

Von allen Parametern ist der Größenparameter q am wenigsten von speziell gewählten Reduktionsbedingungen abhängig. Daher leuchtet ein, daß bei Mischungen energetisch ähnlicher, aber verschieden großer Moleküle, also mit überwiegendem Einfluß

des Parameters q die Theorie des Durchschnittspotentials unabhängig von einer komplizierteren Reduktionsgleichung (3) zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Anreicherung der schweren Kohlenstoff-Isotope durch Gegenstromelektrolyse

(IX. Mitt. über Gegenstromelektrolyse) *

W. THIEMANN **

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin

(Z. Naturforsch. 24 a, 830—835 [1969]; eingegangen am 14. Februar 1969)

The isotope effect of C-14 on the electromigration properties of formate, oxalate, and methylammonium ions has been investigated, using a counter-current electromigration column as described in previous papers. The isotope effect depends on the composition and concentration of the electrolyte and varies between 0.001 and 0.009. Obviously, it is a superposition of kinetic and equilibrium isotope effects. Some consequences on the mechanism of isotope effects of molecular ions are discussed.

Anreicherungen von Kohlenstoffisotopen wurden in zahlreichen Fällen durchgeführt, am erfolgreichsten im Clusius-Dickel-Thermodiffusions-Trennrohr mit Hilfe der Gase CO und CH₄ ¹⁻³. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß sie mit relativ geringem apparativem Aufwand hohe Anreicherungen zu erzielen gestattet, ihr Nachteil ist jedoch, daß infolge des gasförmigen Zustandes nur wenig Substanz im Trennrohr unterzubringen ist und demgemäß die Trennung größerer Mengen entweder eine entsprechend große Zahl von Trennröhrchen oder aber (bei Verwendung eines Endbehälters) viel Zeit erfordert. Schwächere Anreicherungen wurden auch durch chemischen Austausch sowie Destillation organischer Verbindungen erzielt ⁴.

Eine definierte Anreicherung der schweren Isotope aus einer größeren Kohlenstoffmenge kann im Zusammenhang mit Altersbestimmungen von Interesse sein. Zugleich interessierte uns das Verhalten isotop-substituierter Moleküle bei der elektrolytischen Wanderung in Lösungen, da aus ihm Hinweise auf das Zustandekommen des Isotopieeffektes bei der Ionenwanderung zu erwarten sind. Aus beiden Gründen versuchten wir Gemische isotoper Moleküle des Kohlenstoffs durch Gegenstromelektrolyse zu trennen.

1. Allgemeines zur Trennung isotoper Moleküle

Da es in wäßriger Lösung kein freies Ion des Kohlenstoffs gibt, ist man bei diesem Element stets auf die Trennung geeigneter Moleküle angewiesen. Wünschenswert wäre es, wenn in ihnen die Liganden des C-Atoms ihrerseits keine Isotopie zeigten, um die Skala der kombinierbaren, isotopen Moleküle möglichst klein zu halten. Diese Forderung läßt sich jedoch bereits bei den einfachsten, in Betracht kommenden Ionen, Cyanid und Formiat, nicht erfüllen. Glücklicherweise ist dieser Nachteil in diesem Falle nicht sehr groß, wie man bei näherer Betrachtung sogar des in dieser Beziehung noch ungünstigeren Formations erkennt, mit dem wir vorwiegend unsere Trennversuche ausführten.

Das Molekülion HCOO⁻ wird aus drei Elementen aufgebaut, die ihrerseits je drei natürliche Isotope besitzen: H (1, 2, 3), C (12, 13, 14), O (16, 17, 18). Die Gesamtzahl der daraus entstehenden, unterscheidbaren isotopen Moleküle ist 54. Setzt man für die Isotopenmassen als runde Werte ihre Massenzahlen ein, so reduziert sich diese Anzahl auf 9 Gruppen isotoper Moleküle, deren Massen von 45 bis 53 reichen.

Zunächst ist nicht bekannt, nach welcher Eigenschaft der Moleküle der gegenstrom-elektrolytische Trennprozeß sie sortiert. Würde er einfach nach Molekülmassen sortieren (ohne Rücksicht auf die Massenverteilung

* VIII. Mitt.: K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 627 [1967].

** Jetzige Adresse: Institut für Physikalische Chemie, Kernforschungsanlage Jülich. — Auszug aus der Dissertation von W. THIEMANN, Techn. Universität Berlin 1966.

¹ E. C. ANDERSON u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. 72, 931 [1947].

² K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Helv. Phys. Acta 23, 103 [1950].

³ A. E. DE VRIES u. A. HARING, Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy 2, 249 [1958].

⁴ Zusammenfassung von Trennverfahren zur Anreicherung von Kohlenstoff-Isotopen, in: R. RANC, Methodes de Separation des Isotopes du Carbone, Report CEA-Bib-47, 1964.



innerhalb des Moleküls), so würden am „schweren“ Ende der Trennsäule zunächst die „überschweren“ Moleküle $^3\text{H}^{14}\text{C}^{18}\text{O}_2^-$ usw. erscheinen, während das Ion $^1\text{H}^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2^-$ erst an siebenter, d. h. vorvorletzter Stelle erscheinen würde.

Der entscheidende Punkt ist jedoch, daß die 54 isotypen Formationen in sehr unterschiedlicher Menge gebildet werden. Sieht man von Isotopieeffekten bei der Bildung der Formiatmoleküle ab, so kann man die Verteilung der Isotope als statistisch (entsprechend ihrer Konzentration) auf die Moleküle ansehen, so daß sich der relative Anteil der einzelnen Sorten berechnen läßt. Tab. 1 zeigt die fünf häufigsten Molekülionen, ihre Massen und prozentualen Anteile.

| Molekül | Anteil | Masse |
|---|------------|-------|
| $^1\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^-$ | 98,402 15% | 45 |
| $^1\text{H}^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^-$ | 1,101 50% | 46 |
| $^1\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}^-$ | 0,402 25% | 47 |
| $^1\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{17}\text{O}^-$ | 0,073 10% | 46 |
| $^2\text{H}^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^-$ | 0,014 76% | 46 |

Tab. 1. Relativer Anteil der fünf häufigsten isotypen Formiat-
ionen und ihre Molekülmassen.

Sie stellen zusammen 99,99386% aller Formationen dar. Zugleich sind es „leichte“ Moleküle. Der Hauptteil der uns interessierenden Ionen ($^1\text{H}^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2^-$; Anteil $\leq 10^{-10}\%$) ist massengleich (47) mit dem schwersten dieser fünf ersten Ionen. Sortiert der Trennprozeß nach Ionenmassen, so würde demnach das C-14 zusammen mit einer O-18-haltigen Molekel anfallen, die ihrerseits rund 0,4% des Gesamtgemisches ausmacht. Gegenüber dieser Fraktion ist aber die Summe aller 49 übrigen (meist schwereren) isotypen Ionensorten zu vernachlässigen:

$$\frac{\text{Summe aller Formationen mit } M > 47}{\text{Summe aller Formationen mit } M = 47} \approx \frac{0,00614}{0,40225} = 1,53 \cdot 10^{-2}.$$

Zusammenfassend läßt sich also folgendes feststellen:

Die C-14-haltige Hauptfraktion ($^1\text{H}^{14}\text{C}^{16}\text{O}_2^-$) fällt mit einer gleich schweren, aber C-14-freien Molekel (Masse 47) zusammen, die ihrerseits etwa 0,4% des Gesamtgemisches ausmacht. Sortiert der Trennprozeß nach Molekülmassen, so läuft die C-14-Anreicherung im Formiatssystem praktisch auf die Trennung eines binären Gemisches mit den Massen 45 und 47 hinaus, bei der das Produkt (Masse 47) noch mit etwa 1,5% an nicht interessierenden (schwereren) Komponenten „verunreinigt“ ist. Das Zusammenfallen der C-14-haltigen Hauptfraktion mit einer C-14-freien Komponente ist nicht kritisch, da der Anteil dieser Komponente am Gesamtgemisch gering ist.

2. Gesichtspunkte bei der Wahl des Elektrolyt-systems

2.1. Isotopenaustausch

Eine ernste Störung des Trennprozesses kann durch einen unbeabsichtigten Isotopenaustausch des Kohlenstoffs zwischen den interessierenden Ionen und anderen C-haltigen Verbindungen entstehen, die im Labor leicht zugegen sind. Wir prüften mit Hilfe C-14-markierter Substanzen den Isotopenaustausch zwischen Formiat- und Carbonationen, Formiat- und Acetationen sowie Methylammoniumionen und Essigsäure und fanden, daß er zwischen diesen Ionen bei Temperaturen bis 80 °C vernachlässigbar klein ist.

2.2. Größe der Ionenbeweglichkeit

Um Störreaktionen der interessierenden C-Ionen an den Elektroden zu vermeiden, muß vor der entsprechenden Elektrode ein Schutzelektrolyt eingesetzt werden⁵. Im Falle von Anionen ist z. B. Sulfat dafür gut geeignet, bei Kationen etwa Kalium. In beiden Fällen muß die Beweglichkeit der zu trennenden C-Ionen merklich kleiner als die des gleichsinnig geladenen Schutzions sein, um eine vollständige Abschirmung der Elektrode während der Elektrolyse zu gewährleisten. Damit entfällt die Möglichkeit, sehr bewegliche (mehrfach geladene) C-Ionen zu verwenden. Andererseits erfordern sehr kleine Ionenbeweglichkeiten hohe Feldstärken, was experimentell oft lästig ist. Am günstigsten sind daher für diesen Zweck Ionen mit mittlerer Beweglichkeit geeignet.

Bei gegebener Konzentration (bzw. gegebenem p_{H} -Wert) hängt die Komponentenwanderungsgeschwindigkeit des eingesetzten Salzes (bzw. der eingesetzten Säure oder Base) vom Dissoziationsgrad ab. Rührt der bei der Ionenwanderung beobachtete Isotopieeffekt überwiegend vom (isotopen-spezifischen) Dissoziationsgleichgewicht her, so wird er beim Dissoziationsgrad 0,5 maximal⁶. Diese Arbeitsbedingung läßt sich aber nur bei hinreichend starken Elektrolyten verwirklichen ($K_{\text{Diss}} > 10^{-5}$).

2.3. Gegenstromlösung

Für die Trennung von Formationen bewährte sich ein Puffergemisch aus Essigsäure und Alkaliacetat in der Gegenstromflüssigkeit. Bei einem p_{H} -

⁵ K. WAGENER, Habilitationsschrift, Techn. Univ. Berlin 1965, Report HMI-B 44, 1965, S. 82.

⁶ D. BEHNE, H. D. FREYER u. K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 894 [1965].

Wert von 4 zeigt Ameisensäure einen Dissoziationsgrad von etwa 0,5, während derjenige der Essigsäure dann nur etwa 0,1 beträgt. Berücksichtigt man noch die Einzelionenbeweglichkeiten (Formiat: $5,64 \cdot 10^{-4}$, Acetat: $4,23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vsec}$), so ergibt sich, daß die effektive Beweglichkeit des Formiats unter diesen Bedingungen etwa 6,7-mal so groß ist wie diejenigen des Acetats, so daß in der Trennsäule eine scharfe Abgrenzung des Formiats gegen das Trennsäulenende hin erreicht wird. Bei der Verwendung ungepufferter Säuren als Elektrolyt in der Gegenstromflüssigkeit würde die Dissoziation der Ameisensäure zu stark zurückgedrängt werden. Basen wie etwa Ammoniak kommen wegen der Bildung von Carbonationen aus der Luft nicht in Betracht, denn Carbonationen würden infolge ihrer größeren Beweglichkeit die Formationen allmählich aus der Trennsäule verdrängen. Mit sehr schwachen Basen andererseits (wie Pyridin, Anilin und Hydrazin) erhielten wir aus mancherlei Gründen keine befriedigenden Ergebnisse.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei der Trennung von Oxalationen. Hier läßt sich sowohl eine schwache Säure wie auch eine reine Base als Gegenstromelektrolyt verwenden. Die Bildung von Carbonationen stört in diesem Falle wegen der größeren Ionenbeweglichkeit der Oxalationen nicht.

3. Analysen

3.1. Formiat/Acetat

Die selektive Oxydation des Formiats zu CO_2 in Gegenwart von Acetat gelingt mit Permanganat in alkalischer Lösung. Wir prüften diesen Schritt mit Hilfe C-14-markierter Komponenten. Das gebildete CO_2 wurde mit Schwefelsäure ausgetrieben und als BaCO_3 gefällt, aus dem es zur weiteren Analyse leicht gewonnen und gereinigt werden kann.

Die Bestimmung kleiner Mengen an Formiat bzw. Ameisensäure neben Essigsäure gelang jedoch in dieser üblichen Weise (Oxydation mit Permanganat bzw. Reduktion mit naszierendem Wasserstoff) nicht mit der erforderlichen Genauigkeit. Es bewährte sich dann folgender Analysenweg: (1) Oxydation des Formiats mit HgCl_2 ⁷; (2) Bestimmung der Menge an einwertigem Quecksilber neben dem

unverbrauchten zweiwertigen Quecksilber durch eine modifizierte Volhard-Titration mit einer Lösung von $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ ⁸. Bei Mengen von 1–2 mg Formiat in 5 ml Lösung beträgt der relative Fehler etwa 1–2%. Einzelheiten in der eingangs zitierten Dissertation von W. Thiemann.

3.2. Isotopenanalysen

Das Verhältnis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ in Formiatproben wurde durch massenspektrometrische Analyse des CO_2 ermittelt, welches nach 3.1 erhalten wurde. Die Konzentrationsverteilung C-14-markierter Ionen in der Trennsäule ließ sich durch Verbindung einer chemischen Analyse nach 3.1 und einer radiometrischen erhalten.

3.3. Analyse der Komponenten in der Trennsäule

Bei der Gegenstromelektrolyse von Formiat unter Verwendung eines Essigsäure-Acetat-Gemisches in der Gegenstromflüssigkeit liegen folgende Komponenten in der Trennsäule vor, die im stationären Zustand der Elektrolyse eine jeweils individuelle Konzentrationsverteilung besitzen: C-Isotope Formiationen und undissoziierte Ameisensäure, Acetationen, Essigsäure, Alkaliionen, Wasserstoffionen. Eine Bestimmung des Konzentrationsverlaufes jeder einzelnen Komponente ist durch Kombination von Leitfähigkeits-, p_{H} -, Potential- und flammenphotometrischen Messungen mit den unter 3.1 und 3.2 genannten Analysen möglich.

4. Ergebnisse

In Tab. 2 sind die experimentellen Daten und Ergebnisse zusammengestellt. Bei den Versuchen wurden Konzentration, Temperatur, Feldstärke, Azidität und Art des Gegenions variiert. Es wurden die Eigenschaften der jeweils $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$ -Isotopen Moleküllionenpaare des Formiats, Oxalats und Methylammoniums untersucht.

Die interessierende Größe war bei allen Versuchen der zu beobachtende Isotopieeffekt, der hier freilich meist eine Überlagerung von verschiedenen Primäreffekten darstellt. Er ist mit der unmittelbaren Meßgröße, dem Trennfaktor Q , in der bekannten Weise über die Bodenzahl n_{B} der Trenn-

⁷ HOUBEN-WEYL, Methoden der organischen Chemie, Bd. II, Analyt. Methoden, Thieme, Stuttgart 1953, S. 980.

⁸ F. BURRIEL-MARTI u. F. LUCENA-CONDE, Anal. Chim. Acta 4, 344 [1950].

| C-haltige Komponente | Gegenstrom- elektrolyt | p _H -Wert im Trog | Feld- stärke | Strom- stärke | Volumen- geschw. | Temp. | Länge der Ionen- wolke | Trenn- faktor | Isotopie-Effekt m. abs. Fehler | Bem. |
|--|------------------------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|----------------------|-------|------------------------------|------------------|-----------------------------------|------|
| val/l | val/l | | V/cm | Amp. | cm ³ /min | °C | Kammern | | % | |
| HCOO ⁻ /HCOOH | LiAc/HAc | | | | | | | | | |
| 0,0055 | 0,010 | 3,8 | 45 | 0,16 | 6,4 | 25 | 23 | 1,39 | 0,18 ± 0,02 | |
| 0,007 | 0,020 | 3,2 | 45 | 0,27 | 6,0 | | 15 | 2,08 | 0,63 ± 0,06 | |
| 0,008 | 0,020 | 3,2 | 40 | 0,25 | 6,0 | | 16 | 3,08 | 0,88 ± 0,13 | |
| 0,012 | 0,020 | 3,2 | 37 | 0,34 | 6,0 | 25 | 12 | 2,25 | 0,86 ± 0,17 | |
| 0,027 | 0,040 | 3,7 | 44 | 0,63 | 5,3 | 45 | 18 | 1,77 | > 0,45 | a) |
| 0,035 | 0,040 | 3,7 | 32 | 0,66 | 5,3 | | 20 | 2,64 | 0,88 ± 0,30 | |
| | NaAc/HAc | | | | | | | | | |
| 0,008 | 0,020 | | 40 | 0,28 | 6,0 | | 11 | 1,35 | 0,34 ± 0,03 | |
| 0,010 | 0,017 | 3,2 | 50 | 0,35 | 4,5 | | 11 | 1,13 | 0,18 ± 0,03 | b) |
| 0,017 | 0,017 | 3,2 | 50 | 0,42 | 4,6 | | 10 | 1,10 | 0,15 ± 0,03 | b) |
| | CsAc/HAc | | | | | | | | | |
| 0,009 | 0,02 | 3,2 | | 0,31 | 6,0 | | 29 | 2,06 | 0,32 ± 0,12 | |
| | NH ₄ Ac/NH ₃ | | | | | | | | - 0,03 | |
| 0,0095 | 0,02 | | 44 | 0,39 | 6,0 | | 64 | 2,09 | 0,15 ± 0,03 | |
| 0,017 | 0,02 | | | 0,49 | 6,3 | | 35 | 2,34 | 0,31 ± 0,03 | |
| 0,023 | 0,02 | 3,8 | 34 | 0,80 | 6,3 | | 9 | 1,92 | 0,66 ± 0,3 | |
| C ₂ O ₄ ²⁻ /HC ₂ O ₄ ⁻ | LiAc/HAc | | | | | | | | | |
| 0,010 | 0,040 | 3—4 | 25 | 0,43 | 6,0 | 25 | 55 | 2,3 | 0,19 ± 0,02 | |
| | NaOH | | | | | | | | | |
| 0,020 | 0,020 | 3—4 | | 0,40 | 6,0 | | 9 | 1,20 | 0,25 ± 0,03 | |
| CH ₃ NH ₃ ⁺ | HAc | | | | | | | | | |
| 0,001 | 0,50 | | | 0,20 | 6,0 | | 50 | 1,5 | > 0,13 | a) |
| 0,020 | 0,50 | 2,6 | 20 | 0,36 | 5,5 | 28 | 18 | 2,3 | 0,47 ± 0,09 | |
| 0,034 | 0,50 | 2,6 | 20 | 0,83 | 6,0 | | 12 | 1,59 | 0,50 ± 0,10 | |
| 0,042 | 0,50 | 2,6 | | 0,92 | 6,0 | 45 | 20 | 1,56 | 0,31 ± 0,03 | |
| 0,057 | 0,10 | 4,4 | | 0,76 | 5,0 | 51 | | | 0,6 ± 0,1 | c) |

Tab. 2. Experimentelle Daten und Ergebnisse. Bemerkungen: a) Minimalwert, da Anreicherung noch fortschritt. b) Trennfaktor und Isotopie-Effekt beziehen sich auf die Anreicherung C-13/C-12! c) Messung von B. MÜHLIG, errechnet aus nichtstationärer Verteilung.

säule verknüpft:

$$Q \equiv \frac{(\gamma_{14}/\gamma_{12})_{x_2}}{(\gamma_{14}/\gamma_{12})_{x_1}} = (1 + \varepsilon)^{n_B(x_1, x_2)}, \quad (1)$$

wenn $\gamma_{14,12}$ den Molenbruch von ^{14}C , ^{12}C sowie x_1 und x_2 diejenigen Orte in der stationären C-Ionen-Verteilung bedeuten, zwischen denen der Trennfaktor Q gemessen wurde. Die Bodenzahl $n_B(x_1, x_2)$ ist aus Eichmessungen bekannt. Nach FREYER⁹ galt für unsere Versuchsbedingungen $n_B = 8$ theoretische Böden/Trennplatte. Bezüglich experimenteller Einzelheiten sei auf die früheren Mitteilungen verwiesen.

Bei Verwendung ^{14}C -markierter Verbindungen vereinfacht sich die Bestimmung des Trennfaktors, da dann stets $\gamma_{14} \ll \gamma_{12}$:

$$Q = (R_s)_{x_2}/(R_s)_{x_1}, \quad (2)$$

wenn R_s die spezifische (auf die Substanzmenge bezogene) Aktivität bedeutet.

Abb. 1 bringt zwei Beispiele des Verlaufes von R_s längs der Trennsäule. Die in der ersten und zwei-

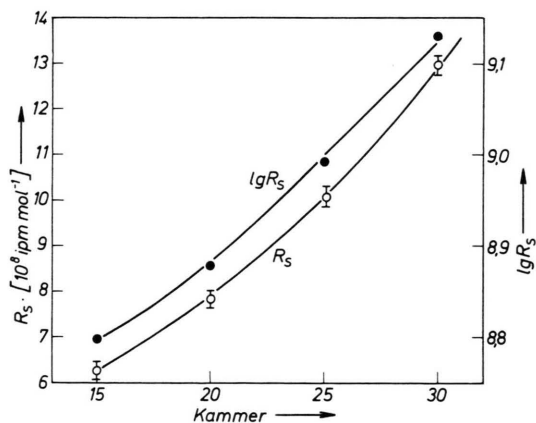


Abb. 1. Trennung von $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Formiat. Aufgetragen ist die spezifische Aktivität (\sim Molenbruch an ^{14}C -Formiat) im stationären Zustand längs der Trennsäule, in direkter und halb-logarithmischer Darstellung (2 Versuche).

ten Spalte von Tab. 2 angegebenen Konzentrationen bedeuten jeweils die totale Konzentration der frag-

⁹ H. D. FREYER, private Mitteilung.

lichen Komponente (= Summe der Ionen + ungeladenen Moleküle). Die beobachteten ε -Werte [nach Gl. (1)] liegen im Bereich zwischen 0,001 und 0,009. Der maximale Trennfaktor betrug etwa 3,1. Die gefundenen Isotopie-Effekte als Funktion der Konzentration und für verschiedene Elektrolytsysteme sind in Abb. 2 dargestellt.

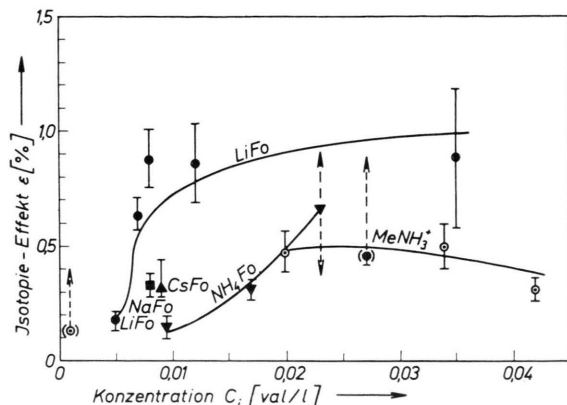


Abb. 2. Der beobachtete Elementareffekt ε als Funktion der Salzkonzentration für verschiedene C-Ionen und Gegenionen. ● Fo^- in LiAc, ■ Fo^- in NaAc, ▲ Fo^- in CsAc, ▼ Fo^- in NH_4Ac , ⊙ MeNH_3^+ in HAc; Fo bedeutet HCOO^- , Ac bedeutet CH_3COO^- und Me bedeutet CH_3 . Zwei unsichere Meßpunkte sind eingeklammert.

5. Diskussion

Wie die Ergebnisse zeigen, hängt der bei der Ionenwanderung in Erscheinung tretende Isotopieeffekt im Falle des Formiats, des Oxalats und des Methylammoniums stark von der Konzentration des Salzes sowie der Art des Gegenions ab. Eine Konzentrationsabhängigkeit des Elementareffekts wurde auch schon von BEHNE und WAGENER¹⁰ bei den Lithiumisotopen beobachtet. Offenbar spielen in diesen Fällen neben den rein kinetisch verursachten Beweglichkeitsunterschieden der freien Ionen auch Gleichgewichtseffekte eine Rolle. Im Falle der mehratomigen Kohlenstoffionen sind die Verhältnisse allerdings unübersichtlicher als bei den Li-Ionen.

Betrachten wir das Dissoziationsgleichgewicht eines 1 – 1-wertigen Salzes mit einer isotopen Komponente und bezeichnen den Gewichtungsfaktor für den Ionenzustand mit g , so findet man aus der Transportgleichung für den stationären Fall^{5, 11} für den

Trennfaktor folgenden Ausdruck:

$$Q = (1 + \varepsilon + \varepsilon'')^{n_B} \quad (3)$$

In (3) bedeuten:

$\varepsilon' = |g_1/g_2 - 1|$ = die relative Differenz der Gewichtungsfaktoren (für zwei Isotope 1 und 2),

$\varepsilon'' = |u_1/u_2 - 1|$ = die relative Beweglichkeitsdifferenz der freien Ionen,

$$n_B = \frac{\Delta U \cdot u \cdot g}{D_{\text{eff}}} = \frac{v_L (x_2 - x_1)}{D_{\text{eff}}} = \text{Bodenzahl};$$

(ΔU = elektrische Potentialdifferenz; v_L = Strömungsgeschwindigkeit des Elektrolyten, D_{eff} = effektiver Diffusionskoeffizient).

Wie bereits früher gezeigt wurde⁶, wirkt sich ein Isotopieeffekt im Dissoziationsgleichgewicht am stärksten beim Dissoziationsgrad 0,5 auf den Trennfaktor aus, während bei abweichendem Dissoziationsgrad dieser Effekt geringfügiger in Erscheinung tritt. In dieser Weise ist die beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Isotopieeffekte zu erklären.

Im Fall der Formiat-Anreicherung in Alkaliacetat-lösungen kommen zwei Gleichgewichtsreaktionen als Ursache für einen Isotopieeffekt in Betracht:

a) Dissoziation der Ameisensäure:



b) Dissoziation von Alkaliformiat-Komplexen, etwa:



Es erscheint fraglich, ob es sich bei (5) tatsächlich um echte Assoziate handelt oder um andere interionische Wechselwirkungen, die für die Reduktion der Äquivalentleitfähigkeit verantwortlich sind. Das schwerere Kohlenstoffisotop wird vermutlich bei beiden Reaktionen im ungeladenen Molekül angereichert. Der Dissoziationsgrad der Ameisensäure beträgt bei unseren Versuchsbedingungen etwa 0,1 bis 0,5, so daß ein Gleichgewichtseffekt hier günstig genutzt würde. Nach Versuchen von DAVIDSON¹² an Ionenaustauschern ergibt sich für den Isotopieeffekt im Dissoziationsgleichgewicht der Ameisensäure bei 25 °C ein ε -Wert von 0,004 (Anreicherung des schweren Isotops in der undissoziierten Säure). Da die von uns gefundenen Isotopieeffekte jedoch z. Tl. größer sind, erscheint eine Beteiligung nach (5)

¹⁰ D. BEHNE u. K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **69**, 378 [1965].

¹¹ W. THIEMANN u. K. WAGENER, Z. Naturforsch. **18a**, 228 [1963].

¹² C. N. DAVIDSON, Thesis, Florida State University 1962.

wahrscheinlich. Dafür spricht auch der beobachtete Einfluß des Kations auf die Größe des Effektes.

Beim Methylammonium-Kation in Essigsäure kommt nur eine Gleichgewichtsreaktion in Frage, die zum Isotopieeffekt beitragen kann:



Nach den wenigen, bisher vorliegenden Meßergebnissen scheint der Konzentrationsgang des Isotopieeffektes beim Methylammonium einen anderen Verlauf zu zeigen als beim Formiat. Folgerungen aus diesem Befund erscheinen uns aber gegenwärtig noch

verfrüht. Vergleiche von Meßergebnissen bei sehr geringen Konzentrationen mit solchen, bei denen der Dissoziationsgrad merklich von 1 abweicht, erlauben es, die kinetischen und die Gleichgewichts-Anteile am Gesamt-Isotopieeffekt zu trennen. Damit wird es grundsätzlich möglich, die Frage zu beantworten, ob bei Molekülonen für das Auftreten von Isotopieeffekten bei der Ionenwanderung (der freien Ionen) in erster Linie die Unterschiede der Masse, des Radius oder des molekularen Trägheitsmomentes verantwortlich sind. Weitere Versuche hierzu sind in Vorbereitung.

Konzentrationsverlauf thermodynamischer Funktionen bei Salzschnmelzen mit zwei Komponenten

JOACHIM RICHTER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 835—844 [1969]; eingegangen am 21. Februar 1969)

Es wird gezeigt, daß die zusätzlichen chemischen Potentiale bzw. die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von binären Elektrolytschnmelzen durch Potenzreihen im Molenbruch mit *ganzzahligen* Exponenten darstellbar sind. Aus diesen Reihen werden die Zusatzfunktionen der molaren Freien Enthalpie, der molaren Entropie und der molaren Enthalpie abgeleitet. Aus den Koeffizienten der zusätzlichen molaren Freien Enthalpie werden für 49 Systeme die Koeffizienten der Reihenentwicklung für die Aktivitätskoeffizienten berechnet. Für die Elektrolytschnmelzen $\text{CdCl}_2 + \text{NaCl}$, $\text{CdCl}_2 + \text{KCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ bei 600 °C; $\text{AgCl} + \text{KCl}$ bei 650 °C und $\text{AgCl} + \text{CsCl}$ bei 800 °C werden die Zusatzentropien ermittelt. Für die zusätzliche molare Freie Enthalpie ergibt sich eine Symmetrieregeln, die sich auch bei binären niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen beobachten läßt („Symmetrieregeln von Haase“).

An anderer Stelle¹ wurde die Funktion ψ_j definiert

$$\psi_j \equiv (\mu_j - \mu_{0j}) / RT \quad (j=1, 2). \quad (1)$$

Wir wollen uns im weiteren auf binäre Elektrolytschnmelzen, d. h. auf solche, die sich aus zwei Komponenten zusammensetzen, beschränken. μ_j ist das chemische Potential der Komponente j in der Schnmelze bei der gegebenen Temperatur T und dem gegebenen Druck P , der immer konstant bleiben soll. μ_{0j} ist das chemische Potential der reinen flüssigen Komponente bei T und P . R ist die Gaskonstante, und der Index j bezeichnet die Komponente 1 oder 2. Aus Gl. (1) folgt

$$\mu_j = \mu_{0j} + RT \psi_j. \quad (2)$$

Nun gehen wir zur idealen Elektrolytschnmelze über und erhalten die der Gl. (2) entsprechende Gleichung

$$\mu_j^{\text{id}} = \mu_{0j} + RT \psi_j^{\text{id}}, \quad (3)$$

worin der Index (id) die ideale Elektrolytschnmelze kennzeichnet. ψ_j^{id} ist die durch Gl. (1) definierte Funktion für die ideale Schnmelze im früher² ausführlich diskutierten Sinn. Die Funktion charakterisiert die vollständig dissoziierte ideale Elektrolytschnmelze.

Wir führen nun die *Zusatzfunktionen* ein. Als Zusatzfunktion (Index E, von excess function) bezeichnet man die Differenz zwischen einer Zustandsfunktion für eine Elektrolytschnmelze und der entsprechenden Zustandsfunktion für eine ideale Elektrolytschnmelze derselben Konzentration bei gegebenen Werten von T und P , analog der Definition von SCATCHARD³, der sie für niedrigmolekulare Nichtelektrolytlösungen gegeben hat.

¹ R. HAASE, Z. Physik. Chem. Frankfurt **63**, 95 [1969].

² J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24 a**, 447 [1969].

³ G. SCATCHARD u. C. L. RAYMOND, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1278 [1938].