

in two groups, one indicating a Q above 13 kcal mol⁻¹, the other $Q \approx 12$ kcal mol⁻¹. To try to clear up these differences we are measuring the self diffusion in lithium, using similar techniques as described above and analyzing with a mass spectrometer.

	D_0 (cm ² sec ⁻¹)	Q (kcal mol ⁻¹)	δQ
Li in Na	1.8 ± 0.8	11.70 ± 0.20	+1.61
Na in Li	0.41 ± 0.09	12.61 ± 0.15	-0.86 to +0.73

Table 3. Comparison of present results with Li impurity diffusion in Na.

Bemerkung zur Arbeit „Über die Kinetik der Wasserstoffpermeation durch Nickel“

WALTER EICHENAUER

Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt,
Lehrstuhl für Physikalische Chemie

(Z. Naturforschg. **22 a**, 2115–2116 [1967]; eingeg. am 15. November 1967)

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit von FISCHER¹ wird über die Messung des Durchtritts von Wasserstoff durch Nickelfolien unterschiedlicher Dicke zwischen 423 und 1000 °K berichtet. Für die Permeationsgeschwindigkeit (Mol H₂·cm⁻¹·s⁻¹) unter den vom Autor gewählten Versuchsbedingungen (Wasserstoffdruck an der Eintrittsseite $p = 760$ Torr und $p \approx 0$ an der Austrittsseite) wird folgende Beziehung gefunden

$$P = 7,22 \cdot 10^{-7} \cdot d \cdot \exp(-52\,400 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} / RT), \quad (1)$$

mit der universellen Gaskonstanten $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} \text{ Grad}^{-1}$.

Unter Verwendung älterer Literaturangaben über die Löslichkeit von Wasserstoff in Nickel^{2,3} berechnet FISCHER in seiner Arbeit mit Hilfe der Beziehung

$$P = D c / d \quad (2)$$

an Hand seiner gemessenen Permeationsdaten die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in Nickel. In Gl. (2) bedeuten D den Diffusionskoeffizienten (cm²·s⁻¹), c die Konzentration des im Metall gelösten Wasserstoffs (Mol·cm⁻³) bei einem Gleichgewichtsdruck von 760 Torr und d die Dicke der Membran (cm). Bei einem Vergleich der auf solche Weise erhaltenen Diffusionskoeffizienten mit bereits bekannten Daten wird u. a. Bezug genommen auf Meßwerte der Diffusion, die von mir früher veröffentlicht worden waren⁴ und die, wie sich später herausstellte, wegen Verunreinigungen des Nickels ungenau waren. Es ist deshalb einzusehen, daß erhebliche Unterschiede zwischen diesen Werten und den von FISCHER errechneten Daten (siehe Abb. 4 der zur Diskussion stehenden Arbeit) bestehen.

¹ W. FISCHER, Z. Naturforschg. **22 a**, 1581 [1967].

² A. SIEVERTS u. J. HAGENACKER, Ber. D. Chem. Ges. **42**, 338 [1909].

³ N. A. ARMBRUSTER, J. Am. Chem. Soc. **65**, 1043 [1943].

It should be noted that the average of the four values of Q (self) is 12.64 kcal mol⁻¹ and this gives δQ equal to zero within experimental error. It is unfortunate that the discrepancies in these measurements make it difficult to make any real comparison with LeCLAIRE's theory at the present time.

This research has been supported by the Swedish Council for Applied Research. We wish to acknowledge discussions with Dr. N. L. PETERSON and Docent A. LODDING and also the assistance of ing. H. OLSSON at various stages of the experimental work.

Wir haben etwas später ausführliche Untersuchungen über die Diffusion und die Löslichkeit von Wasserstoff und Deuterium in einem Nickel-Einkristall^{5,6} hoher Reinheit zwischen 633 und 933 °K ausgeführt. Die dabei angewandte Methode beruht auf der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Entgasung von Metallkörpern geeigneter Gestalt (Kugel, Zylinder), für die die Diffusionsgleichung bequem zu lösen ist. Da dieses Verfahren gleichzeitig Diffusions- und Löslichkeitskoeffizient liefert, lassen die von uns veröffentlichten Daten unmittelbar und ohne Hinzunahme der Löslichkeitswerte Dritter einen Vergleich mit den von FISCHER ausgeführten Permeationsmessungen zu.

Rechnet man die von uns gefundenen Temperaturfunktionen in die von FISCHER benutzten Energieeinheiten um, so erhält man

a) für den Diffusionskoeffizienten

$$D = 6,73 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-39\,630 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} / RT) \quad (3)$$

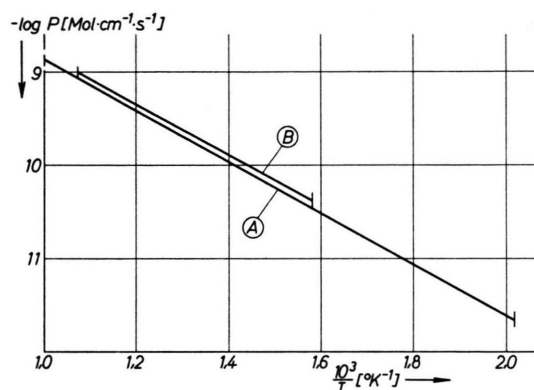


Abb. 1. Dekadischer Logarithmus der Permeationsgeschwindigkeit von Wasserstoff durch Nickel in Abhängigkeit von der reziproken absoluten Temperatur. A Messungen von FISCHER. B Berechnet aus den Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten von EICHENAUER, LÖSER und WITTE. Die senkrechten Striche begrenzen den jeweiligen Meßbereich.

⁴ W. EICHENAUER, Mém. Sci. Rev. Met. **57**, 943 [1960].

⁵ W. LÖSER, Diss., Darmstadt 1963.

⁶ W. EICHENAUER, W. LÖSER u. H. WITTE, Z. Metallkunde **56**, 287 [1965].



und nach Division mit dem Atomvolumen des Nickels bei einer mittleren Versuchstemperatur von 530 °C ($V_0 = 6,72 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$)

b) für die Konzentration des Wasserstoffs in Nickel im Gleichgewicht mit einem Wasserstoffdruck von 760 Torr in der Gasphase

$$c = 1,15 \cdot 10^{-4} \cdot \exp(-12\,100 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} / RT). \quad (4)$$

Aus (3) und (4) folgt unter Benutzung der Beziehung (2) aus unseren Meßdaten für die Permeationsgeschwindigkeit

$$P = 7,74 \cdot 10^{-7} / d \cdot \exp(-51\,730 \text{ J} \cdot \text{Mol}^{-1} / RT). \quad (5)$$

Abb. 1 zeigt die gute Übereinstimmung zwischen dem von FISCHER gemessenen und dem mit unseren Meßwer-

ten der Diffusion und der Löslichkeit berechneten Temperaturverlauf der Permeation. Die Übereinstimmung ist um so bemerkenswerter, als es sich hierbei um unabhängig voneinander ausgeführte Messungen handelt, bei denen verschiedene Methoden angewandt wurden. Zudem wurden die beiden Meßreihen mit Proben recht unterschiedlicher Gestalt (einerseits Folien mit einer Stärke zwischen 6,7 μ und 1,83 mm, andererseits ein Zylinder von 1,25 cm Durchmesser und 8,5 cm Länge) ausgeführt. Die Tatsache, daß trotz dieses Unterschiedes gute Übereinstimmung erzielt wurde, deutet darauf hin, daß Grenzflächenreaktionen in dem untersuchten Temperaturgebiet im Vergleich zur Diffusion sehr schnell verlaufen.

Große Isotopie-Effekte des Kohlenstoffs bei der elektrolytischen Zersetzung organischer Ionen

W. THIEMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Sektor Kernchemie

(Z. Naturforschg. **22 a**, 2116—2117 [1967]; eingeg. am 6. Oktober 1967)

Angeregt durch Beobachtungen bei Versuchen zur Anreicherung der Kohlenstoff-Isotope durch Ionenwanderung¹ untersuchten wir die Frage, ob und in welchem Ausmaß Isotopie-Effekte bei der anodischen Oxidation von Kohlenstoff-Molekülonen in wäßriger Lösung auftreten.

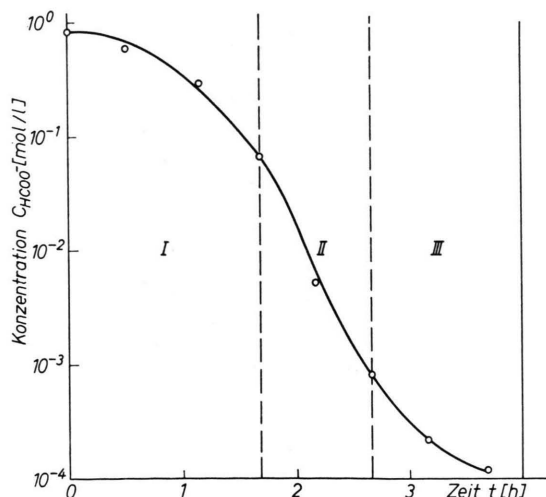


Abb. 1. Die Restkonzentration an Formiat CH_3COO^- in der wässrigen Phase als Funktion der Elektrolysedauer in einem typischen Zersetzungsversuch.

Der experimentelle Aufbau war einfach: 2 Platinbleche von 1 cm^2 Fläche tauchten in eine gerührte wäßrige Lösung der Ionen. An diese Bleche wurde eine variable Gleichspannung zwischen 10 und 200 Volt angelegt. Je nach der Leitfähigkeit des Elektrolyten resultierten Stromdichten zwischen 0,5 und 15 Amp/cm^2 . Reaktionstemperatur und Volumen der Lösung wurden durch Thermostatierung bzw. Rückkondensation des verdampften Wassers weitestgehend konstant gehalten.

Die eingetretene Isotopenverschiebung wurde ermittelt durch Analyse des Gehalts an C-14 im nicht umgesetzten Rest der Lösung als Funktion des Umsetzungsgrades. Die Konzentration der Ionen wurde durch acidometrische und oxidometrische Titration, der Gehalt an C-14 durch radiometrische Analyse im Proportional-

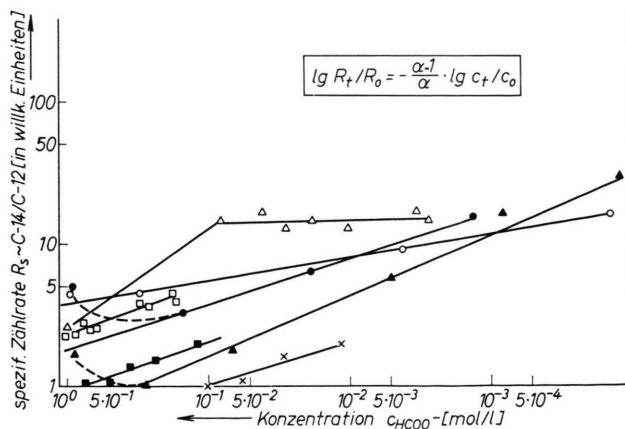


Abb. 2. Die Änderung der spezifischen C-14-Aktivität (Impulse pro Zeiteinheit pro Mol Substanz) im nicht umgesetzten NaOOCH als Funktion der Restkonzentration in doppelt-logarithmischer Darstellung. Die Versuchsparameter unterscheiden sich hinsichtlich der Stromdichte, der Temperatur und der Anfangskonzentration.

¹ W. THIEMANN u. K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **70**, 1170 [1966]; ausführlichere Veröffentlichung ibidem im Druck.