

Zur Frage des Masseneffekts bei der Ionenwanderung in Lösungen

(Nach einem Versuch zur gegenstromelektrolytischen Trennung des Yttriums vom Dysprosium)

Von H. MARTIN und H.-J. LÜBKE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Kiel

(Z. Naturforschg. 19 a, 115–126 [1964]; eingegangen am 18. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Trennung der im Ionenradius fast übereinstimmenden seltenen Erden Y und Dy durch Gegenstrom-Ionenwanderung führt zur kathodenseitigen Anreicherung nicht des leichten Yttriums (At.-Gew. 88,9), sondern des schweren Dysprosiums (At.-Gew. 162,5). Ein gegenstromelektrolytischer Trennversuch, bei welchem ein verdünnt in Wasser gelöstes terbiumbromidhaltiges YBr_3 – DyBr_3 -Gemisch als Elektrolytflüssigkeit diente, ergab die als Beweglichkeitsverhältnisse interpretierbaren Einzeltrennfaktoren $w_Y/w_{\text{Dy}}=0,9930$ und $w_Y/w_{\text{Tb}}=0,9889$.

Der Befund kann auf der Grundlage von LENARDS gaskinetischer Theorie der Ionenwanderung, deren Gültigkeit an dem für Isotopengemische vorliegenden experimentellen Material eingehend geprüft wird, qualitativ und quantitativ als gemischter Radien- und Masseneffekt verstanden werden.

Auf eine neue Möglichkeit der Bestimmung von Solvatationszahlen aus Isotopieeffekten der Ionenwanderung wird hingewiesen.

Die Komponenten eines Elektrolytgemischs lassen sich durch Ionenwanderung (Ionophorese) trennen, wenn sie sich in der elektrolytischen Überführung unterscheiden. Unterschiedliche Überführungsgeschwindigkeiten können ihrerseits durch zweierlei Elementareffekte bedingt sein: 1. durch Geschwindigkeitseffekte, darin bestehend, daß die Ionen sich im elektrischen Feld verschieden schnell bewegen, 2. durch Konzentrationseffekte, darin bestehend, daß die Ionen in irgendwelchen chemischen Gleichgewichten mit für die Komponenten unterschiedlichen Gleichgewichtskonstanten stehen. Dabei können Effekte der erstgenannten Art vom hydrodynamischen Standpunkt nach STOKES–CUNNINGHAM als reine Radieneffekte, vom gaskinetischen Standpunkt nach LINDEMANN^{1,2} und LENARD^{3–6} als durch Radieneffekte modifizierte Masseneffekte und vom Standpunkt der Platzwechseltheorie der Kristallgitter nach KLEMM⁷ als reine Masseneffekte verstanden werden. Konzentrationseffekte können durch Austauschgleichgewichte beispielsweise der Form



mit von 1 abweichenden Gleichgewichtskonstanten beschrieben werden⁸, wobei A_i und A_j zwei chemisch oder isotopisch verschiedene Kationen und B beispielsweise ein Säureanion oder eine OH-Gruppe oder ein Komplex sein kann, je nachdem dem Austauschgleichgewicht ein Dissoziations-, Hydrolyse- oder Komplexbildungsgleichgewicht zugrunde liegt.

Im allgemeinen werden sich mehrere Effekte der beschriebenen Art überlagern zu einem summarischen Effekt, dessen Größe aus dem Trennergebnis eines Ionenwanderungsversuchs empirisch bestimmt werden kann. Während aber bei der Trennung chemisch verschiedener Stoffe nach einer der neuerdings als „Ionophorese“, „Zonenelektrophorese“, „Papier-elektrophorese“, „Ionographie“, „Elektrochromatographie“ usw. gebräuchlich gewordenen Ionenwanderungsmethoden häufig die Konzentrationseffekte allein entscheidend sind⁹, scheint es, daß bei der Trennung von Isotopen Konzentrationseffekte nur eine untergeordnete Rolle spielen, jedenfalls solange es sich um verdünnte Lösungen und nicht um die Isotope des Wasserstoffs handelt (vgl. Anm. 21, 27 bei Tab. 7).

¹ F. A. LINDEMANN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **99**, 102 [1921].

² F. A. LINDEMANN, Z. phys. Chem. **110**, 394 [1924].

³ P. LENARD, Ann. Phys., Lpz. 4. Folge **40**, 393 [1913].

⁴ P. LENARD, Ann. Phys., Lpz. 4. Folge **41**, 53 [1913].

⁵ P. LENARD, Ann. Phys., Lpz. 4. Folge **60**, 329 [1919].

⁶ P. LENARD, Ann. Phys., Lpz. 4. Folge **61**, 665 [1920].

⁷ Der von A. KLEMM angegebene Wanderungsmechanismus scheint sich besonders für die Beschreibung der an festen und geschmolzenen Salzen beobachteten Isotopieeffekte zu eignen. Vgl. z. B. A. KLEMM, E. LINDHOLM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **7a**, 560 [1952]; dort weitere Literatur.

⁸ H. MARTIN, Z. Naturforschg. **4a**, 36 [1949].

⁹ Vorläufige Mitteilung im Vortragsreferat: H. MARTIN, Chimia **14**, 201 [1960].



Mit der vorliegenden Mitteilung wird der Versuch unternommen, die durch Ionenwanderung in wäßriger Lösung von uns an einem bestimmten Seltenerdgemisch einerseits und von verschiedenen Autoren an Isotopengemischen andererseits bisher beobachteten Trenneffekte sowohl ihrem Vorzeichen als auch ihrer Größe nach auf einheitlicher theoretischer Basis als Geschwindigkeitseffekte zu deuten. Als solche Basis scheinen uns, wenn keine allzu hohen Anforderungen an die Genauigkeit gestellt werden, die auf der Grundlage der Gaskinetik entwickelten Theorien LINDEMANNs und insbesondere LENARDs durchaus brauchbar zu sein. Ausnahmen möchten wir dabei allerdings das in LINDEMANNs erster Mitteilung¹ enthaltene Ergebnis, demzufolge das Verhältnis ε der Geschwindigkeiten w_i und w_j zweier Isotope mit den Massen m_i und m_j durch

$$\varepsilon = w_i/w_j = \sqrt{m_j/m_i} \quad (1)$$

gegeben sein soll. Wenn diese in der Literatur häufig als Diskussionsgrundlage benutzte Gleichung die Größe des Isotopieeffektes der Ionenwanderung in Lösung allgemein auch nur annähernd richtig wiederzugeben vermöchte, müßten nicht nur viel größere Isotopieeffekte gefunden werden, es müßte insbesondere auch ein leichtes sein, Yttrium mit dem Atomgewicht 88,92 etwa von Dysprosium mit dem Atomgewicht 162,46 durch Ionenwanderung zu trennen. Da nämlich die Ionen dieser beiden Elemente ähnlich wie isotope Ionen nahezu übereinstimmende Radien haben (1,06 und 1,07 Å), sollte man auch auf sie Gl. (1) anwenden können. Tut man das, so findet man für ein Y – Dy-Gemisch, selbst wenn man mit stark (10-fach) hydratisierten Ionen rechnet, für die Abweichung des Einzeltrennfaktors ε von Eins

$$\varepsilon - 1 = \frac{w(Y)}{w(Dy)} - 1 = \sqrt{\frac{m(Dy^{3+} \cdot 10 H_2O)}{m(Y^{3+} \cdot 10 H_2O)}} - 1 = 0,13;$$

d. i. das 10- bis 100-fache dessen, was man in entsprechender Weise für Gemische isotoner Ionen errechnet.

Wir haben versucht, ein Y – Dy-Gemisch durch Gegenstrom-Ionenwanderung in einer verdünnten wäßrigen Bromidlösung zu trennen. Das Ergebnis war überraschend gewesen: Nicht das leichte Y-Ion, sondern das fast doppelt so schwere Dy-Ion ist in wäßriger Lösung das schnellere^{9,10}. Offenbar wird

der nach Gl. (1) viel zu groß berechnete Effekt des Massenunterschieds durch den Effekt des geringfügigen Unterschieds in den Ionenradien vollkommen überspielt mit dem Ergebnis einer Vorzeichenumkehr des Trenneffekts.

Im folgenden wird zunächst der eben erwähnte Trennversuch an einem Y – Dy-Gemisch beschrieben. Um das ausgewertete Versuchsergebnis womöglich quantitativ verstehen zu können, werden anschließend die Voraussagen, welche die verfeinerte, neben den Ionenmassen die Ionenradien und vor allem auch die Massen der Lösungsmittel-Molekeln berücksichtigende Theorie der Ionenwanderung machen kann, mit den bisher vorliegenden experimentellen Ergebnissen aus Trennversuchen an gelösten Isotopengemischen verglichen. Es sei, das Ergebnis des Vergleiches vorwegnehmend, schon hier gesagt, daß die LENARDsche Theorie die bei Ionenwanderung in Lösung beobachteten Trenneffekte allgemein am besten zu deuten erlaubt.

I. Versuch zur Trennung des Yttriums von Dysprosium durch Ionenwanderung in Lösung

1. Problemstellung und Versuchsplan

Daß Salze seltener Erden durch Ionenwanderung in wäßriger Lösung trennbar sind, ist schon Mitte der zwanziger Jahre von KENDALL¹¹ und Mitarbeitern gezeigt worden, und zwar erstmals an einem Yttrium – Erbium-Gemisch¹¹, das nahezu vollständig getrennt wurde, als man es 2 m weit durch ein Agar-Agar-Gel wandern ließ. Die im Vergleich zu den Er^{3+} -Ionen (At.-Gew. 167,27) viel leichteren Y^{3+} -Ionen (At.-Gew. 88,92) waren die schnelleren. Der Befund ist nach der LINDEMANNschen Gl. (1) als Masseneffekt plausibel; er ist es aber auch als Radieneffekt, da Y^{3+} einen größeren Ionenradius hat (1,06 gegen 1,04 Å bei Er^{3+}) und deshalb im Wasser im Vergleich zu Er^{3+} weniger stark hydratisiert, also kleiner sein wird. Eine Entscheidung im Sinne der einen oder anderen theoretischen Deutung des Trenneffekts war bisher nicht möglich, auch nicht auf Grund neuerer, methodisch verbesserter Trennversuche an Gemischen von Elementen aus der Gruppe der Lanthanide¹². Die Versuche von CLUSIUS und RAMIREZ¹² haben ergeben, daß die Ionen-

¹⁰ Diplomarbeit H.-J. LÜBKE, Kiel 1960.

¹¹ J. KENDALL u. B. L. CLARKE, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. Wash. 11, 393 [1925].

¹² K. CLUSIUS u. E. R. RAMIREZ, Helv. Chim. Acta 36, 1160 [1953].

beweglichkeit bei Lanthan, dem leichtesten Element dieser Gruppe, am größten ist und mit steigendem Atomgewicht monoton abnimmt.

Im Hinblick auf die fragliche Deutung der Beweglichkeitsunterschiede schien es uns interessant zu sein, ein Elementgemisch zu untersuchen, dessen Komponenten sich im Ionenradius und in den chemischen Eigenschaften möglichst wenig, im Atomgewicht aber möglichst stark unterscheiden. Gut geeignet hierfür schien uns ein Seltenerdgemisch zu sein, bestehend aus Yttrium und einem im Ionenradius mit Yttrium gut übereinstimmenden Element aus der Lanthanidengruppe, das ist Dysprosium oder Holmium. Für die Untersuchung benutzt haben wir ein terbiumhaltiges Yttrium – Dysprosium-Gemisch der Zusammensetzung Y 91,25, Dy 7,00, Tb 1,75 At.-Proz., das uns als Oxidgemisch von der Firma Th. Goldschmidt A.G., Essen, in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt worden war. Der Terbiumgehalt des Präparates hatte sich bei der späteren Auswertung des Trennversuchs und der Interpretation des Ergebnisses als sehr nützlich erwiesen.

	Y	Tb	Dy
Atomgewicht	88,9	158,9	162,5
Ionenradius (Å)	1,06	1,08	1,07

Tab. 1.

Betrachtet man Tab. 1, in welcher die Massen und Radien der nackten Ionen der für den Trennversuch gewählten Erden zusammengestellt sind, so erkennt man sofort, daß ein Trennversuch an einem Y/Tb/Dy-Gemisch Kriterien für den einen oder anderen Wanderungsmechanismus liefern sollte: Liegt ein Masseneffekt vor, so werden die Paare Y/Tb und Y/Dy stark, Tb/Dy dagegen nur wenig getrennt werden; wenn hingegen die Trennung durch Radieneffekte verursacht ist, werden alle drei Erdenpaare etwa gleich gut oder schlecht getrennt werden. Dabei werden Massen- und Radieneffekt verschiedene Vorzeichen haben beim Tb/Dy-Paar, wenn die Ionen in Wasser nicht oder gleich stark hydratisiert sind, bei den beiden anderen Paaren, Y/Tb und Y/Dy, dagegen, wenn der Grad der Hydratisierung mit wachsendem Ionenradius abnimmt.

Um Komplikationen durch Austauscheffekte möglichst zu vermeiden, haben wir für den Trennversuch eine niedrige Elektrolytkonzentration und als Elektrolyt das Salz einer starken Säure gewählt. Benutzt

haben wir ein Gemisch der Bromide in zusammen 0,1-*m.* Lösung.

Als Trennmethode haben wir die Gegenstrom-Ionenwanderung^{25, 8} in einem Gegenstromelektrolyseur¹³ gewählt. Diese ursprünglich speziell für die Trennung der Mg-Isotope in einer Magnesiumbromidlösung entwickelte Methodik¹³ hatte sich sehr gut bewährt und konnte, wenn als Elektrolyt Bromid genommen wurde, fast unverändert übernommen werden. Die erforderlichen apparativen Hilfsmittel, insbesondere der Gegenstrom-Elektrolyseur, waren noch von früher vorhanden gewesen.

2. Trennversuch und Trennergebnis

Da die für die Trennung des Y-Dy-Tb-Bromidgemischs benutzte Trennanlage in Aufbau und Wirkungsweise a. a. O.¹³ genau beschrieben ist, mag hier eine kurze Erläuterung an Hand der Abb. 1 und 2 genügen.

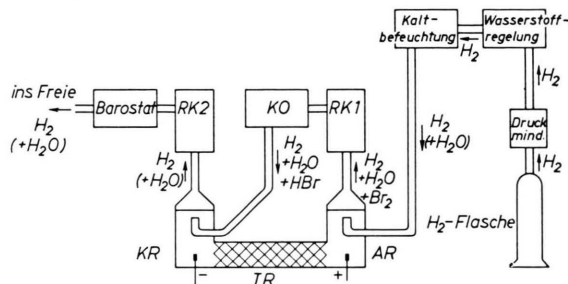


Abb. 1. Blockschema der Trennanlage.

Das Trennprinzip wird durch das Blockschema Abb. 1 erläutert. Im Trennraum (TR) des Elektrolyseurs wird zur Erzeugung der Gegenstrom-Ionenwanderung ein von links nach rechts gerichteter Strom der Bromidlösung aufrechterhalten, der so bemessen ist, daß (im Mittel) gerade keine Kationen vom Anodenraum (AR) in den Kathodenraum (KR) übergeführt werden. Der Lösungsgegenstrom wird dadurch erzeugt, daß man in einem genau auf die konstante Elektrolysestromstärke abgestimmten Tempo Wasser aus AR verdampfen und in KR kondensieren läßt. Den Wassertransport besorgt ein konstanter Wasserstoffstrom, seine Dosierung ein genau temperierter Rückflußkühler (RK1). Dabei trägt der Wasserstoffstrom gleichzeitig auch laufend alles an der Anode anfallende Brom mit fort, welches in einem Kontaktofen (KO) zu Bromwasserstoff reduziert und in dieser Form laufend der Kathodenlösung in KR zugeführt wird. Die Elektrolyseprodukte werden also automatisch innerhalb der Apparatur wieder verbraucht, so daß der Trennprozeß beliebig lang fortgesetzt werden kann, ohne daß es dabei notwendig wäre, Chemikalien zu- oder abzuführen.

¹³ H. MARTIN u. E. HARMSSEN, Z. Elektrochem. **62**, 152 [1958].

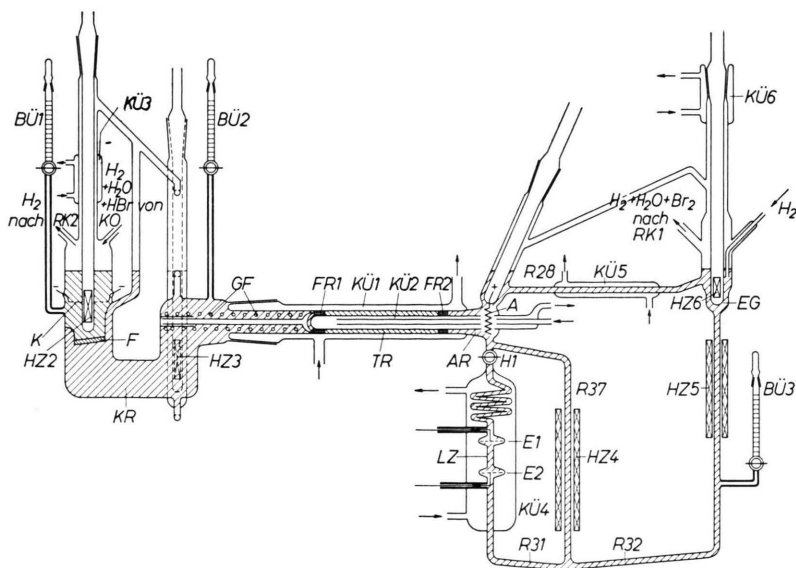


Abb. 2. Gegenstrom-Elektrolyseur mit Leitfähigkeitskontrolle, jedoch ohne Kontaktofen KO und Rückflußkühler RK1 und RK2 (s. Abb. 1). TR = Trennraum mit Sandpackung zwischen Filtersteinringen FR1 und FR2; GF = Druckfeder aus Glas; AR und KR = Anoden- und Kathodenraum mit Anode A und Kathode K; EG = Entgaser; LZ = Leitfähigkeitsmeßzelle; HZ = Heizung; KÜ = Kühler; F = Glasfritte; BÜ = Entnahmebüretten.

Näheres über Aufbau und Ausstattung des Gegenstromelektrolyseurs (ohne Kontaktofen KO und Rückflußkühler RK1 und RK2) vermittelt Abb. 2. Sie zeigt u. a. die Anordnung der Heizkörper (HZ) für das Verdampfen, Entgasen, Umwälzen und Durchmischen der Lösung und eine (an Stelle der früher benutzten Dichtekontrolle) an den Anodenraum AR angeschlossene Leitfähigkeitsmeßzelle LZ. Letztere dient dazu, die zeitliche Konstanz der Salzkonzentration in der Anodenlösung zu überwachen. Durch die schwach geheizte Umwegleitung R37 ist dafür gesorgt, daß während der bei geschlossenem Hahn H1 an nicht strömender Lösung erfolgenden Kontrollmessungen der von den Heizkörpern HZ5 und HZ6 angefachte, vom Entgaser EG über R28, AR und R32 zurück nach EG führende Lösungsumlauf nicht unterbrochen wird, daß aber während der übrigen Zeit bei geöffnetem Hahn H1 die Meßzelle LZ gut durchspült wird.

Das aus Gründen der Abkürzung der Versuchsdauer möglichst klein gehaltene Volumen der Anodenlösung in den Apparateilen AR, EG und LZ betrug etwa 47 cm³ gegenüber dem der Kathodenlösung im Kathodenraum (KR) von etwa 540 cm³. Um den mit feinem Sand gefüllten Trennraum (TR) gasblasenfrei mit der Elektrolytlösung füllen zu können, wurde der Elektrolyseur vor dem Füllen evakuiert.

Zur Herstellung der Versuchslösung wurde das Gemisch der Seltenerdoxide in überschüssiger 10-proz. Bromwasserstoffsäure in der Hitze gelöst. Die Lösung wurde vorsichtig zur Trockne verdampft, wobei etwas Br₂ entwich, offenbar herrührend von der Reduktion des im Oxidgemisch teilweise 4-wertig vorliegenden Terbioms. Die konzentrierte Lösung der Rohbromide wurde filtriert und dann im Vakuum bei gelinder Wärme eingedampft, wobei sich farblose Kristalle bildeten. Die genaue Konzentration der Versuchslösung wurde titrimetrisch bestimmt.

Die für die Vorausberechnung des Wassertransports erforderliche Überföhrungszahl N_+ der Versuchslösung wurde nach WASHBURN¹⁴ bestimmt. Der gefundene Wert $N_+ = 0,37$ stimmte genau mit demjenigen überein, den man am Ende des Trennversuchs aus den Versuchsdaten zurückgerechnet hat.

Die Gegenstromelektrolyse wurde bei 250 V Elektrolysespannung und 0,159 A 18 Tage lang fortgesetzt. Während dieser Zeit wurden die Kontrollinstrumente alle 3 Stunden abgelesen und die Regeleinrichtungen, insbesondere die Temperatur im Rückflußkühler RK1, wenn nötig, nachgestellt. Weitere Versuchsdaten sind Tab. 2 zu entnehmen.

Elektrolyt	YBr ₃ /DyBr ₃ /TbBr ₃
Mischungsverhältnis Y : Dy : Tb	91,25 : 7,00 : 1,7 (Atom-Proz.)
Elektrolytkonzentration c	$0,309 \cdot 10^{-3}$ val/cm ³ (3,33 Gew.-Proz.)
Dichte der Elektrolyt- lösung	1,029 bei 18 °C
Überföhrungszahl N_+	0,37
p_H -Wert der Elektrolytlösung	6,4
Elektrolysespannung	250 V
Elektrolysestromstärke I	0,159 A
Temperatur im Trennraum	16,5 °C
Temperatur in RK1 (Mittel)	65,14 °C
Versuchsdauer	440 h
Wasserstoffstrom	$3,832 \cdot 10^{-4}$ mol/s
Wassertransport durch RK2 u. Kaltbefeuchter	$0,0517 \cdot 10^{-4}$ mol/s
Wassertransport durch RK1	$1,100 \cdot 10^{-4}$ mol/s

Tab. 2.

¹⁴ E. W. WASHBURN, Z. phys. Chem. 66, 513 [1909].

Alle drei Tage wurde dem Anodenraum eine Probe entnommen, wobei die entnommene Lösung (5 cm³) immer durch eine gleiche Menge Ausgangslösung ersetzt wurde. Die Kathodenlösung wurde nur am Ende des Versuchs untersucht. Aus den Lösungsproben haben wir das Erdengemisch als Oxalat gefällt und zum Oxid verglüht.

Die Zusammensetzung der Oxidproben wurde, nachdem andere Analysenmethoden (Gravimetrie, UV-Absorption, Suszeptibilitätsmessungen) nur qualitativ ausreichende Aussagen geliefert hatten, durch RÖNTGEN-Fluoreszenzanalyse bestimmt*. Dabei stellte es sich heraus, daß entgegen unserer ursprünglichen Erwartung nicht die schweren Erden Dysprosium und Terbium sich im Anodenraum angereichert hatten, sondern das leichte Yttrium. Ausgangs- und erzielte Endzusammensetzung des Erdengemischs in Anoden- und Kathoden-

	in	am	Y	Dy	Tb
Anodenlösung		Ende	93,3	5,67	1,03
		Beginn	91,25	7,00	1,75
Kathodenlösung		Ende	90,88	7,23	1,89

Tab. 3. Zusammensetzung des Bromidgemischs in Atom-%.

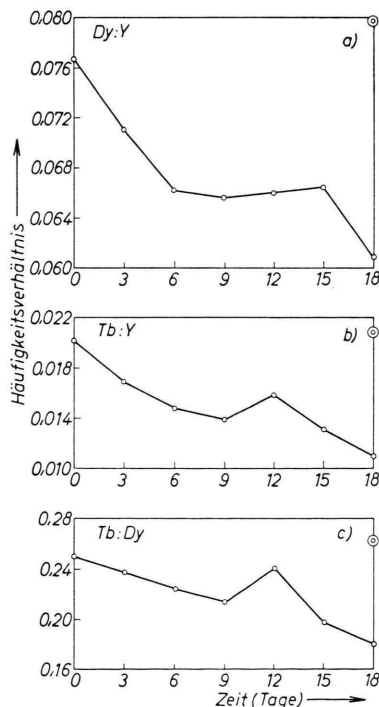


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Häufigkeitsverhältnisse Dy/Y, Tb/Y und Tb/Dy in der Anodenlösung. Meßpunkt \odot gilt für den Kathodenraum.

lösung sind in Tab. 3 verzeichnet. Der Befund ist eindeutig, die Y³⁺-Ionen wandern langsamer als die Dy³⁺- (und Tb³⁺-) Ionen.

In Abb. 3 a, b, c ist der zeitliche Verlauf der Trennung dargestellt durch Auftragen der für die drei Erdenpaare Dy/Y, Tb/Y und Tb/Dy im Anodenraum gefundenen Häufigkeitsverhältnisse gegen die Zeit. Die nach etwa einer Woche einsetzenden Unregelmäßigkeiten in den Kurvenverläufen gehen über die Fehlergrenzen – $\pm 1\%$ bei Y und Dy, $\pm 5\%$ bei Tb – der analytischen Gehaltsbestimmung hinaus und hängen sicherlich mit beobachteten geringfügigen Störungen im Versuchsverlauf zusammen, die darin bestanden, daß etwa vom 10. Versuchstag ab die Temperatur des Rückflußkühlers RK1 langsam (bis Versuchsende auf 66 °C) gesteigert werden mußte, um ein Absinken der Leitfähigkeit der Anodenlösung zu verhindern. Auch zeigte die Elektrolysespannung vom 10. Tage ab eine deutlich steigende Tendenz. Zur quantitativen Auswertung werden wir nur das Trennergebnis der ersten 3 Tage, während welcher der Versuch völlig störungsfrei lief, heranziehen.

3. Berechnung der Einzeltrennfaktoren q_{ij}

Für ein aus zwei Komponenten i und j mit mehrwertigen Kationen und gleichen Anionen zusammengesetztes Elektrolytgemisch (z. B. YBr₃/DyBr₃), in dessen Lösung neben den beiden Kationen mit der vollen Wertigkeit (Y³⁺/Dy³⁺) zwei durch Ionenassoziation gebildete Ionensorten geringerer Ladung (z. B. YBr₂⁺/DyBr₂⁺ oder YOH²⁺/DyOH²⁺) vorkommen, ist die Geschwindigkeit des Transports (in val s⁻¹) der Komponente j in den Anodenraum des Gegenstrom-Elektrolyseurs am Anfang des Trennprozesses, wenn die Rückdiffusion noch keine Rolle spielt, durch

$$\dot{n}_j = \frac{I N_+}{F} \gamma_i \gamma_j \frac{\Phi_{ij} - 1}{\gamma_i (\Phi_{ij} - 1) + 1} \quad (2)$$

$$\text{mit} \quad \Phi_{ij} = \frac{(1 - \alpha_i) w_i + \alpha_i w_i^a}{(1 - \alpha_j) w_j + \alpha_j w_j^a} \quad (2a)$$

ausgeführt worden; für diese großzügig gewährte Unterstützung schulden wir der Firma besonderen Dank.

* Die röntgenspektroskopischen Analysen sind von der Firma C. H. F. Müller A.G., Röntgenwerk, Hamburg,

gegeben¹⁵. Dabei bedeuten I die Elektrolysestromstärke, N_+ die kationische Überföhrungszahl des Gemischs, F die FARADAYSche Konstante, γ_i, γ_j die Molenbröche der Komponenten, α_i, α_j die Assoziationsgrade der Komponenten und w_i, w_j, w_i^a, w_j^a die Wanderungsgeschwindigkeiten der vier angenommenen Kationensorten. Da die Geschwindigkeit der Überföhrung der Komponente j in den Anodenraum wegen

$$\dot{n}_j = V_A c \Delta\gamma_j / \Delta t \quad (3)$$

auch durch den zeitlichen Anstieg der Konzentration $c_j = c \gamma_j$ (val cm⁻³) der Komponente j in der Anodenlösung des Volumens V_A (cm³) gegeben ist, hat man die Möglichkeit, mittels der durch Vereinigung von (2) mit (3) resultierenden Gleichung

$$\frac{\Phi_{ij}-1}{\gamma_i(\Phi_{ij}-1)+1} = \frac{\Delta\gamma_j/\Delta t}{\gamma_i \gamma_j} \cdot \frac{V_A c F}{I N_+} \quad (4)$$

die als Einzeltrenneffekt definierte GröÖe

$$\frac{\Phi_{ij}-1}{\gamma_i(\Phi_{ij}-1)+1} = q_{ij} - 1 \quad (5)$$

aus der Anfangsneigung der $\gamma_j - t$ -Kurve experimentell zu bestimmen.

Der durch Gl. (5) definierte Einzeltrennfaktor q_{ij} ist abhängig von der Elektrolytkonzentration c , weil die Assoziationsgrade α_i und α_j es sind und somit auch Φ_{ij} , außerdem noch von γ_i , also vom Mischungsverhältnis der Komponenten. Für $\alpha_i = \alpha_j = 0$ (keine Ionenassoziation) vereinfacht sich Gl. (2 a) zu $\Phi_{ij} = w_i/w_j$, und q_{ij} wird konzentrationsunabhängig, indem jetzt

$$\frac{\Phi_{ij}-1}{\gamma_i(\Phi_{ij}-1)+1} = \frac{w_i-w_j}{\gamma_i w_i - \gamma_i w_j + w_j} \quad (6)$$

wird. Nur in den Grenzfällen $\gamma_i \rightarrow 0$ bei beliebigen w_i, w_j und $(w_i - w_j)/w_j \rightarrow 0$ bei beliebigem γ_i gilt

$$\frac{\Phi_{ij}-1}{\gamma_i(\Phi_{ij}-1)+1} = \frac{w_i}{w_j} - 1 \equiv \varepsilon_{ij} - 1 \quad (7)$$

mit einem sowohl von c wie von γ unabhängigen Einzeltrennfaktor $q_{ij} = \varepsilon_{ij} \equiv w_i/w_j$. Für den Sonderfall (7) wird Gl. (4) identisch mit einer von WEST-

HAVER^{16, 25} für Isotopengemische abgeleiteten Beziehung.

$q_{ij} > 1$ bedeutet, daß die Komponente i schneller als j zur Kathode übergeföhrt wird und Komponente j sich in der Anodenlösung anreichert.

Gl. (4) mit (5) läÖt sich auch auf das von uns untersuchte 3-Komponentengemisch YBr₃/DyBr₃/TbBr₃ anwenden und sinngemäß zur Berechnung von drei Einzeltrennfaktoren q_{ij} , nämlich

$$q_{12} = q_{Y, Dy}, \quad q_{13} = q_{Y, Tb}, \quad q_{23} = q_{Dy, Tb},$$

heranziehen, wobei man nur berücksichtigen muß, daß die zugehörigen Molenbröche γ_i und γ_j jeweils nur auf die beteiligten zwei, nicht auf alle drei Erden zu beziehen sind (während für c und $N_+ I$ die für das 3-Komponentengemisch geltenden Werte benutzt werden können).

Das Ergebnis der Auswertung, vorgenommen unter Benutzung der zu Beginn und nach 3 Tagen im Anodenraum gemessenen Häufigkeitsverhältnisse (Abb. 3 a, b, c) und der aus Tab. 2 entnommenen Zahlenwerte von V_A, c, I und N_+ , ist in Tab. 4 zusammengestellt. Vorzeichen und GröÖe der $(q_{ij} - 1)$ -Werte der Paare Y/Dy und Y/Tb besagen, daß Dy und Tb beide schneller als Y elektrolytisch überge-

Erdenpaar i, j	$q_{ij} - 1$	Q_{ji}	f
Y, Dy	- 0,0070	0,926	10,9
Y, Tb	- 0,0111	0,886	10,9
Dy, Tb	- 0,0046	0,952	10,7

Tab. 4.

föhrt werden und deshalb langsam aus dem Anodenraum verschwinden, wobei aber Tb schneller als Dy ist, weshalb auch diese beiden Erden noch teilweise entmischt werden. In Tab. 4 sind auch noch die für die drei Erdenpaare im 3-Stunden-Versuch im Anodenraum erzielten Gesamtanreicherungsfaktoren der Komponente j , $Q_{ji} = (\gamma_j/\gamma_i)_t / (\gamma_j/\gamma_i)_{t=0}$, sowie die aus den Q_{ji} - und q_{ij} -Werten mittels $Q_{ji} = q_{ij}^f$ berechneten Vervielfachungsfaktoren f aufgeföhrt. Wie man sieht, wurden die Einzeleffekte, wie es sein

¹⁵ Gl. (2) mit (2 a) ergibt sich auf der Grundlage einer l. c.¹³ für MgBr₂ durchgeföhrt Überlegung, jedoch ohne jegliche Vernachlässigung folgendermaßen: Durch Lösungsstrom und Ionenwanderung treten

$$\dot{n}_j = \frac{I N_+}{F} \gamma_j - \alpha_j \gamma_j c S w_j^a - (1 - \alpha_j) \gamma_j c S w_j$$

Grammäquivalente der Komponente j je Sekunde in den Anodenraum ein (S =Querschnitt des Trennraums). Der

gesamte je Sekunde aus dem Anodenraum austretende Ionenstrom beträgt

$$\frac{I N_+}{F} = c S [\alpha_i \gamma_i w_i^a + (1 - \alpha_i) \gamma_i w_i + \alpha_j \gamma_j w_j^a + (1 - \alpha_j) \gamma_j w_j].$$

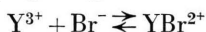
Vereinigung dieser beiden Gleichungen unter Eliminierung von $c S$ liefert Gl. (2) mit (2 a).

¹⁶ J. W. WESTHAVER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 169 [1947].

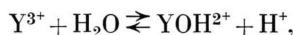
soll, für alle Komponentenpaare etwa gleich stark, und zwar in 3 Tagen etwa 11-fach verstärkt. (Nach 18 Tagen wurde eine etwa 50-fache Effektvervielfachung erzielt.)

4. Deutung der Einzeltrennfaktoren q_{ij}

Da Y/Dy/Tb-Gemische sich chemisch nur sehr schwer trennen lassen, kann man vermuten, daß die bei der Ionenwanderung der Bromide eingetretene Trennung, zumal sie sich in einer verdünnten Lösung vollzog, ähnlich wie bei Isotopengemischen ein reiner Geschwindigkeitseffekt ist, hier aber verursacht durch die unterschiedlichen Massen *und* Radien der Ionen. Das würde bedeuten, daß chemische Austauschgleichgewichte, bedingt durch Assoziations- oder Hydrolysegleichgewichte der Art



oder



nicht merklich zum Trenneffekt beitragen und die beobachteten Einzeltrennfaktoren gemäß

$$q_{ij} = w_i/w_j \equiv \varepsilon_{ij} \quad (8)$$

als Verhältnisse der Ionenbeweglichkeiten (wF) interpretiert werden können. Nun ist das laut Ergebnis der Diskussion des allgemeineren Ausdrucks für q_{ij} (5) nur möglich, wenn (bei $|\Delta w|/w \ll 1$)

$$\Phi_{ij} = \frac{(1-\alpha_i) w_i + \alpha_i w_i^a}{(1-\alpha_j) w_j + \alpha_j w_j^a} = \frac{w_i}{w_j}$$

ist. Da aber diese Bedingung nicht nur für verschwindende Assoziationsgrade, also für $\alpha_i = \alpha_j = 0$, sondern auch schon durch die durchaus möglich erscheinenden Fälle

$$\alpha_i \neq \alpha_j, \quad w_i^a = w_i, \quad w_j^a = w_j$$

und

$$\alpha_i = \alpha_j \neq 0, \quad w_i^a/w_i = w_j^a/w_j$$

erfüllt wird, glauben wir, die gefundenen Trennfaktoren q_{ij} vorerst auf der Basis von Gl. (8) diskutieren zu dürfen¹⁷.

In Tab. 5 sind für die untersuchten Erden, geordnet in der Reihenfolge wachsender Ionenradien, die Zahlenwerte der Trennfaktoren $\varepsilon_{ij} = w_i/w_j$, die man durch Identifizierung von q_{ij} mit ε_{ij} experimentell findet, denjenigen gegenübergestellt, die man nach der LINDEMANNschen Formel (1) und nach einer von LENARD stammenden Gl. (12) aus den Massen errechnet, wenn man dabei die kleinen Unterschiede in den Radien vernachlässigt und annimmt, daß die Ionen in der Lösung mit 10 H₂O belastet sind.

Wie ersichtlich, stehen die beobachteten Einzeltrennfaktoren weder auch nur größenordnungsmäßig dem Betrage nach noch dem Vorzeichen nach mit den nach Gl. (1) aus den Ionenmassen berechneten Werten in Übereinstimmung. Ordnet man nach Tab. 5 die Ionen in Reihen fallender Beweglichkeit, so ergibt sich, je nachdem man den Massen oder den Radien den entscheidenden Einfluß zuspricht, folgendes Bild:

Begründung	Beweglichkeit
Ionenmassen	Y > Tb > Dy
Ionenradien (ohne H ₂ O)	Y > Dy > Tb
Beobachtung	Tb > Dy > Y

Da der für nackte Ionen zu erwartende Effekt der Radien gerade die der beobachteten entgegengesetzte Reihenfolge liefert, liegt es nahe anzunehmen, daß die Hydratationszahl des Ions mit steigendem Radius des nackten Ions sinkt und so die hydrati-

Erde	Ionenradius (Å) ¹⁸	Atom- gewicht	Erdenpaar i j	$\varepsilon_{ij} = q_{ij}$ beobachtet	$\varepsilon_{ij} = w_i/w_j$, berechnet * nach	
					Gl. (1)	Gl. (12)
Y	1,06	88,9	Y Dy	1 - 0,0070	1 + 0,128	1 + 0,0109
Dy	1,07	162,5	Y Tb	1 - 0,0111	1 + 0,123	1 + 0,0104
Tb	1,08	158,9	Dy Tb	1 - 0,0046	1 - 0,005	1 - 0,0004

* für gleich große 10-fach hydratisierte Ionen.

Tab. 5.

¹⁷ Bemerkenswert ist, daß die von uns für fallende Beweglichkeit gefundene Reihenfolge Tb > Dy > Y dieselbe ist wie diejenige, die sich aus der Untersuchung von Hydrolysegleichgewichten für die Reihe sinkender Basizität ergibt (vgl. REMY, l. c.¹⁸, S. 575). Ionenradius, Basizität und Ionenbeweglichkeit laufen also in der Reihe Tb, Dy, Y parallel, und es ist nicht vorstellbar, daß der bei Yttrium vermißte, die Reihenfolge störende Einfluß der Masse

durch Hydrolyseeffekte kompensiert sein könnte. Für die Untersuchung des Masseneffekts ist es daher nicht gravierend, wenn man, wie wir es hier der Einfachheit halber tun, die Trennfaktoren q_{ij} nicht auf der Basis von Gl. (5), sondern von Gl. (8) diskutiert.

¹⁸ Aus H. REMY, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Bd. II, Akad. Verlags-Ges. Geest & Portig K.-G., 9. Aufl., Leipzig 1959, S. 575/76.

sierten Ionen mit steigendem Radius der nackten Ionen kleiner und daher beweglicher werden. So plausibel diese Erklärung der von uns gefundenen Reihenfolge der Beweglichkeiten ist, sie erklärt nicht, warum die so entstehende regelmäßige, nach Radien geordnete Reihe durch die sehr unterschiedlichen Massendifferenzen zwischen Y und Dy einerseits, Dy und Tb andererseits nicht erheblich gestört wird¹⁷.

Um in der Frage des Masseneinflusses zu einem besseren Verständnis zu kommen, soll im folgenden geprüft werden, welche der von LENARD und LINDEMANN aus der kinetischen Theorie der Ionenwanderung hergeleiteten Ergebnisse besser als Gl. (1) geeignet sind, die an Isotopengemischen, also an Gemischen von Ionen mit gleichen Radien beobachteten Trenneffekte in ihrer Abhängigkeit von der Masse zu beschreiben.

II. Vergleich der bei Ionenwanderungsversuchen beobachteten mit gaskinetisch berechneten Isotopieeffekten

Zur genaueren Berechnung der Ionenwanderungsgeschwindigkeit nimmt LINDEMANN² an, daß nach einem Stoß der im elektrischen Feld wandernden Ionen der Masse m mit einem Mediumsmolekül der Masse M alle Bewegungsrichtungen bezüglich des Schwerpunktes der stoßenden Teilchen gleichberechtigt seien und daß im Stoß dem Ion der Bruchteil $m/(m+M)$ seiner Geschwindigkeit verlorengelange. Der Verlust soll durch die Beschleunigung im elektrischen Feld zwischen zwei Stößen ausgeglichen werden, so daß sich eine konstante Wanderungsgeschwindigkeit einstellt. Durch die Einführung der mittleren Relativgeschwindigkeit zwischen Ion und Mediumsmolekül findet LINDEMANN für Ionen der Masse m und Ladung ne im Einheitsfeld die Wanderungsgeschwindigkeit

$$w = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{ne}{\sqrt{kT}} \cdot \frac{L}{\sqrt{m}} \cdot \frac{2m+M}{m+3M}, \quad \text{falls } m < M, \quad (9)$$

¹⁹ Das Auftreten zweier Formeln (9) und (10) ist bedingt durch folgende sich aus der kinetischen Theorie der Gase ergebende Fallunterscheidung für die Relativgeschwindigkeit V_{rel} der mit den Geschwindigkeiten V und v stoßenden Teilchen:

$$V_{\text{rel}} = \frac{3v^2 + V^2}{3v} \quad \text{für } v > V,$$

$$V_{\text{rel}} = \frac{3V^2 + v^2}{3V} \quad \text{für } v < V$$

(E. H. KENNARD, Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York 1938, S. 106).

und

$$w = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot \frac{ne}{\sqrt{kT}} \cdot \frac{L}{\sqrt{M}} \cdot \frac{2m+M}{3m+M}, \quad \text{falls } m > M \text{ (s. Anm. } ^{19}\text{)}. \quad (10)$$

L ist die freie Weglänge der Ionen. In sie ist die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit w vom Ionenradius impliziert. Eine Abhängigkeit der freien Weglänge von der Ionenmasse ist in diesen Formeln nicht berücksichtigt.

Gl. (9) für Ionen, die einschließlich Solvathülle wesentlich leichter als die Teilchen des Lösungsmittels sind, führt auf eine Beziehung, die etwa der Gl. (1) entspricht, während die wohl in den meisten Fällen auf hydratisierte Ionen anzuwendende Gl. (10) einen weit geringeren Isotopieeffekt als Gl. (1) erwarten läßt.

Sehr eingehende theoretische Überlegungen zur Frage der Anwendbarkeit gaskinetischer oder hydrodynamischer Vorstellungen auf die Wanderung von Ladungsträgern in gasförmigen und in flüssigen Medien hatte schon vor LINDEMANN LENARD³⁻⁶ angestellt. Wir fassen ihr Ergebnis wie folgt zusammen:

In einer einfachen Betrachtung³, der die vorstehend referierte etwa entspricht, findet LENARD unter Einführung der mittleren freien Weglänge L_t und der mittleren thermischen Geschwindigkeit w_t der Ladungsträger bei Annahme vollelastischer Stöße für die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit w von den Massen m und M der Ladungsträger und Mediumsmoleküle die Gleichung

$$w = \frac{L_t}{w_t} \cdot \frac{ef}{2m} \cdot \frac{1+\mu}{1-\mu} = \frac{eF}{D s^2 \pi W} \cdot \frac{1+\mu}{2\sqrt{\mu}}; \quad (11)$$

$\mu = m/(m+M)$,

W = mittlere thermische Geschwindigkeit der Mediumsmoleküle,

e = Ladung des Ladungsträgers,

F = elektrische Feldstärke,

s = Radiensumme von Träger und Mediumsmolekül $= r + R$,

D = Dichte des Mediums.

Formel (11) berücksichtigt im Gegensatz zu (9) und (10) die Abhängigkeit der freien Weglänge von den Massen m und M . Sie gibt explizit an, wie w von den Teilchenradien abhängt.

Wie man Gl. (11) entnimmt, ist für Ladungsträgermassen $m > M$ w wenig von m abhängig. Der Faktor $(1+\mu)/2\sqrt{\mu}$ ändert sich von 1,06 auf 1,00, wenn μ von $1/2$ ($m=M$) auf 1 ($m \gg M$) geht. Die Wanderungsgeschwindigkeit wird in diesem Falle im wesentlichen vom Trägerradius bestimmt.

In verfeinerten Betrachtungen^{4, 5} wird dann die statistische Verteilung der thermischen Geschwindigkeit und der freien Weglänge mitberücksichtigt mit dem Ergebnis, daß zu dem Ausdruck Gl. (11) rechts ein von μ abhängiger „Verteilungsfaktor Ω_μ “ hinzutritt. Die Formel wird weiter modifiziert durch Berücksichtigung der Bewegung der Mediumsmoleküle, wodurch als weiterer Faktor noch $3/(3 + \mu)$ hinzukommt und Gl. (11) schließlich in

$$w = \frac{eF}{D\pi s^2 W} \cdot \frac{3}{3 + \mu} \cdot \frac{1 + \mu}{2\sqrt{\mu}} \Omega_\mu \quad (12)$$

übergeht. Der Verteilungsfaktor Ω_μ und die Abhängigkeit der Wanderungsgeschwindigkeit w von μ wurden von LENARD für $0 \leq \mu \leq 1$ berechnet⁵. Er findet für die uns interessierenden Fälle $m \cong M$ und $m > M$ Ω_μ -Werte, die nur wenig von 1 abweichen. Ω_μ wird daher im folgenden stets gleich 1 gesetzt.

Die zunächst für Gase abgeleitete Formel (12) wird nach LENARD⁶ auch für flüssige Medien gültig, wenn man dem Raumbedarf der Lösungsmittelmolekeln noch durch einen die VAN DER WAALSSche Konstante b und das Molvolumen V des Lösungsmittels enthaltenden zusätzlichen Faktor $\psi = (V - b)/V$ Rechnung trägt. LENARD vergleicht die für verschiedene Ladungsträger in wäßriger Lösung nach der korrigierten gaskinetischen Formel (12) berechneten Geschwindigkeiten w_g mit den nach der hydrodynamischen STOKES-CUNNINGHAMschen Formel

$$w_h = \frac{K}{6\pi\eta r} \left(1 + C \frac{L}{r}\right) \text{ mit } C = 1,4 \quad (13)$$

berechneten Werten w_h (K = treibende Kraft, η = Zähigkeit, L = mittlere freie Weglänge der Lösungsmittelmoleküle) und gelangt so zu einer Abschätzung der Gültigkeitsbereiche der gaskinetischen und der hydrodynamischen Betrachtungsweise. Das Ergebnis ist in Tab. 6 wiedergegeben. In der 4. und 5. Spalte findet man die w_g/K - und w_h/K -Werte (Geschwindigkeit pro Krafteinheit) für verschiedene, in Spalte 2 in Å-Einheiten und in Spalte 3 in Einheiten des gegenseitigen Abstandes λ der Mediumsmoleküle (gemessen von Mittelpunkt zu Mittelpunkt) angegebene Trägerradien r . Die den r -Werten zugeordneten μ -Werte wurden so gewählt, daß sie zu in der Natur häufig vorkommenden Ionen passen. Die letzte Spalte der Tabelle gibt in etwa zutreffende Beispiele an.

Man erkennt aus Tab. 6, daß der Übergang von den bei kleinen Radien gültigen gaskinetischen Geschwindigkeiten zu den bei großen Radien gültigen hydrodynamischen Geschwindigkeiten etwa im Bereich

$$\lambda < r < 3\lambda$$

stattfindet.

Auf nicht zu große Ionen sollte hiernach die gaskinetische Betrachtungsweise anwendbar sein, auch dann noch, wenn diese Ionen stark hydratisiert sind.

Ausgehend von dieser Feststellung haben wir geprüft, ob und inwieweit die bei Ionenwanderungsversuchen an wäßrig gelösten Isotopengemischen bisher beobachteten Einzeltrennfaktoren q , die hier im Sinne von Gl. (8) mit $\varepsilon = w_L/w_S$ identifiziert werden, sich mit den gaskinetischen Gln. (1), (9), (10) und (12) berechnen lassen. Dabei haben wir, was gewiß

Trägerradius r		$\mu = \frac{m}{m + M}^*$	w_g/K w_h/K in $10^8 \text{ cm s}^{-1} \text{ dyn}^{-1}$		Ladungsträger (Beispiele)
in 10^{-8} cm	in λ^*				
0	—	0,00002	$5,8 \cdot 10^4$	—	Elektron in flüss. N ₂ oder A H ₃ O ⁺ H ₃ O ⁺ · H ₂ O OH ⁻ · 2 H ₂ O K ⁺ · 6 H ₂ O Na ⁺ · 7 H ₂ O
0.5	0.1	0.35	34	20	
1	0.2	0.5	14	7.7	
2	0.4	0.6	7.2	3.2	
3	0.6	0.8	3.8	2.0	
4	0.8	0.9	2.4	1.5	große mehratomige Ionen
5	1	0.95	1.7	1.2	
6	1.2	1	1.2	0.95	
10	2	1	0.57	0.55	
15	3	1	0.29	0.36	
20	4	1	0.17	0.27	ultramikroskop. Teilchen
50	10	1	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	
100	20	1	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-2}$	
500	100	1	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	
5000	1000	1	$3,5 \cdot 10^{-6}$	$1,06 \cdot 10^{-3}$	mikroskop. Teilchen

* λ = Abstand der Lösungsmittelmolekeln, gemessen von Mittelpunkt zu Mittelpunkt, für Wasser zu $5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ angenommen bei $R = 2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$; $M = 18$.

Tab. 6.

Isotopenpaar	Hydrat- wasser	m_L	$\varepsilon - 1$ beobachtet	$\varepsilon - 1 = w_L/w_s - 1$, berechnet nach			
				Gl. (1) $\left(\sqrt{\frac{m_L}{m_s}} - 1\right)$	Gl. (9) ($m < M$)	Gl. (10) ($m > M$)	Gl. (12) (LENARD)
$^1\text{H}/^2\text{H}$ MARTIN u. a. ²¹	0 1	1 19	0,45...0,7 ²⁷	0,414 0,026	0,378 0,0108	(0,014) (0,0051)	0,389 0,0147
$^6\text{Li}/^7\text{Li}$ BONNIN u. a. ²²	6 w 3 2	114 60 42	0,0038	0,0045 0,0084 0,0119	(0,0010) 0,0015 0,0026	0,0005 0,0014 (0,0022)	0,0009 0,0026 0,0047
$^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$ BONNIN u. a. ²³	4 w 2 1	94 58 40	0,003 (1 °C) 0,008 (49 °C) 0,008 (49 °C)	0,0106 0,017 0,0250	(0,0017)* 0,0029+ 0,0050+	0,0016* 0,0026+ (0,0044)+	0,0029* 0,0046+ 0,0089+
$^{24}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ MARTIN u. a. ¹³	11 w 8	222 168	0,0009	0,0082 0,0060	(0,0050) (0,0016)	0,0003 0,0005	0,0005 0,0009
$^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ MADORSKY u. a. ²⁴	3 w	89	0,0021	0,0112	(0,0011)	0,0015	0,0027
$^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$ BREWER u. a. ²⁵	2,5 w 2	84 75	0,0039	0,0118 0,0133	(0,0017) (0,0022)	0,0017 0,0020	0,0029 0,0036
$^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ MADORSKY u. a. ²⁶	12 w	279	0,00024	0,0036	(0,0015)	0,0002	0,0003
$^{235}\text{UO}_2/^{238}\text{UO}_2$	10	447	**	0,0034	(0,00020)	0,00014	0,0002

* Berechnet mit $M=78$ ²⁰; + Berechnet mit $M=51$ ²⁰. ** Experimentell gefundene Werte bewegen sich in der Größenordnung der nach Gl. (10) u. (12) berechneten, A. K. BREWER, freundl. priv. Mitteilung.

Tab. 7.

berechtigt ist, die Radien der leichten und schweren isotonen Ionen jeweils gleichgesetzt, was bewirkt, daß bei der Quotientenbildung zwecks Berechnung des Trennfaktors $\varepsilon = w_L/w_s$ die in den Gln. (9) bis (12) vorkommenden radiusabhängigen Größen L und s sich herausheben. Nicht berücksichtigt ist auch der Isotopieeffekt im Faktor Ω_μ in Gl. (12). Als Molekulargewicht M des Lösungsmittels benutzen wir das von EUCKEN ²⁰ angegebene mittlere Molekulargewicht der Wasserassoziate bei 25 °C, $M=62$.

Das Ergebnis unserer vergleichenden Untersuchung ist in Tab. 7 zusammengestellt.

In der 1. Spalte sind die Isotopenpaare verzeichnet, für welche die jeweils zitierten Autoren die bei Ionenwanderungsversuchen in der Spalte 4 verzeich-

neten Einzeltrenneffekte $\varepsilon - 1$ gefunden haben. Zu dem bei den Wasserstoffisotopen angegebenen ($\varepsilon - 1$)-Wert 0,45...0,7 ist allerdings zu bemerken, daß dieser nicht direkt beobachtet, sondern durch Ausscheidung eines hier nicht zu vernachlässigenden Austauscheffekts aus dem beobachteten Einzeltrenneffekt gewonnen ist ²⁷. In der 2. Spalte sind die bei der Berechnung der in den vier letzten Spalten stehenden ($\varepsilon - 1$)-Werte jeweils angenommenen Hydratationszahlen und in der 3. Spalte die entsprechenden Molmassen der hydratisierten Ionen für das leichtere Isotop (m_L) angegeben. Der Vermerk w hinter einer Hydratationszahl in Spalte 2 bedeutet, daß diese Zahl die nach ULICH ²⁸ wahrscheinlichste Hydratationszahl ist.

²⁰ A. EUCKEN, Z. Elektrochem. **52**, 9 [1948].

²¹ H. MARTIN u. E. RUHTZ, Z. Elektrochem. **54**, 560 [1950].

²² A. BONNIN u. M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1112 [1956], zitiert nach M. CHEMLA in M. LEDERER, Chromatogr. Rev. **1**, 256 [1959].

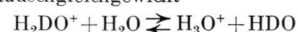
²³ A. BONNIN, M. CHEMLA u. P. SUE, C. R. Acad. Sci., Paris **241**, 40 [1955], zitiert nach M. CHEMLA in M. LEDERER, Chromatogr. Rev. **1**, 255 [1959].

²⁴ S. L. MADORSKY u. S. STRAUS, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 185 [1947].

²⁵ A. K. BREWER, S. L. MADORSKY, J. K. TAYLOR, V. H. DIBELER, P. BRADT, O. L. PARHAM, R. J. BRITTEN u. J. G. REID, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 137 [1947].

²⁶ S. L. MADORSKY u. S. STRAUS, J. Res. Nat. Bur. Stand. **41**, 41 [1948].

²⁷ Die Autoren ²¹ haben einen Einzeltrennfaktor $q=2,2 \pm 0,1$ beobachtet; sie zerlegen diesen Faktor gemäß $q=\varepsilon \varphi$ in einen Geschwindigkeitsanteil ε und einen Konzentrationsanteil φ , wobei der letztere im wesentlichen von dem chemischen Austauschgleichgewicht



herrührt und den Wert 1,3 bis 1,5 hat; daraus ergibt sich $\varepsilon=q/\varphi=1,45 \dots 1,7$.

²⁸ H. ULICH, Hand- und Jahrbuch der Chem. Phys., Leipzig 1933, Bd. **6**, II, S. 187.

Vergleicht man an Hand der Tab. 7 die beobachteten Trenneffekte mit den nach den Gln. (1), (9), (10) und (12) berechneten $(\varepsilon - 1)$ -Werten, so sieht man zunächst, daß außer im Falle des Wasserstoffs und vielleicht noch des Lithiums die beobachteten Einzeltrenneffekte erwartungsgemäß weit hinter den nach der LINDEMANNschen Gl. (1) berechneten zurückbleiben. Im allgemeinen gut mit der Erfahrung verträglich sind demgegenüber die Zahlenwerte, die nach der für den jeweils vorliegenden Fall $m < M$ oder $m > M$ — gültigen LINDEMANNschen Gln. (9) bz. (10) berechnet sind. Der für den nicht zutreffenden Fall berechnete Wert ist jeweils in () gesetzt; wo $m \approx M$ ist, sind beide Werte nicht eingeklammert. Man gewinnt den Eindruck, daß gerade dann, wenn m mit dem mittleren Molekulargewicht M der Wasserassoziate vergleichbar ist, die Übereinstimmung der berechneten mit den beobachteten $(\varepsilon - 1)$ -Werten weniger gut ist. Die beste Übereinstimmung wird offenbar durch Anwendung der LENARDSchen Gl. (12) erzielt, und zwar unabhängig vom Verhältnis m/M . Die auf der Basis von Gl. (12) berechneten $(\varepsilon - 1)$ -Werte lassen sich mit den experimentell bestimmten durch geringfügiges Variieren der Hydratationszahlen unschwer zur Deckung bringen, ohne daß es dazu notwendig wäre, unwahrscheinlich hohe oder niedrige Hydratwasserzahlen anzunehmen.

Im einzelnen sei zu Tab. 7 noch folgendes bemerkt. Der ε -Wert von ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ (s. ²²) ist durch Papier-Elektrophorese in einer 10-proz. Ammoniumnitratlösung bestimmt; möglicherweise lag die Temperatur des Papiers wesentlich über der der Kühlung dienenden CCl_4 -Bades. Das könnte eine Erklärung dafür sein, warum bei ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ zur Erzielung der Übereinstimmung eine verhältnismäßig niedrige Hydratationszahl gewählt werden muß. Analoges könnte für den ähnlich bestimmten ${}^{22}\text{Na}/{}^{24}\text{Na}$ -Wert ²³ gelten. Trotzdem ist es bemerkenswert, daß die von BONNIN und CHEMLA ²³ beobachtete Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors auf der Grundlage von Gl. (12) und der EUCKENSchen Wasserassoziate zwanglos aus der Änderung der Ionenhydratation erklärt werden kann. Bei ${}^{24}\text{Mg}/{}^{26}\text{Mg}$ ¹³ ist es nicht ausgeschlossen, daß der wahre $(\varepsilon - 1)$ -Wert doppelt so groß wie der angegebene ist; Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie könnte trotzdem hergestellt werden, und zwar dadurch, daß eine Hydratationszahl < 8 angenommen wird, was angesichts dessen, daß hier die Konzentration der Versuchslösung sehr hoch war (4,65 n-MgBr₂), nicht unplausibel wäre. Bei dem Mg- und bei dem Li-Trennversuch können jedoch auch chemische Austauschereffekte mitgewirkt haben, die den Vergleich mit der Rechnung stören könnten.

Die im ganzen in Tab. 7 zum Ausdruck kommende hohe Leistungsfähigkeit des LENARDSchen gaskinetischen Ausdrucks

$$w = \frac{e F}{D \pi s^2 W} \cdot \frac{3}{3 + \mu} \cdot \frac{1 + \mu}{2 \sqrt{\mu}} \Omega_{\mu} \quad (12)$$

erstreckt sich zunächst nur auf die Berechnung relativer Ionenbeweglichkeiten

$$\frac{w_i}{w_j} = \left(\frac{s_j}{s_i} \right)^2 \cdot \frac{3 + \mu_j}{3 + \mu_i} \cdot \frac{1 + \mu_i}{1 + \mu_j} \cdot \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu_i}} \cdot \frac{\Omega_{\mu i}}{\Omega_{\mu j}} \quad (14)$$

in dem für Isotope gültigen Sonderfall $s_i = s_j$,

$$\frac{w_i}{w_j} = \frac{3 + \mu_j}{3 + \mu_i} \cdot \frac{1 + \mu_i}{1 + \mu_j} \cdot \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu_i}} \cdot \frac{\Omega_{\mu i}}{\Omega_{\mu j}} \quad (15)$$

Die Prüfung der Gl. (14) auf Allgemeingültigkeit und der Gl. (12) auf Eignung zur Berechnung absoluter Ionenbeweglichkeiten würde die genaue Kenntnis der Radiensummen $s = r + R$ von Ion und Lösungsmittelmolekel voraussetzen.

Bemerkenswert ist, daß die nur noch die Massen, aber nicht mehr die Radien der Ionen enthaltende Gl. (15) grundsätzlich eine neue, von bekannten Methoden unabhängige Möglichkeit darstellt, Solvatationszahlen von Ionen zu bestimmen. Sie würde darin bestehen, aus dem an zwei isotopen Ionen i und j der betreffenden Ionenart gemessenen Trennfaktor $\varepsilon_{ij} = w_i/w_j$ den Massenbruch $\mu_i = m_i/(m_i + M)$ und daraus die Masse m_i selbst des solvatisierten Ions i zu berechnen; man braucht dann nur noch von m_i die Masse des nackten Ions abzuziehen, um die Masse der Solvathülle und damit die Anzahl der Solvatmolekeln zu erhalten.

Von einer weiteren Anwendungsmöglichkeit der Gln. (14) und (15) werden wir im folgenden kurz Gebrauch machen.

III. Gaskinetische Berechnung der Radiendifferenzen solvatisierter Ionen

Geht man davon aus, daß mit der Bestätigung der Gültigkeit des Ausdrucks (15) für das Beweglichkeitsverhältnis isotoper Ionen in Lösung auch die Gültigkeit des allgemeinen, für beliebige Ionenpaare abgeleiteten Ausdrucks (14) gegeben sei, dann ist es auf der Grundlage dieser Gleichungen grundsätzlich möglich, aus gemessenen w_i/w_j -Werten Radien solvatisierter Ionen, genauer Radiendifferenzen, gaskinetisch zu berechnen.

Wir machen, um das Verfahren kurz zu erläutern, von dieser Möglichkeit hier Gebrauch, indem wir für die hydratisierten Y-, Dy- und Tb-Ionen aus den gemessenen, in Tab. 5 notierten Einzeltrennfaktoren

ε_{ij} Radiendifferenzen Δ_{ij} näherungsweise wie folgt berechnen.

Wir teilen zu diesem Zweck Gl. (14) rechts auf in zwei Teiltrennfaktoren ε^r und ε^m , deren einer nur vom Radius und deren anderer nur von der Masse abhängig ist, indem wir schreiben (mit $\Omega_{\mu i} = \Omega_{\mu j} = 1$)

$$\varepsilon_{ij} = w_i/w_j = \varepsilon_{ij}^r \cdot \varepsilon_{ij}^m \quad (16)$$

$$\text{mit} \quad \varepsilon_{ij}^r = (s_j/s_i)^2 \quad (16a)$$

$$\varepsilon_{ij}^m = \frac{3+\mu_j}{3+\mu_i} \cdot \frac{1+\mu_i}{1+\mu_j} \cdot \sqrt{\frac{\mu_j}{\mu_i}} \quad (16b)$$

Schreibt man $s_i = r_i + R$ und $s_i - s_j = r_i - r_j = \Delta_{ij}$, wo r_i der Radius des solvatisierten Ions i und R der Radius der Solvenspartikel ist, so erhält man daraus weiter

$$\varepsilon_{ij} = \left(\frac{s_j}{s_i}\right)^2 = \left(\frac{s_i - \Delta_{ij}}{s_i}\right)^2 \simeq 1 - \frac{2\Delta_{ij}}{s_i}$$

oder

$$\Delta_{ij} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ij}^m}\right) \frac{s_i}{2} = \left(1 - \frac{\varepsilon_{ij}}{\varepsilon_{ij}^m}\right) \frac{R+r_i}{2} \quad (17)$$

Mittels der Beziehung (17) läßt sich, wenn R bekannt ist, der Radius $r_j = r_i - \Delta_{ij}$ einer Ionensorte j aus dem einer anderen, chemisch verschiedenen Ionensorte i , dem Trennfaktor ε_{ij} und dem Teiltrennfaktor ε_{ij}^m genau berechnen. Dabei ist ε_{ij} direkt meßbar; ε_{ij}^m läßt sich nach Gl. (16 b) nur berechnen, wenn die Massenbrüche μ_i und μ_j bekannt sind, was wegen der verschiedenen Solvation der Ionen i und j im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Nun sind aber die Solvatationszahlen, wie am Ende des vorigen Kapitels bemerkt ist, durch Messung des Isotopieeffekts der Ionenwanderung zugänglich. Führt man solche Messungen sowohl für die Ionen i wie für die Ionen j durch, so kann man auf der Grundlage der Beziehung (15) zu den Solvatationszahlen der Ionen i und j und damit sofort auch zu deren Massen und μ -Werten gelangen. Geht man mit letzteren in Gl. (16 b) ein, so erhält man den gesuchten ε_{ij}^m -Wert.

Da uns für die Y-, Dy- und Tb-Ionen Werte der Isotopieeffekte nicht vorliegen, müssen wir uns hier mit einer Näherungsrechnung begnügen, die sich allerdings dadurch rechtfertigt, daß die drei Ionen, ob nackt oder hydratisiert, sich im Radius, also auch in der Hydratationszahl nur sehr wenig unterscheiden, und dadurch, daß andererseits kleine zusätzliche durch Hydratationsunterschiede bedingte Massendifferenzen wegen des allgemein geringen Einflusses der Massendifferenzen auf ε_{ij} nicht ins Gewicht fallen werden. So haben wir für die Berechnung der ε_{ij}^m -Werte nach Gl. (16 b) einfach mit gleich stark

hydratisierten Ionen gerechnet. Rechnet man, was für 3-wertige Ionen etwa angemessen erscheint, mit 10 H₂O, so ergeben sich mit $M=62$ für die drei Erdenpaare Y/Dy, Y/Tb und Dy/Tb die in Tab. 5, letzte Spalte, angegebenen ε_{ij}^m -Werte. Unter Benutzung dieser ε_{ij}^m -Werte und der in derselben Tabelle verzeichneten experimentell bestimmten ε_{ij} -Werte findet man nach Gl. (17) für die auf die Radiensumme $s_i = R + r_i$ bezogene Radiendifferenz Δ_{ij}/s_i Zahlenwerte, die zusammen mit solchen, die man für Δ_{ij} selbst mit dem für alle Ionen gleich angenommenen Schätzwert $R = r_i = 2 \cdot 10^{-8}$ cm erhält, in Tab. 8 verzeichnet sind. Hiernach wäre also der Ra-

Ionenpaar i/j	Δ_{ij}/s_i	$\Delta_{ij} = r_i - r_j$ (Å)
Y ³⁺ · 10 H ₂ O/Dy ³⁺ · 10 H ₂ O	0,018	0,036
Y ³⁺ · 10 H ₂ O/Tb ³⁺ · 10 H ₂ O	0,021	0,042
Dy ³⁺ · 10 H ₂ O/Tb ³⁺ · 10 H ₂ O	0,004	0,008

Tab. 8.

dius des hydratisierten Ions bei Y 0,036 Å größer als bei Dy und bei Dy 0,008 Å größer als bei Tb. Der Befund ist nochmals übersichtlich in Tab. 9 zusammengestellt, in deren letzter Spalte auch noch angegeben ist, um wieviel nach dieser Abschätzung die Dicke der Hydrathülle in der Reihe Tb, Dy, Y von Ion zu Ion zunimmt.

Ion	nicht hydratisiert		hydratisiert (ca. 10 H ₂ O)	
	r (Å)	Δ^n (Å)	Δ^h (Å)	$\Delta^h - \Delta^n$ (Å)
Tb ³⁺	1,08	— 0,01	+ 0,008	+ 0,018
Dy ³⁺	1,07	— 0,01	+ 0,036	+ 0,046
Y ³⁺	1,06	— 0,01		

Tab. 9.

Das Ergebnis vorstehender Rechnung widerspricht, wie man sich leicht überzeugt, nicht der Forderung der hydrodynamischen Theorie der Ionenwanderung, derzufolge in der nach abfallender Ionenbeweglichkeit geordneten Reihe Tb, Dy, Y die Radien der wandernden Ionen ansteigen müssen. Die auf gaskinetischer Grundlage durchgeführte Rechnung selbst aber erklärt erst, warum sie das im Ergebnis nicht tut: Der Grund, warum der starke Sprung in der Ionenmasse beim Übergang von Dy zu Y die Reihenfolge Tb, Dy, Y nicht umstößt, ist allein darin zu suchen, daß die Ionenbeweglichkeit sehr viel stärker auf eine Radienänderung als auf eine Massenänderung reagiert, und zwar, wie in dieser Arbeit auch quantitativ gezeigt wird, ganz im Sinne der bisher wenig beachteten gaskinetischen Gl. (12) von LENARD.