, COBLE u. VASILOS, J. Amer. Ceramic Soc. 37, 108 [1954].

⁵ Angabe des Jenaer Glaswerks Schott u. Gen., Mainz.

Abb. 1 zeigt den aus Tab. 1 mit

$$\kappa_{\text{TlCl}} = \left(1,17 + 0,35 \frac{t_1 - 450}{100} \right) \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad (\text{s. Anm. } ^6)$$

ermittelten Zusammenhang zwischen L_4 und der gemessenen Temperatur t_3 .

Unter Berücksichtigung aller Umstände können wir heute für die früheren Versuche an geschmolzenen Halogeniden die in Tab. 2 verzeichneten Trennrührertemperaturen angeben. Sie sind mit einem Fehler von $\pm 40^\circ$ behaftet und stellen die Temperaturen dar, bei denen die Schmelzen die ebenfalls verzeichneten Masseneffekte aufwiesen.

Salz	Getr. Element	t_4 ($^\circ\text{C}$)	Trennrühr-Temp. ($^\circ\text{C}$)	Masseneffekt μ	Zitat Nr.
LiCl	Li	614	650	-0,14	7
CuCl	Cu	*	530	-0,080	8
AgCl	Ag	614	650	-0,064	9
TlCl	Tl	430	530	-0,040	10
	Cl	430	565	-0,077	11
ZnCl ₂	Zn	*	650	-0,078	12
	Cl	500	680	-0,043	13
ZnBr ₂	Zn	*	500	-0,11	14
CdCl ₂	Cd	614	700	-0,067	15
PbCl ₂	Pb	*	600	-0,024	16
	Cl	500	610	-0,052	17
PbBr ₂	Br	373	600	-0,044	18
5 mol% LiCl in PbCl ₂	Li	614	650	-0,29	19

Das Zeichen * bedeutet, daß das Trennrühr nicht luftgekühlt war, sondern sich in einem Bad aus Schmelze befand.

Tab. 2.

2. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten der Chlor-Isotope in geschmolzenem TlCl bei verschiedenen Temperaturen

a) Isotopenanreicherung

Analog zu früheren Versuchen an PbCl₂¹⁷ und ZnCl₂¹³ wurde ³⁵Cl in der Kette Tl (Anode)/TlCl/Tl (Kathode) vor der Anode angereichert. Die Apparatur (Abb. 2) glich bis auf das zur Temperaturmessung be-

sonders ausgestaltete Trennrühr den früheren Apparaturen. Sie war ganz aus Supremaxglas gefertigt. Als Elektroden dienten 1 mm starke, in Supremaxglas eingeschmolzene Wolframdrähte.

Das Trennrühr war 20 cm lang und enthielt in seinem mittleren, 15 cm langen Teil (Innendurchmesser 5,5 mm) ein axial eingeschmolzenes Rohr von 2,2 mm Außendurchmesser zur Aufnahme eines Thermoelements. Die beiden 2,5 cm langen Endstücke des Trennröhres hatten 5 mm Innendurchmesser und wurden durch eingeschmolzene Filterplatten abgeschlossen.

Diese Filterplatten waren aus Supremaxglas-Pulver der Korngröße 0,5 mm bei 1000 $^\circ\text{C}$ durch 15-min. Sintern in Nickelformen hergestellt worden. Nach dem Herausklappen aus den Nickelformen konnten die Filter-

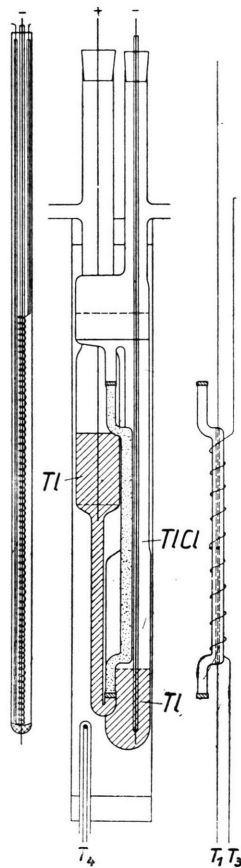


Abb. 2. Mitte: Elektrolysezelle für die Messung der Isotopieffekte nebst Ofenrohr und Thermoelement T_4 . Rechts: Herausgezeichnetes Trennrühr mit der Anordnung der Thermoelemente T_1 und T_3 . Links: Die zu einer Einheit kombinierte Kathode und Heizwendel für den Kathodenraum (verbreitert gezeichnet).

- ⁶ C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. phys. Chem. **87**, 525 [1914].
⁷ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. PH. HOERNES, Z. Naturforschg. **2a**, 245 [1947].
⁸ A. LUNDÉN u. E. BERNE, Z. Naturforschg. **9a**, 684 [1954].
⁹ S. FLOBERG, A. KLEMM u. C. LANG, Z. Naturforschg. **8a**, 562 [1953].
¹⁰ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforschg. **3a**, 622 [1948].
¹¹ W. HERZOG u. A. KLEMM, diese Arbeit.
¹² A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **6a**, 489 [1951].

- ¹³ A. LUNDÉN u. W. HERZOG, Z. Naturforschg. **11a**, 520 [1956].
¹⁴ A. KLEMM, E. LINDHOLM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **7a**, 560 [1952].
¹⁵ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforschg. **3a**, 172 [1948].
¹⁶ A. LUNDÉN, G. HORLITZ u. P. SIGNER, Z. Naturforschg. **11a**, 280 [1956].
¹⁷ A. KLEMM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **10a**, 282 [1955].
¹⁸ A. E. CAMERON, W. HERR, W. HERZOG u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **11a**, 203 [1956].
¹⁹ A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforschg. **12a**, 319 [1957].

platten durch längeres Kochen in konzentrierter HNO_3 von anhaftendem Zunder vollständig befreit werden.

Als Diaphragma diente Al_2O_3 -Pulver der Korngröße 0,1 mm. Da eine dichte Füllung des Trennrohres mit trockenem Pulver (offenbar infolge elektrostatischer Aufladung des Pulvers) nicht gelingt, ließ man das trocken auf die untere Filterplatte gefüllte Pulver stets unter Wasser ca. 2 Tage absitzen, ehe die obere Filterplatte in das wieder getrocknete Rohr eingeschmolzen wurde.

Der Bau der Apparatur erfolgte durch den Glasbläser in einem Arbeitsgang. Sofort anschließend wurde die Apparatur zur Entspannung in einem vorgewärmten Temperofen bis zum Transformationspunkt des Supremaxglases (720°C) erhitzt und dann langsam abgekühlt.

Der Ofen für die Trennversuche bestand aus zwei ineinandergesteckten Supremaxglasrohren, von denen das innere eine Heizwicklung aus Chromnickelband trug. Er war 5,4 cm weit und 40 cm lang. Ein von unten in den Ofen ragendes Nickel-Nickelchrom-Thermoelement, dessen Nebenlötstellen in einem Thermostaten auf 50°C gehalten wurden, betätigte einen Temperaturschreiber und einen Regler, der die Ofentemperatur auf $\pm 2^\circ$ konstant hielt.

Um die Ofentemperatur um 50° unter den Schmelzpunkt des TlCl (427°C) senken zu können, ohne daß das TlCl in dem durch den Elektrolysestrom kaum erwärmten Kathodenbehälter erstarrte, tauchte in diesen Behälter von oben ein für 200 Watt ausgelegtes besonderes Heizelement ein. Dieses bildete eine Einheit mit der Kathode (s. Abb. 2, links). Die Heizwendel bestand aus Chromnickel-Draht von 0,5 mm Durchmesser und entsprach in ihrer Länge dem Stand der TlCl -Schmelze im Kathodenbehälter.

Der Elektrolysestrom wurde der Hausbatterie entnommen. Im Stromkreis befanden sich außer der Elektrolysezelle ein Widerstand, an dem etwa 100 Volt Spannung abfielen, ein Milliampèremeter und ein elektrolytischer Ampèrestunden-Zähler (Typ E 1 der Firma Siemens & Halske), mit dem die während des Versuchs transportierte Ladungsmenge mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmt werden konnte.

b) Chemische Analyse

Der Versuch wurde jeweils durch Ausschalten des Elektrolysestroms und des Ofenstroms beendet, wobei für möglichst schnelles Erkalten der Schmelzen durch vorsichtiges Einblasen von Druckluft in den Ofen gesorgt wurde. Hierauf wurde das Trennrohr aus der Apparatur herausgeschnitten und in einzelne Proben zerlegt, die zuerst der chemischen Analyse und daraufhin der Isotopen-Analyse unterzogen wurden.

Die Bestimmung des Chlor-Gehalts erfolgte dabei einerseits durch Ausfällen des Chlors als AgCl , andererseits aus der Differenz-Wägung (Einwaage: Volles Trennrohrstück, Auswaage: Diaphragma + Glas). Die

nach beiden Methoden erhaltenen Werte stimmten innerhalb von 2% Fehler miteinander überein.

Die Analyse gestaltete sich dadurch etwas schwierig, daß sich TlCl in Wasser schlecht löst, und bei diesem Salz im Gegensatz zu anderen schwerlöslichen Salzen auch nicht die Möglichkeit besteht, es als Komplex in Lösung zu bringen.

Bei der Analyse wurde deshalb folgendermaßen verfahren: Die Proben wurden in einer Reibschale zerkleinert, dann gewogen und in einem 600 ccm-Becherglase bei 90°C in etwa 400 ccm Wasser gelöst. Hierauf wurde die Lösung durch einen gewogenen G 3-Glasfiltertiegel abgesaugt und die Glasstücke nebst dem Diaphragma auf dem Tiegel zur Auswaage gesammelt.

Da sich die Löslichkeiten des Salzes in Wasser von 100°C bzw. 20°C um einen Faktor 7 unterscheiden, mußte während des Abnutschens Sorge getragen werden, daß das Salz weder im Tiegel noch in der Waschflasche auskristallisierte. Wie zwei Testanalysen zeigten, genügte es dazu, unmittelbar vor dem Abnutschen reichlich heißes Wasser durch den Tiegel zu saugen.

Nach dem Absaugen wurde die Lösung auf zwei 600-ccm-Bechergläser verteilt, nochmals erwärmt und angesäuert (10 ccm 2-n. HNO_3 pro Becherglas). Durch tropfenweise Zugabe einer 5-proz. Lösung von AgNO_3 wurde schließlich das Chlor als AgCl ausgefällt und der Niederschlag bis zum nächsten Tag im Dunkeln absitzen lassen. Wie sowohl die beiden Testanalysen als auch die gute Übereinstimmung der durch Differenzwägung mit den durch AgCl -Fällung ermittelten Werte zeigten, wurde die Fällung des Chlors als AgCl durch die Anwesenheit der Schwermetallionen des Thalliums innerhalb der Fehlergrenzen nicht gestört.

Nach Abfiltrieren der Lösung wurde der Niederschlag nach mehrmaligem Spülen mit HNO_3 -saurem Wasser auf den Tiegel gebracht und anschließend getrocknet und ausgewogen.

c) Isotopen-Analyse

Die Isotopenhäufigkeiten der Proben wurden sowohl durch Neutronenaktivierung¹⁷ als auch massenspektrometrisch nach Überführung des Chlors in Methylchlorid²⁰ bestimmt. Da die Genauigkeit der massenspektrometrischen Messung, nach der der Trennfaktor auf 0,5% bestimmt werden konnte, größer war als die Genauigkeit der Aktivierungsanalyse (Fehler $\pm 2\%$), wurden zur Berechnung des Isotopie-Effekts die massenspektrometrischen Werte benutzt. Beide Werte stimmten für jede Probe innerhalb der Fehlergrenzen überein.

d) Meßergebnisse

Die Ergebnisse aus 5 Versuchen sind in Tab. 3 zusammengestellt. Versuch 1 * war ohne Temperatur-

²⁰ W. HERZOG u. E. DÖRNENBURG, Z. Naturforschg. 13a, 51 [1958].

* Herzlichen Dank schulden wir Herrn Dr. A. LUNDÉN, der während eines Gastaufenthalts in Mainz (April–Juni 1955) mit uns zusammen den Versuch durchführte.

Versuch Nr.	Ladungsmenge (Ah)	Dauer (Std.)	Elektrolyse- strom (mA)	Stromdichte (A/cm ²)	Temperatur (°C)	
					Achse (<i>t</i> ₁)	Wand (<i>t</i> ₃)
1	48,0 ± 0,5	141,5	350	5	560 ± 30 (geschätzt)	
2	42,7 ± 0,4	89	500	5	730 ± 5	719 ± 5
3	22,3 ± 0,2	50	450	4,5	565 ± 5	550 ± 5
4	42,8 ± 0,4	89	500	5	690 ± 5	677 ± 5
5	34,2 ± 0,3	69	500	5	565 ± 5	545 ± 5

Tab. 3. Versuchsdaten.

messung am Trennrohr vorgenommen worden und ist erst nachträglich in diesen Rahmen eingefügt worden. Auf Grund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Temperaturmessungen an verschiedenen dicken Trennröhrchen war jedoch eine nachträgliche Abschätzung der Versuchstemperatur bei Versuch 1 möglich. Die Isotopenanalysen bei Versuch 1 erfolgten nur durch Aktivierung, nicht massenspektrometrisch.

In Tab. 3 sind die Versuchsdaten und in Tab. 4 die Ergebnisse der chemischen Analysen und der Isotopenhäufigkeitsmessungen aufgeführt. Aus diesen wurde mittels der Formel

$$\frac{\Delta w}{w} = \left(\frac{{}^{35}\text{N}}{{}^{35}\text{N}_0} - \frac{{}^{37}\text{N}}{{}^{37}\text{N}_0} \right) \frac{F N}{L}$$

($F = 96\,500\text{ C}$, $N = \text{Anzahl der Mole Chlor in den Proben}$, $L = \text{transportierte Ladungsmenge in C}$, ${}^{35}\text{N}$, ${}^{37}\text{N}$, ${}^{35}\text{N}_0$ und ${}^{37}\text{N}_0 = \text{Mole } {}^{35}\text{Cl} \text{ und } {}^{37}\text{Cl} \text{ in den Proben nach bzw. vor der Elektrolyse}$) die relative Differenz der Chlor-Wanderungsgeschwindigkeiten $\Delta w/w$, und mittels der Formel

$$\mu = (\Delta w/w) / (\Delta m/m),$$

in der beim Chlor $\Delta m/m = 2/36$ gesetzt werden muß, der Masseneffekt μ berechnet.

In Abb. 3 ist als Ergebnis der Untersuchungen der Masseneffekt der Chlorwanderung in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt.

Läßt man den aus Versuch 1 resultierenden Wert für den Masseneffekt bei 560 °C unberücksichtigt,

Versuch Nr.	Probe Nr.	Länge (mm)	TiCl (g)	³⁷ Cl (%)	Masseneffekt
1	1	15	0,853	8,4 ± 0,15	- 0,085 ± 0,008
	2	36	1,523	14,4 ± 0,3	
	3	29	1,296	19,8 ± 0,4	
	4	29	1,285	23,5 ± 0,5	
	5	29	1,320	24,2 ± 0,5	
2	1	15	1,014	17,55 ± 0,09	- 0,056 ± 0,006
	2	18	1,120	18,08 ± 0,09	
	3	20	2,411	21,86 ± 0,11	
	4	16	0,901	23,88 ± 0,12	
	5	20	1,295	24,28 ± 0,12	
3	1	27	2,294	19,45 ± 0,10	- 0,078 ± 0,008
	2	25	2,614	23,03 ± 0,11	
	3	20	1,233	24,45 ± 0,12	
4	1	15	1,296	16,50 ± 0,08	- 0,055 ± 0,006
	2	20	1,616	20,84 ± 0,10	
	3	15	1,804	22,44 ± 0,11	
	4	18	1,135	23,83 ± 0,12	
	5	26	1,565	24,45 ± 0,12	
5	1	17	2,050	16,79 ± 0,08	- 0,076 ± 0,007
	2	13	0,802	20,94 ± 0,10	
	3	25	2,428	22,93 ± 0,11	
	4	18	1,034	23,85 ± 0,12	
	5	21	1,257	24,37 ± 0,12	

Tab. 4. Analysenergebnisse.

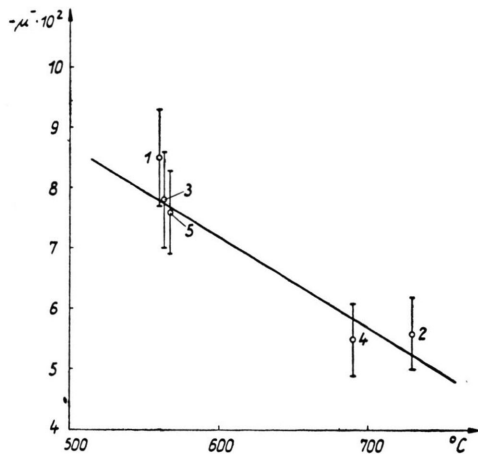


Abb. 3. Die Masseneffekte μ^- des Chlors in geschmolzenem TlCl bei verschiedenen Temperaturen.

weil die Temperatur dieses Versuchs erst nachträglich abgeschätzt wurde, so lassen sich die Versuchsergebnisse durch die in Abb. 3 eingezeichnete Gerade approximieren. Sie entspricht der Gleichung

$$\mu^- = -0,077 \{1 - 0,00192(t - 565)\}$$

(t in $^{\circ}\text{C}$). Auch die Gleichung

$$\mu^- = -106\,000\,T^{-2,1}$$

steht mit unseren Experimenten in Einklang (T in $^{\circ}\text{K}$).

3. Theorie des Isotopie-Effekts der Ionenwanderung in Halogenidschmelzen und Deutung der Meßergebnisse

Beim geschmolzenen TlCl ist mit Hilfe von radioaktivem Tl und Cl gezeigt worden²¹, daß die Selbstdiffusionskonstanten von Tl und Cl ungefähr gleich groß sind. Demnach besteht die Leitfähigkeit von geschmolzenem TlCl nicht einfach darin, daß Tl in einem festen Cl-Gitter oder Cl in einem festen Tl-Gitter Sprünge ausführt, deren Richtungsverteilung vom elektrischen Feld abhängt, sondern es kommen beide Arten von Sprüngen vor. Diese Sprünge erfolgen in bezug auf ein vibrierendes TlCl-Gitter, welches stark fehlgeordnet ist, und dessen Bestandteile sich jederzeit in springende Teilchen verwandeln können. Wir bezeichnen die resultierenden Driftgeschwindigkeiten des gesamten Tl und Cl in bezug auf dieses Gitter mit v^+ und v^- und definieren Über-

föhrungszahlen (U) durch

$$U^+ = v^+/w^+, \quad U^- = v^-/w^-. \quad (1)$$

$$\text{Dabei ist} \quad w^+ = -w^- = v^+ - v^- \quad (2)$$

$$\text{die durch} \quad i = F c_{\text{Cl}} w^+ \quad (3)$$

gegebene Wanderungsgeschwindigkeit von Tl in bezug auf Cl. (i = Stromdichte, F = FARADAY-Konstante, c_{Cl} = Äquivalentkonzentration.) Man kann diese Überföhrungszahlen messen, indem man geschmolzenes TlCl in ein genügend feinkörniges Diaphragma bringt, denn das Bezugssystem für die Überföhrungszahlen wird in bezug auf ein solches Diaphragma bei Stromdurchgang in Ruhe bleiben, wenn beiderseits des Diaphragmas der gleiche Druck im TlCl herrscht. Solche Messungen sind ausgeföhrt worden und haben für geschmolzenes TlCl

$$U^+ \approx U^- \approx \frac{1}{2}$$

ergeben²².

Zur Diskussion der Isotopie-Effekte der Ionenwanderung ist es zweckmäßig, die oben definierten Überföhrungszahlen einzuföhren. Die experimentell bestimmbaren Masseneffekte schreiben sich dann in der Form

$$\mu^{\pm} = U^{\pm} \frac{\Delta v^{\pm}}{v^{\pm}} \bigg/ \frac{\Delta m^{\pm}}{m^{\pm}} \quad (4)$$

(+ oder - bedeutet Kation oder Anion, m ist die mittlere Masse der Isotope, $\Delta v = {}^1v - {}^2v$ und $\Delta m = {}^1m - {}^2m$ sind die Isotopieunterschiede). Die weitere Untersuchung hat sich mit der relativen Differenz der Isotopen-Driftgeschwindigkeiten $\Delta v/v$ zu befassen.

Wir nehmen an, daß die Teilchen in der Schmelze in mehreren Zuständen vorliegen können, auf die sie statistisch verteilt sind. Die Konzentrationen der Isotope 1 und 2 in den Zuständen l bezeichnen wir mit 1c_l und 2c_l . (${}^1c_l + {}^2c_l = c_l$, $\sum_l c_l = c$). Zwischen diesen Konzentrationen bestehen nach dem Massenwirkungsgesetz Beziehungen der Art

$${}^{12}K_{lr} = \frac{{}^1c_l {}^2c_r}{{}^2c_l {}^1c_r}, \quad (5)$$

wobei die ${}^{12}K_{lr}$ Isotopenaustausch-Konstanten sind.

Wir ordnen jedem Isotop in jedem Zustand eine besondere Driftgeschwindigkeit zu. Die Driftgeschwindigkeiten der Isotope 1 und 2 in den Zuständen l bezeichnen wir mit 1v_l und 2v_l .

$${}^1v_l - {}^2v_l = \Delta v_l, \quad \frac{{}^1c_l}{c_l} {}^1v_l + \frac{{}^2c_l}{c_l} {}^2v_l = v_l, \quad \sum_l \frac{c_l}{c} v_l = v.$$

²¹ E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 8a, 400 [1953]. — W. HERR, A. KLEMM u. E. U. MONSE, unveröffentlicht.

²² F. R. DUKE u. R. W. LAITY, unveröffentlicht.

	Li $m^+ = 6,94$	Na 23,0	K 39,1	Rb 85,5	Cs 132,9	Cu 63,5	Ag 107,9	In 114,8	Tl 204,4
F $m^- = 19,0$	1143	1261	390 ^d 1153	340 ^d 1033	270 ^d 957	623 ^a 1181	708		457 ^a 600 ^e
Cl 35,5	662 ^b 886	366 ^c 1074	281 ^c 1049	228 ^c 988	209 ^c 919	417 ^a 695	344 ^a 728	317 ^a 498	287 ^a 703
Br 79,9	576 ^b 820	302 ^c 1028	213 ^c 1003	166 ^c 955	139 ^c 909	314 ^a 777	248 ^a 707	221 ^a 493	192 ^a 733
J 126,9	501 ^b 719	258 ^c 924	173 ^c 996	128 ^c 915	101 ^c 894	265 ^a 878	206 ^a 825	177 ^a 624	150 ^a 713

^a G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, New York 1951.

^b W. KLEMPERER u. S. A. RICE, J. Chem. Phys. **26**, 618 [1957].

^c S. A. RICE u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **27**, 573 [1957].

^d L. GRABNER u. V. HUGHES, Phys. Rev. **79**, 819 [1950].

Die Schmelzpunkte sind dem Handbook of Chemistry and Physics, 35. Ausgabe, Cleveland 1953 entnommen mit Ausnahme von e:

^e E. HAYEK, Z. anorg. Chem. **225**, 47 [1935].

Tab. 5. Molekulare Vibrationsfrequenzen ω_e in cm^{-1} (oben) und Schmelzpunkte T_s in $^\circ\text{K}$ (unten) zweiatomiger Halogenide.

Dann ist in erlaubter Näherung²³

$$\Delta v = \sum_l \frac{c_l}{c} (v_l - v) (12K_{lr} - 1) + \sum_l \frac{c_l}{c} \Delta v_l \quad (6)$$

und folglich

$$\mu = U \sum_l \frac{c_l(v_l - v)}{c v} (12K_{lr} - 1) \frac{m}{\Delta m} + U \sum_l \frac{c_l v_l}{c v} \frac{\Delta v_l}{v_l} \frac{m}{\Delta m} \quad (7)$$

Die Gleichgewichtskonstanten $12K_{lr}$ kann man wegen der komplizierten Struktur der Salz-Schmelzen schwerlich berechnen. Um einen Hinweis auf ihre Größe zu erhalten, berechnen wir die Gleichgewichtskonstanten K^+ und K^- für die Isotopen-Austauschreaktionen zwischen dem Zustand freier Atome und dem Zustand der in freien zweiatomigen Halogenid-Molekeln gebundenen Atome. Wenn wir die leichten und schweren Metall- und Halogen-Isotope mit ^1M , ^2M , ^1H und ^2H bezeichnen, so ist für 1-1-wertige Halogenide

$$K^+ = \frac{[^1\text{M}][^2\text{MH}]}{[^2\text{M}][^1\text{MH}]}, \quad K^- = \frac{[^1\text{H}][\text{M}^2\text{H}]}{[^2\text{H}][\text{M}^1\text{H}]} \quad (8 \text{ a, b})$$

Diese Konstanten lassen sich nach der Gleichung²⁴

$$K - 1 = \left(\frac{u}{12} - \frac{u^3}{720} + \dots \right) \Delta u, \quad (9)$$

$$\text{wo } u = \frac{h\nu}{kT}, \quad \Delta u = u \frac{\Delta\nu}{\nu},$$

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta m_{\text{red}}}{m_{\text{red}}}, \quad m_{\text{red}} = \frac{m^+ m^-}{m^+ + m^-},$$

exakt berechnen, wenn die Vibrationsfrequenzen ν der freien Moleküle bekannt sind. In Tab. 5 sind

für diejenigen 1-1-wertigen Halogenide, welche für eine Schmelzelektrolyse geeignet sind, die Vibrationsfrequenzen der freien Molekeln $\nu/c = \omega_e$ (cm^{-1}) und die Schmelztemperaturen T_s ($^\circ\text{K}$) zusammengestellt. Die daraus vermöge der Gleichung

$$-100(K^\pm - 1) \frac{m^\pm}{\Delta m^\pm} = \left(\frac{\omega_e}{T} \right)^2 \left[1 - 0,03448 \left(\frac{\omega_e}{T} \right)^2 \right] \cdot \frac{8,621}{m^+ + m^-} m^\mp \quad (10)$$

berechneten $(K^+ - 1) \frac{m^+}{\Delta m^+}$ - und $(K^- - 1) \frac{m^-}{\Delta m^-}$ -Werte am jeweiligen Schmelzpunkt sind in Tab. 6 verzeichnet.

Wir behaupten nun, daß das Isotopen-Austausch-Glied $U \sum_l \frac{c_l(v_l - v)}{c v} (12K_{lr} - 1) \frac{m}{\Delta m}$ der μ -Formel (7) nicht größer sein kann als der entsprechende $(K - 1) \frac{m}{\Delta m}$ -Wert der Tab. 6.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Cu	Ag	In	Tl
F			0,32 0,66	0,17 0,76	0,09 0,60	0,55 1,83			0,42 4,48
Cl	3,95 0,77	0,59 0,39	0,29 0,32	0,13 0,32	0,09 0,35	1,10 1,97	0,47 1,43	0,81 2,63	0,21 1,22
Br	3,85 0,33	0,58 0,17	0,26 0,13	0,13 0,13	0,08 0,13	0,78 0,62	0,45 0,61	0,71 1,01	0,17 0,42
J	3,90 0,21	0,57 0,10	0,20 0,06	0,10 0,07	0,05 0,06	0,52 0,26	0,29 0,25	0,36 0,33	0,15 0,23

Tab. 6. Reduzierte Isotopenaustausch-Konstanten $[-100(K-1) m/\Delta m$ nach Gl. (10)] beim Schmelzpunkt zweiatomiger Halogenide für Kationen- (oben) und Anionen-austausch (unten) zwischen dem atomaren und dem molekularen Zustand.

²³ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **3 a**, 127 [1948].

²⁴ L. WALDMANN, Naturwiss. **31**, 205 [1943]. — H. E. UREY,

J. Chem. Soc. **1947**, S. 562. — J. BIGELEISEN u. M. GOEP-
PERT MAYER, J. Chem. Phys. **15**, 261 [1947].

Das hat folgende Gründe:

1. Es ist $U \leq 1$. 2. Es ist $\sum \frac{c_l(v_l - v)}{c v} = 0$.

3. Die schnellsten Gitterschwingungen der kristallisierten Salze²⁵ (sie gehören dem Zweig der longitudinalen, optischen Schwingungen an) sind langsamer als die Vibrationsfrequenzen der entsprechenden freien Moleküle.

4. Im Fall des Gases wird eine einzige Bindung gelöst, wenn das Atom vom gebundenen in den freien Zustand übergeht. In den Flüssigkeiten könnte der Übergang vom einen in den anderen Zustand mit der Lösung von mehr als einer Bindung verknüpft sein, was eine Vergrößerung der Austauschkonstanten in der Flüssigkeit gegenüber dem Gas zur Folge haben könnte. Bei den 1-1-wertigen Salzschnmelzen ist dies aber unwahrscheinlich, weil die verschiedenen Bindungszustände der Ionen in einer 1-1-wertigen Salz-Schnmelze wohl nicht stärker verschieden sind als der dissoziierte und undissoziierte Zustand im entsprechenden Gas.

Die gemessenen μ -Werte (s. Tab. 2) sind 4-mal (für μ^* von LiCl) bis 26-mal (für μ^* von TlCl) größer als die entsprechenden aus Tab. 6 durch Multiplikation mit $(T_s/T)^2$ (T = Versuchstemperatur in °K) erhältlichen oberen Grenzwerte des Isotopen-Austausch-Gliedes der μ -Formel (7). Der gemessene μ -Wert von TlCl ist 8-mal größer. Es bestätigt sich also die schon früher geäußerte Auffassung²⁶, daß die Isotopenaustauscheffekte beim Zustandekommen des Wanderungs-Effektes in Salzschnmelzen keine große Rolle spielen. Deshalb können wir die Isotopenaustausch-Effekte bei unserer weiteren Diskussion außer Acht lassen.

Die verschiedenen Zustände der Ionen in der Schnmelze teilen wir zweckmäßig nach ihren Driftgeschwindigkeiten in bewegliche (b) und unbewegliche (u) Zustände ein, so daß $c = c_b + c_u$, mit $c_b = \sum_a c_a$, $c_u = \sum_g c_g$, $v_a \neq 0$, $v_g = 0$.

Die μ -Formel (7) erhält dann die Form

$$\mu = U \sum_a \frac{c_a v_a}{c v} \frac{\Delta v_a}{v_a} \frac{m}{\Delta m}. \quad (11)$$

Die aktivierten Zustände a kann man z. B. als die in der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten²⁷ vorkommenden Übergangszustände auffassen. Die aktivierten Zustände wären dann da-

durch gekennzeichnet, daß sich das Isotop auf der Höhe eines Potentialpasses der Länge δ_a befindet, den es mit der mittleren Geschwindigkeit $(kT/2\pi m_a)^{1/2}$ passiert, wobei es, da es mit anderen Atomen in Wechselwirkung steht, die effektive Masse m_a besitzt. Bei der Berechnung der Driftgeschwindigkeiten v_a in solchen Zuständen ist zu berücksichtigen, daß die Pässe manchmal hin und zurück durchquert werden. Dem trägt man durch Transmissionskoeffizienten $\kappa_a < 1$ Rechnung. Führen wir noch Längen $\lambda_a(E)$ ein, die den mittleren Fortschritt in Feldrichtung (E = Feldstärke) pro endgültigen Sprung darstellen, so ergibt sich

$$v_a = \kappa_a \left(\frac{kT}{2\pi m_a} \right)^{1/2} \frac{\lambda_a(E)}{\delta_a}. \quad (12)$$

Wir nehmen nun an, daß κ_a , $\lambda_a(E)$ und δ_a nicht isotonenabhängig sind und erhalten

$$\frac{\Delta v_a}{v_a} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta m_a}{m_a}. \quad (13)$$

Wenn man die Bewegung über den Paß durch eine imaginäre Frequenz²⁸ beschreibt, sind in (13) statt der effektiven Massen m_a reduzierte Massen einzusetzen.

Die effektiven bzw. reduzierten Massen und damit $\Delta v_a/v_a$ sind nach diesem Modell von der Temperatur unabhängig. Da die Selbstdiffusionskonstanten von Cl und Tl in geschmolzenem TlCl eine sehr ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigen²¹, ist auch die Überföhrungszahl U wahrscheinlich temperaturunabhängig. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit von μ ist demnach in dem verwendeten Bilde wohl in erster Linie damit zu erklären, daß die $c_a v_a/c v$ -Werte in (11) ungleich von der Temperatur abhängen.

In einer früheren Diskussion¹⁴ hatten wir mit dem Bilde von spontanen (s) und induzierten (i) Sprüngen operiert. Ihre Häufigkeiten wurden mit z_s und z_i bezeichnet ($z_s + z_i = z$). Es war angenommen worden, daß die induzierten Sprünge isotonenunabhängig seien. Man kann dieses einfache Bild der Gleichung (11) anpassen, indem man $a = s$ oder i , $c_s v_s/c v = z_s/z$ und $c_i v_i/c v = z_i/z$ setzt. Da die induzierten Sprünge keinen Isotopie-Effekt zeigen sollen, vereinfacht sich dann (11) nebst (13) zu

$$\mu = -\frac{1}{2} U \frac{z_s}{z} \frac{\Delta m_s}{m_s} \frac{m}{\Delta m}. \quad (14)$$

²⁵ E. W. KELLERMANN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **178**, 17 [1941]. — M. IONA JR., Phys. Rev. **60**, 822 [1941].

²⁶ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **6a**, 489 [1951].

²⁷ S. GLASSTONE, K. I. LAIDLER u. H. EYRING, The Theory of Rate Processes, New York 1941.

²⁸ N. P. SLATER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **194**, 112 [1948]. — J. BIGELEISEN u. M. WOLFSBERG, J. Chem. Phys. **21**, 1972 [1953]; **22**, 1264 [1954].

Die beobachtete Abnahme von $-\mu^-$ mit steigender Temperatur bei geschmolzenem TiCl würde man dann damit erklären, daß die Zahl der spontanen Cl-Sprünge zugunsten der induzierten Cl-Sprünge mit wachsender Temperatur abnimmt.

An geschmolzenem TiCl und PbCl_2 sind nunmehr alle Überführungszahlen und Masseneffekte gemessen. In Tab. 7 sind diese Werte mit den Massen und Radien der beteiligten Ionen zusammengestellt.

	Masse	Radius (Å)	Über- führungs- zahl U	Massen- effekt μ	μ U	
TiCl	Kation	204,4	1,44	0,51 ²²	— 0,040	0,08
	Anion	35,5	1,81	0,49	— 0,077	0,16
PbCl ₂	Kation	207,2	1,31	0,24 ²⁹	— 0,024	0,10
	Anion	35,5	1,81	0,76	— 0,052	0,07

Tab. 7. Vergleich von TiCl und PbCl_2 .

Beim Vergleich beider Salze zeigt sich, daß die μ/U -Werte der Kationen wenig, die der Anionen dagegen stark voneinander verschieden sind. Dies hängt vielleicht damit zusammen, daß die nächste Nachbarschaft des Kations in beiden Salzen ungefähr die gleiche ist, weil die Kationen wegen ihrer relativen Kleinheit allemal vorwiegend von Chlorionen umgeben sind, während die nächste Nachbarschaft des Anions in beiden Salzen sehr verschieden ist, weil die Anionen wegen ihrer relativen Größe je nach dem Angebot mehr oder weniger Kationen zu Nachbarn haben können, und in TiCl mehr Kationen angeboten sind als im PbCl_2 .

Für den Isotopie-Effekt eines Ions ist es günstig, wenn es möglichst viele und schwere Gegen-

Ionen zu Nachbarn hat. Deshalb ist unter den 3 bisher gemessenen Masseneffekten der Chlorionen in geschmolzenen Salzen ($\mu^- = -0,043$ in ZnCl_2 , $\mu^- = -0,052$ in PbCl_2 und $\mu^- = -0,077$ in TiCl) der Effekt im TiCl am größten, und es ist unwahrscheinlich, daß er in einem anderen Salz noch größer ist. Auch in einer wäßrigen Lösung von KCl ist er mit $\mu^- = -0,019$ kleiner³⁰. Deshalb haben wir TiCl benützt, um mit dem Verfahren einmal eine gute Chlor-Isotopenanreicherung zu demonstrieren.

4. Ein Versuch, ^{35}Cl stark anzureichern

Bei diesem Experiment war die Versuchsanordnung im Prinzip dieselbe wie in den vorhergehenden Versuchen (vgl. Abb. 2), nur daß keine Temperaturmessungen vorgenommen wurden und demzufolge das Trennrohr nicht geknickt und mit einem zur Aufnahme eines Thermoelements bestimmten Meßröhrchen ausgerüstet war.

Das Trennrohr war 30 cm lang, sein Innendurchmesser betrug 5 mm. Der Versuch wurde mit einer Stromdichte von 6 A/cm² begonnen, die nach 13,8 Tagen auf 5 A/cm² herabgesetzt wurde, weil die obere Fritte vermutlich durch Verunreinigungen, die sich dort absetzen, zu Glühen anfang und die Gefahr eines Bruchs der Apparatur bestand.

Die Apparatur war so dimensioniert, daß der Versuch bei einem Elektrolysestrom von 600 mA nur alle 4 Tage vorübergehend abgeschaltet werden mußte, um neues Ti -Metall an der Anodenseite zuzugeben und das an der Kathode abgeschiedene Metall zu entnehmen.

Der Versuch lief 26 Tage, wobei eine Ladungsmenge von insgesamt 320 ± 4 Ah transportiert wurde. Nach dem Abschalten des Versuchs wurde das Trennrohr in 10 Proben zerlegt, in denen sowohl durch Differenzwägung als auch durch Fällung des Chlors als Silberchlorid der Chlor-Gehalt bestimmt wurde. Die Isotopenzusammensetzung wurde durch Neutronen-Aktivierung gemessen. Eine der Proben (Probe 4) wurde später noch zu einer massenspektrometrischen Messung²⁰ benutzt. Es zeigte sich, daß die nach beiden Verfahren erhaltenen Werte für den Trennfaktor innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen.

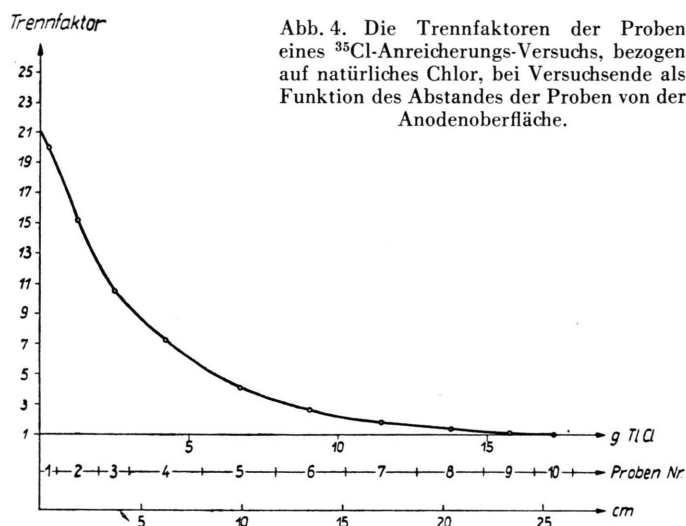
In Tab. 8 sind die Analysenergebnisse zusammengestellt. Abb. 4 zeigt den Verlauf des

Probe	Länge (mm)	TiCl (g)	^{35}Cl (%)	Trennfaktor
1	13	0,567	$98,4 \pm 0,1$	$20,0 \pm 1,4$
2	22	1,407	$97,9 \pm 0,1$	$15,2 \pm 0,8$
3	16	1,029	$97,0 \pm 0,15$	$10,5 \pm 0,5$
4	37	2,459	$95,7 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,3$
5	34	2,463	$92,6 \pm 0,25$	$4,1 \pm 0,15$
6	33	2,336	$89,0 \pm 0,35$	$2,63 \pm 0,07$
7	35	2,395	$84,9 \pm 0,35$	$1,83 \pm 0,04$
8	33	2,274	$80,9 \pm 0,4$	$1,38 \pm 0,03$
9	24	1,695	$77,1 \pm 0,45$	$1,10 \pm 0,02$
10	19	1,316	$75,5 \pm 0,5$	$1,00 \pm 0,02$

Tab. 8. Analysenergebnisse des 26-Tage-Versuchs.

²⁹ F. R. DUKE u. R. W. LAITY, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4046 [1954]; J. Phys. Chem. **59**, 549 [1955].

³⁰ S. L. MADORSKY u. S. STRAUS, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 185 [1947].



Trennfaktor in Abhängigkeit von der Trennröhlänge.

Den Herren Glasbläsermeistern P. KASPER und E. GLEICHMANN sowie Herrn Chemo-Techniker D. NEHRING danken wir für ihre unentbehrliche Mitarbeit.

Die Duisburger Kupferhütte, Duisburg, hat uns in dankenswerter Weise die für die Arbeit benötigten Mengen an Thallium-Metall und Thallium(I)chlorid kostenlos zur Verfügung gestellt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Atomfragen danken wir für die Beihilfen, mit denen sie die Arbeit gefördert haben.

Massenspektrometrische Untersuchungen von Kohlenwasserstoffen bei hohen Temperaturen

Von H. EHRHARDT und O. OSBERGHAUS

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. **13 a**, 16—21 [1958]; eingegangen am 2. November 1957)

Es werden die Massenspektren von neun gesättigten Kohlenwasserstoffen mit 5, 6 und 7 C-Atomen im Temperaturgebiet zwischen 100 °C und 900 °C untersucht. Zur Messung können die Wände des Ionisierungsraums der Ionenquelle, in dem sich das zu untersuchende Gas bei einem Druck von etwa 10^{-5} Torr befindet, bis auf ca. 1000 °C hochgeheizt werden. Als Wandmaterial diente Gold. Bei einem der Kohlenwasserstoffe (2,2-Dimethylbutan) wurde zusätzlich gemessen, wie sich das Spektrum bei Auskleidung der Wände des Ionisierungsraumes mit einem Crack-Katalysator ändert. Dabei konnte die katalysierte Methan-Bildung als Funktion der Temperatur quantitativ bestimmt werden.

Die Massenspektren von Molekülen ändern sich mit der Temperatur^{1, 2, 3}. Diese Temperaturabhängigkeit der Spektren ist eine Folge der mit der Temperatur zunehmenden Besetzung von angeregten Schwingungsniveaus des Moleküls. Bei größeren organischen Molekülen mit tiefliegenden Schwingungstermen können sich die relativen Intensitäten einzelner Massen über einen Temperaturbereich von einigen hundert Grad um Größenordnungen ändern.

Die Erscheinung ist aus folgenden Gründen von Interesse:

1. In allen Fällen, in denen ein Massenspektrometer als Analysengerät für die Untersuchung von Reaktionsabläufen bei erhöhter Temperatur benutzt wird, ist die Kenntnis der Spektren als Funktion der Temperatur Voraussetzung für die Analyse. Ein Beispiel hierfür ist die Messung der bei der thermischen Spaltung von Molekülen auftretenden Radi-

¹ D. P. STEVENSON, J. Chem. Phys. **17**, 101 [1949].

² C. E. BERRY, J. Chem. Phys. **17**, 1164 [1949].

³ O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Z. Phys. Chem. **4**, 264 [1955].