

Beitrag zur Theorie des Haeffner-Effekts**

Von

Günther Bauer und Anton Maschka*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. März 1967)

Ausgehend von einer von *Klemm* aufgestellten Hypothese über das Zustandekommen des *Haeffner*-Effekts konnten unter Berücksichtigung der „chemischen Kräfte“, die in einer von Gleichstrom durchflossenen Metallschmelze auftreten, Beziehungen abgeleitet werden, die den Einfluß von Stromdichte und Temperatur auf die Größe des *Haeffner*-Effekts beschreiben. Es wurde gefunden, daß als Ursache für den *Haeffner*-Effekt Unterschiede von Reibungskoeffizienten und Ionisierungsgraden anzusehen sind.

Starting from a hypothesis developed by *Klemm* about the *Haeffner* effect and considering the “chemical forces” which appear in a molten metal when direct current is passing, relations could be derived which describe the influence of current density and temperature upon the *Haeffner* effect. It was found that the *Haeffner* effect is caused by differences of coefficients of friction and by differences of degrees of ionisation.

Im Jahre 1953 fand *Haeffner*^{1, 2}, daß beim langdauernden Durchgang von Gleichstrom hoher Stromdichte durch Quecksilber ein Isotopieeffekt feststellbar wird. Dieser äußert sich darin, daß sich die leichteren Isotope des Metalls anodenseitig und die schwereren kathodenseitig anreichern.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *F. Wessely* zu seinem 70. Geburtstag mit den besten Glückwünschen gewidmet.

** Auszug aus der Dissertation *G. Bauer*, Technische Hochschule Wien, 1966.

¹ *E. Haeffner*, *Nature* **172**, 755 (1953).

² *E. Haeffner*, *Th. Sjöborn* und *S. Lindhe*, *Z. Naturforsch.* **11a**, 71 (1956).

Seither konnte das Auftreten des gleichen Effekts auch bei einigen anderen flüssigen bzw. geschmolzenen Metallen wie Gallium^{3, 4}, Indium^{5, 6}, Cadmium^{7, 8}, Rubidium⁶, Kalium^{6, 9}, Lithium^{10, 11}, Zink⁷ und Zinn⁷ festgestellt werden. Das Ergebnis all dieser Untersuchungen — daß sich die leichteren Isotope an der Anode anreichern — ist überraschend, weil man bei dem schon viel früher untersuchten Isotopieeffekt, der bei der Elektrolyse von Salzlösungen oder Salzschnmelzen auftritt, gerade das umgekehrte Ergebnis beobachtet hat.

Unter mehreren Ansätzen zur Theorie des *Haeffner*-Effekts¹²⁻¹⁴ dürfte eine von *Klemm*¹⁴ aufgestellte Hypothese die Transportvorgänge beim Durchgang von Gleichstrom durch flüssige Metalle am zutreffendsten beschreiben: *Klemm* nimmt zunächst an, daß es in einer Metallschmelze „bewegliche“ und „unbewegliche“ Ionen gibt. Indem er dann Beziehungen zwischen den elektrischen Kräften und den Reibungskräften auswertet, die für ein aus zwei Isotopen mit den vier Komponenten: leichte bewegliche Ionen, schwere bewegliche Ionen, unbewegliche Ionen und Leitungselektronen bestehendes, von Gleichstrom durchflossenes Modellmetall aufgestellt werden können, gelangt er zu folgender Erklärung des *Haeffner*-Effekts: „Die Elektronen werden, da sie in den geordneten Bereichen wenig Widerstand finden, bevorzugt an den beweglichen Ionen reflektiert, weil diese fehlgeordnet sind oder weil bei der Reflexion bewegliche Ionen entstehen. Deshalb werden die beweglichen Ionen zur Anode verschoben, die unbeweglichen, geordneten Ionen zur Kathode“. Da zu den beweglichen Ionen alle vorhandenen Isotope einen Beitrag liefern, werden die leichteren unter ihnen wegen ihrer geringen Masse schneller zur Anode wandern als die schwereren, so daß im Endeffekt eine Anreicherung der leichteren Isotope an der Anode feststellbar ist; die schwereren Ionen werden zur Kathode hin verdrängt.

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, ausgehend von den Überlegungen *Klemms*, aber unter Berücksichtigung der „chemischen Kräfte“

³ *G. Nief* und *E. Roth*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **239**, 162 (1954).

⁴ *M. Goldman*, *G. Nief* und *E. Roth*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **243**, 1414 (1956).

⁵ *A. Lodding*, *A. Lundén* und *H. v. Ubisch*, Z. Naturforsch. **11a**, 139 (1956).

⁶ *A. Lodding*, Z. Naturforsch. **16a**, 1252 (1961).

⁷ *A. Lodding*, Z. Naturforsch. **12a**, 569 (1957).

⁸ *A. Lodding*, Proc. Symposium on Isotope Separation (1957), S. 305.

⁹ *A. Lundén*, *A. Lodding* und *G. Reuterswärd*, Z. Naturforsch. **10a**, 924 (1955).

¹⁰ *A. Lundén*, *A. Lodding* und *W. Fischer*, Z. Naturforsch. **12a**, 268 (1957).

¹¹ *A. Maschka* und *G. Bauer*, Allgem. und Prakt. Chemie, im Druck.

¹² *S. E. Bresler* und *G. E. Picus*, J. Tekn. Fiz. [USSR] **26**, 109 (1956).

¹³ *P. G. de Gennes*, J. Phys. Rad. **17**, 343 (1954).

¹⁴ *A. Klemm*, Z. Naturforsch. **9a**, 1031 (1954).

α_i^* zu Beziehungen zu gelangen, die die Einflüsse der Parameter Stromdichte und Temperatur auf die Größe des Trenneffekts beschreiben. Die chemischen Kräfte, die durch Änderung des Isotopenverhältnisses längs des elektrischen Feldes auftreten, hat *Klemm* nicht berücksichtigt; seine Überlegungen gelten daher streng nur unmittelbar nach Anlegen der elektrischen Spannung, also zu Versuchsbeginn. Die chemischen Kräfte gewinnen aber mit fortschreitender Versuchsdauer immer mehr an Bedeutung und müssen zur Behandlung des oben gestellten Problems berücksichtigt werden.

Kurz vor der Veröffentlichung *Haeffners*¹ über den später nach ihm benannten Isotopieeffekt erschien von *Klemm* eine theoretische Arbeit über die „Thermodynamik der Transportvorgänge und ihre Anwendung auf isotopenhaltige Salze und Metalle“¹⁵.

Entnimmt man dieser Arbeit die Gl. (4), (5)** und (14) und kombiniert sie miteinander, so erhält man eine allgemeine Beziehung zwischen den elektrischen Kräften einerseits und den chemischen sowie den Reibungskräften andererseits, die in einem von Gleichstrom durchflossenen Mehrkomponentensystem auf eine beliebig herausgegriffene Komponente i wirken. Dabei sind die elektrischen Kräfte die Ursache für das Entstehen eines Konzentrationsunterschiedes, während die chemischen und die Reibungskräfte dem entgegenwirken. Die Beziehung lautet:

$$\mp z_i \zeta_i F \text{ grad } \varphi = RT \left(\text{grad } \ln \gamma_i + \sum_k \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln \gamma_k} \text{ grad } \ln \gamma_k \right) + \sum_k r_{ik} \gamma_k (w_i - w_k); \quad k = 1, 2, \dots, n; \quad k \neq i. \quad (1)$$

R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur, γ = Molbruch, f = Aktivitätskoeffizient, z = elektrochemische Wertigkeit, ζ = Ionisierungsgrad, F = *Faradaysche* Konstante, φ = elektrisches Potential, r_{ik} = Koeffizient der Reibung zwischen den Komponenten i und k , w = Geschwindigkeit.

* Der Ausdruck „chemische Kraft“ wird in der vorliegenden Arbeit als Bezeichnung für den Gradienten des auch von *Klemm* verwendeten chemischen Potentials μ_i eingeführt. Es gilt die Definitionsgleichung:

$$\alpha_i \equiv \text{grad } \mu_i = RT \left(\text{grad } \ln \gamma_i + \sum_k \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln \gamma_k} \text{ grad } \ln \gamma_k \right); \quad k = 1, 2, \dots, n; \quad k \neq i.$$

** Gl. (5) ist fehlerhaft und wurde von *Klemm* in einer späteren Veröffentlichung¹⁴ richtiggestellt zu:

$$\text{grad } \mu_i = RT \left(\text{grad } \ln \gamma_i + \sum_k \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln \gamma_k} \text{ grad } \ln \gamma_k \right)$$

¹⁵ A. *Klemm*, Z. Naturforsch. **8a**, 305 (1953).

Das negative Vorzeichen des Terms der linken Gleichungsseite gilt für positiv (!) geladene Teilchen und umgekehrt.

Es sei zunächst die Frage nach der Ursache für den Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Isotope in einer von Gleichstrom durchflossenen Metallschmelze behandelt. Dazu geht man von der Modellvorstellung Klemms, einer aus leichtem Isotop **1** und schwerem Isotop **2** mit den vier Komponenten: leichte bewegliche Ionen **1b**, schwere bewegliche Ionen **2b**, unbewegliche Ionen **u** und Leitungselektronen **n** bestehenden Metallschmelze aus und stellt für jede dieser Komponenten die entsprechende Kräftegleichung (1) auf:

$$\begin{aligned}
 -z_{1b} \zeta_{1b} F \text{ grad } \varphi = RT & \left(\text{grad } \ln \gamma_{1b} + \frac{\partial \ln f_{1b}}{\partial \ln \gamma_{2b}} \text{ grad } \ln \gamma_{2b} + \right. \\
 + \frac{\partial \ln f_{1b}}{\partial \ln \gamma_u} \text{ grad } \ln \gamma_u + \frac{\partial \ln f_{1b}}{\partial \ln \gamma_n} \text{ grad } \ln \gamma_n & \left. \right) + r_{1b2b} \gamma_{2b} (w_{1b} - w_{2b}) + \\
 + r_{1bu} \gamma_u (w_{1b} - w_u) + r_{1bn} \gamma_n (w_{1b} - w_n), & \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -z_{2b} \zeta_{2b} F \text{ grad } \varphi = RT & \left(\text{grad } \ln \gamma_{2b} + \frac{\partial \ln f_{2b}}{\partial \ln \gamma_{1b}} \text{ grad } \ln \gamma_{1b} + \right. \\
 + \frac{\partial \ln f_{2b}}{\partial \ln \gamma_u} \text{ grad } \ln \gamma_u + \frac{\partial \ln f_{2b}}{\partial \ln \gamma_n} \text{ grad } \ln \gamma_n & \left. \right) + r_{2b1b} \gamma_{1b} (w_{2b} - w_{1b}) + \\
 + r_{2bu} \gamma_u (w_{2b} - w_u) + r_{2bn} \gamma_n (w_{2b} - w_n), & \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 -z_u \zeta_u F \text{ grad } \varphi = RT & \left(\text{grad } \ln \gamma_u + \frac{\partial \ln f_u}{\partial \ln \gamma_{1b}} \text{ grad } \ln \gamma_{1b} + \right. \\
 + \frac{\partial \ln f_u}{\partial \ln \gamma_{2b}} \text{ grad } \ln \gamma_{2b} + \frac{\partial \ln f_u}{\partial \ln \gamma_n} \text{ grad } \ln \gamma_n & \left. \right) + r_{u1b} \gamma_{1b} (w_u - w_{1b}) + \\
 + r_{u2b} \gamma_{2b} (w_u - w_{2b}) + r_{un} \gamma_n (w_u - w_n), & \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 z_n \zeta_n F \text{ grad } \varphi = RT & \left(\text{grad } \ln \gamma_n + \frac{\partial \ln f_n}{\partial \ln \gamma_{1b}} \text{ grad } \ln \gamma_{1b} + \right. \\
 + \frac{\partial \ln f_n}{\partial \ln \gamma_{2b}} \text{ grad } \ln \gamma_{2b} + \frac{\partial \ln f_n}{\partial \ln \gamma_u} \text{ grad } \ln \gamma_u & \left. \right) + r_{n1b} \gamma_{1b} (w_n - w_{1b}) + \\
 + r_{n2b} \gamma_{2b} (w_n - w_{2b}) + r_{nu} \gamma_u (w_n - w_u). & \quad (5)
 \end{aligned}$$

In den folgenden Rechenschritten werden die Gl. (2) bis (5) vereinfacht, wobei auch einige Näherungen eingeführt werden.

Der Molenbruch der unbeweglichen Ionen und der der Leitungselektronen sind zu jeder Zeit in allen Volumselementen gleich:

$$\text{grad ln } \gamma_{\mathbf{u}} = 0, \quad (6)$$

$$\text{grad ln } \gamma_{\mathbf{n}} = 0. \quad (7)$$

Definiert man den Aktivitätskoeffizienten einer Komponente i nach *Jost*¹⁶:

$$f_i = \exp \frac{\Delta \bar{H}_i}{RT} \quad (8)$$

($\Delta \bar{H}_i$ = partielle molare Mischungswärme für die Komponente i) und nimmt man in unserem Beispiel des aus zwei Isotopen bestehenden Metalls diese partielle molare Mischungswärme näherungsweise als vom Mischungsverhältnis unabhängig an, so ergibt sich:

$$\frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln \gamma_k} \approx 0. \quad (9)$$

Die elektrochemischen Wertigkeiten aller Ionen eines Metalls sind gleich, die Leitungselektronen sind einwertig; man kann daher schreiben:

$$z_{1\mathbf{b}} = z_{2\mathbf{b}} = z_{\mathbf{u}} = z, \quad (10)$$

$$z_{\mathbf{n}} = 1. \quad (11)$$

Bezieht man die Geschwindigkeiten aller Komponenten — natürlich in der Richtung des elektrischen Feldes betrachtet — auf die Geschwindigkeit der Leitungselektronen, so gilt:

$$w_{\mathbf{n}} = 0. \quad (12)$$

Definiert man noch eine mittlere Geschwindigkeit der beweglichen Ionen:

$$w = \frac{w_{1\mathbf{b}} + w_{2\mathbf{b}}}{2} \quad (13)$$

und setzt man:

$$w_{1\mathbf{b}} = w + \Delta w/2, \quad (14)$$

$$w_{2\mathbf{b}} = w - \Delta w/2 \quad (15)$$

mit

$$\Delta w = w_{1\mathbf{b}} - w_{2\mathbf{b}}, \quad (16)$$

so lauten jetzt die Gl. (2) bis (5) unter Berücksichtigung des Sachverhaltes, daß die beiden Indices der Reibungskoeffizienten ohne weiteres vertauschbar sind ($r_{ik} = r_{ki}$):

$$\begin{aligned} -z \zeta_{1\mathbf{b}} F \text{ grad } \varphi = RT \text{ grad ln } \gamma_{1\mathbf{b}} + r_{1\mathbf{b}2\mathbf{b}} \gamma_{2\mathbf{b}} \Delta w + \\ + r_{1\mathbf{b}\mathbf{u}} \gamma_{\mathbf{u}} (w + \Delta w/2 - w_{\mathbf{u}}) + r_{1\mathbf{b}\mathbf{n}} \gamma_{\mathbf{n}} (w + \Delta w/2), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} -z \zeta_{2\mathbf{b}} F \text{ grad } \varphi = RT \text{ grad ln } \gamma_{2\mathbf{b}} - r_{1\mathbf{b}2\mathbf{b}} \gamma_{1\mathbf{b}} \Delta w + \\ + r_{2\mathbf{b}\mathbf{u}} \gamma_{\mathbf{u}} (w - \Delta w/2 - w_{\mathbf{u}}) + r_{2\mathbf{b}\mathbf{n}} \gamma_{\mathbf{n}} (w - \Delta w/2), \end{aligned} \quad (18)$$

¹⁶ *W. Jost*, Diffusion, Fortschritte der Physik. Chemie, Bd. 1, Seite 104, Steinkopff-Verlag Darmstadt (1957).

$$z \zeta_{\mathbf{u}} F \operatorname{grad} \varphi = r_{1\mathbf{b}\mathbf{u}} \gamma_{1\mathbf{b}} (w + \Delta w/2 - w_{\mathbf{u}}) + r_{2\mathbf{b}\mathbf{u}} \gamma_{2\mathbf{b}} (w - \Delta w/2 - w_{\mathbf{u}}) - r_{\mathbf{u}\mathbf{u}} \gamma_{\mathbf{u}} w_{\mathbf{u}}, \quad (19)$$

$$- \zeta_{\mathbf{n}} F \operatorname{grad} \varphi = r_{1\mathbf{b}\mathbf{n}} \gamma_{1\mathbf{b}} (w + \Delta w/2) + r_{2\mathbf{b}\mathbf{n}} \gamma_{2\mathbf{b}} (w - \Delta w/2) + r_{\mathbf{u}\mathbf{n}} \gamma_{\mathbf{u}} w_{\mathbf{u}}. \quad (20)$$

Eine Änderung des Isotopenverhältnisses längs des elektrischen Feldes kann nur durch einen Unterschied der Geschwindigkeiten $w_{1\mathbf{b}}$ und $w_{2\mathbf{b}}$ ($\Delta w \neq 0$) erfolgen. Die Geschwindigkeiten $w_{1\mathbf{b}}$ und $w_{2\mathbf{b}}$ sind aber nicht bestimmbar, denn jede Geschwindigkeitsmessung würde grundsätzlich für jedes Isotop nur eine mittlere Geschwindigkeit, die aus den Geschwindigkeiten des beweglichen und des unbeweglichen Anteils des betreffenden Isotops resultiert, ergeben. Es ist daher zweckmäßig, solche mittlere Geschwindigkeiten w_1 für das leichte und w_2 für das schwere Isotop einzuführen.

Sie seien unter Berücksichtigung der „Gewichte“ der Geschwindigkeiten, die durch die entsprechenden Molenbrüche ausdrückbar sind, folgendermaßen definiert:

$$w_1 = \frac{w_{1\mathbf{b}} \gamma_{1\mathbf{b}} + w_{\mathbf{u}} \gamma_{1\mathbf{u}}}{\gamma_{1\mathbf{b}} + \gamma_{1\mathbf{u}}}, \quad (21)$$

$$w_2 = \frac{w_{2\mathbf{b}} \gamma_{2\mathbf{b}} + w_{\mathbf{u}} \gamma_{2\mathbf{u}}}{\gamma_{2\mathbf{b}} + \gamma_{2\mathbf{u}}}. \quad (22)$$

$\gamma_{1\mathbf{u}}$ = Molenbruch des unbeweglichen Anteils des leichten Ions;

$\gamma_{2\mathbf{u}}$ = Molenbruch des unbeweglichen Anteils des schweren Ions;

es gilt die Beziehung:

$$\gamma_{1\mathbf{u}} + \gamma_{2\mathbf{u}} = \gamma_{\mathbf{u}}. \quad (23)$$

Aus den Gl. (21) und (22) erhält man unter der Annahme, daß der Anteil an beweglichem Ion für beide Isotope gleich ist, was durch die Beziehung:

$$\gamma_{1\mathbf{b}} : \gamma_{1\mathbf{u}} = \gamma_{2\mathbf{b}} : \gamma_{2\mathbf{u}} = \gamma_{\mathbf{b}} : \gamma_{\mathbf{u}} \quad (24)$$

($\gamma_{\mathbf{b}} = \gamma_{1\mathbf{b}} + \gamma_{2\mathbf{b}}$ = Molenbruch aller beweglicher Ionen) ausgedrückt werden kann, den Zusammenhang:

$$w_1 - w_2 = \Delta w \frac{\gamma_{\mathbf{b}}}{\gamma_{\mathbf{b}} + \gamma_{\mathbf{u}}}. \quad (25)$$

Man kann nun für Δw unter Verwendung der Gl. (17) bis (20) einen Ausdruck finden, der sich mit physikalischen Vorstellungen verbinden läßt. Setzt man diesen Ausdruck dann in Gleichung (25) ein, so erhält man die Lösung der zunächst gestellten Frage.

Zur Auffindung dieses Ausdrucks stellt man folgende Überlegungen an: Auf Grund der Elektroneutralität gelten die Beziehungen:

$$\zeta_{1b} \gamma_{1b} + \zeta_{2b} \gamma_{2b} + \zeta_u \gamma_u = \zeta_n (\gamma_b + \gamma_u), \quad (26)$$

$$z (\gamma_b + \gamma_u) = \gamma_n. \quad (27)$$

Gl. (26) läßt sich mit der Näherung $\zeta_{1b} \approx \zeta_{2b} = \zeta_b$ vereinfachen und ergibt nach Umformung:

$$\zeta_b = \frac{\gamma_b + \gamma_u}{\gamma_b} \zeta_n - \frac{\gamma_u}{\gamma_b} \zeta_u. \quad (28)$$

Aus den Gl. (19), (20), (27) und (28) erhält man nach Einführung folgender Vereinfachungen:

$$r_{1bn} \approx r_{2bn} = r_{bn}, \quad (29)$$

$$r_{1bu} \approx r_{2bu} = r_{bu}, \quad (30)$$

$$\Delta w \ll w, \quad (31)$$

$$\Delta w \ll w - w_u \quad (32)$$

den Ausdruck:

$$-z \zeta_b F \text{ grad } \varphi = r_{bn} \gamma_n w + r_{bu} \gamma_u (w - w_u). \quad (33)$$

Aus den Gl. (17) und (18) ergibt sich unter Verwendung der Gl. (29), (30) und (33) die Beziehung:

$$\Delta w = \frac{1}{r_{1b2b} \gamma_b + r_{bu} \gamma_u + r_{bn} \gamma_n} \left[\left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} \right) r_{bu} \gamma_u (w - w_u) + \left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \right) r_{bn} \gamma_n w - RT \text{ grad } \ln \frac{\gamma_{1b}}{\gamma_{2b}} \right]. \quad (34)$$

In dem gesuchten Ausdruck für $w_1 - w_2$ — s. Gl. (25) — kann nun Δw entsprechend Gl. (34) substituiert werden; es ist zweckmäßig, im Term $(RT \text{ grad } \ln \frac{\gamma_{1b}}{\gamma_{2b}})$ an Stelle der Molenbrüche der leichten und schweren beweglichen Ionen die Molenbrüche der leichten und schweren Ionen — also nicht nur ihrer beweglichen Anteile — zu setzen. Sie sind wie folgt definiert:

$$\gamma_1 = \gamma_{1b} + \gamma_{1u}, \quad (35)$$

$$\gamma_2 = \gamma_{2b} + \gamma_{2u}. \quad (36)$$

Für das Verhältnis γ_{1b}/γ_{2b} folgt daraus mit Gl. (24):

$$\frac{\gamma_{1b}}{\gamma_{2b}} \approx \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (37)$$

Mit den Gl. (34) und (37) nimmt Gl. (25) die Form:

$$w_1 - w_2 = \frac{\gamma_b + \gamma_u}{\gamma_b} \cdot \frac{1}{r_{1b2b} \gamma_b + r_{bu} \gamma_u + r_{bn} \gamma_n} \cdot \left[\left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} \right) r_{bu} \gamma_u (w - w_u) + \left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \right) r_{bn} \gamma_n w - RT \text{ grad } \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right] \quad (38)$$

an.

Gl. (38) soll nun im Hinblick auf die zunächst gestellte Frage diskutiert werden: Stellt man sich eine langgestreckte, praktisch eindimensionale Schmelze vor und betrachtet man Teilchen (Elektronen, Ionen des leichten und des schweren Isotops — sowohl bewegliche als auch unbewegliche —), die im Augenblick des Einschaltens des elektrischen Stromes (Zeit $t = 0$) die gleiche Ortskoordinate ($\xi = 0$) haben, so haben zur Zeit $t = 1$ die Leitungselektronen den größten Weg a_n und die unbeweglichen Ionen den kleinsten Weg — nämlich den Weg null ($a_u = 0$) — zurückgelegt (vgl.

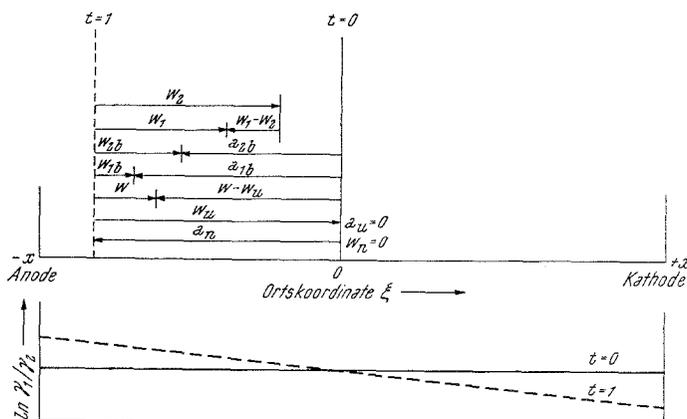


Abb. 1. Graphische Darstellung der verschiedenen Geschwindigkeiten

Abb. 1). Der Abstand zwischen den zur Zeit $t = 0$ an der Stelle $\xi = 0$ gewesenen Elektronen und den unbeweglichen Ionen — somit die Relativgeschwindigkeit w_u , mit der sich die unbeweglichen Ionen von den Leitungselektronen „fortbewegen“ — ist daher am größten. Kleiner sind die Relativgeschwindigkeiten w_{1b} und w_{2b} der beweglichen Ionen des leichten und des schweren Isotops entsprechend ihren in der Zeiteinheit zurückgelegten Wegen a_{1b} und a_{2b} . In der graphischen Darstellung (Abb. 1) sind außerdem noch die durch die Gl. (13), (21) und (22) definierten Geschwindigkeiten w , w_1 und w_2 eingezeichnet. (Dabei waren die Beziehungen $w_{1b} < w_1 < w_u$ und $w_{2b} < w_2 < w_u$ zu berücksichtigen.) Daraus ergeben sich ohne weiteres die Vorzeichen der in Gl. (38) auftretenden Geschwindigkeitsdifferenzen $w_1 - w_2$ und $w - w_u$:

$$w_1 - w_2 < 0, \tag{39}$$

$$w - w_u < 0. \tag{40}$$

Durch das „Vorauslaufen“ des schweren Isotops gegenüber dem leichten tritt eine Vergrößerung des Isotopenverhältnisses γ_1/γ_2 im Bereich $\xi < 0$

ein. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 1 unten dargestellt. Es gilt also zur Zeit $t > 0$:

$$\text{grad} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} < 0. \quad (41)$$

Der Term $(-RT \text{ grad} \ln \gamma_1/\gamma_2)$ in Gl. (38) ist also gemäß Gl. (41) positiv. Ein Anwachsen des Isotopenverhältnisses γ_1/γ_2 hat daher unter der Voraussetzung, daß die Ionisierungsgrade und Reibungskoeffizienten, die Molenbrüche γ_b , γ_u und γ_n sowie die Geschwindigkeiten w und w_u unabhängig vom Gradienten des Isotopenverhältnisses sind, zur Folge, daß der Geschwindigkeitsunterschied $w_1 - w_2$, der gemäß Gl. (39) negativ ist, gegen null geht. Es muß also mit der Zeit ein Zustand erreicht werden,

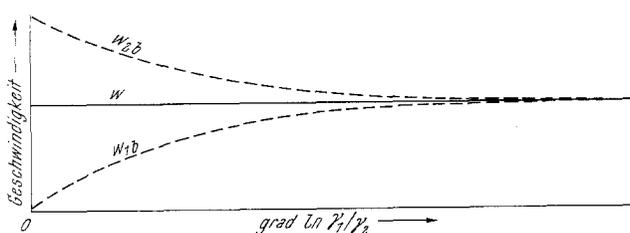


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeiten w_{1b} und w_{2b} vom Gradienten des Isotopenverhältnisses

in dem die Geschwindigkeiten beider Isotope praktisch gleich sind ($w_1 - w_2 \approx 0$).

Es soll nun überlegt werden, ob die oben getroffenen Annahmen richtig sind: Die Ionisierungsgrade und Reibungskoeffizienten sowie der Molenbruch γ_n und die Geschwindigkeit w_u sind offensichtlich vom Isotopenverhältnis unabhängig. Das gleiche gilt für die Molenbrüche γ_b und γ_u , wenn man die Gültigkeit von Gl. (24) voraussetzt. Die Geschwindigkeit w ist nach Gl. (13) das arithmetische Mittel der Geschwindigkeiten w_{1b} und w_{2b} , die sich beide mit dem Gradienten des Isotopenverhältnisses ändern, und zwar etwa so, wie es in Abb. 2 dargestellt ist.

Dieser Gradient zeigt an, daß eine Entmischung eingetreten ist; daher werden rücktreibende Tendenzen auftreten, um den ursprünglichen Zustand wiederherzustellen. Sie äußern sich darin, daß die größere Geschwindigkeit kleiner und die kleinere Geschwindigkeit größer wird; wenn diese Änderungen *entgegengesetzt gleich* sind, dann ist die mittlere Geschwindigkeit vom Gradienten des Isotopenverhältnisses unabhängig.

Der Ausdruck $(r_{2bn} - r_{1bn})/r_{bn}$ stellt den relativen Unterschied der Koeffizienten der Reibung der schweren und leichten beweglichen Ionen an den Leitungselektronen dar. Nach Klemm¹⁴ ist der Reibungskoeffizient zweier Teilchen proportional deren reduzierter Masse:

$$r_{1bn} \sim \frac{m_1 m_n}{m_1 + m_n}, \quad (42)$$

$$r_{2bn} \sim \frac{m_2 m_n}{m_2 + m_n}. \quad (43)$$

Da $m_2 > m_1 \gg m_n$, ergibt sich aus den Gl. (42) und (43):

$$\frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} > 0. \quad (45)$$

Was die Ionisierungsgrade betrifft, so ergibt sich aus spektroskopischen Daten, daß für zwei Isotope desselben Metalls die Ionisierungsspannung des leichteren Isotops kleiner ist als die des schwereren. Da sich die Ionisierungsgrade verkehrt proportional zu den Ionisierungsspannungen verhalten, folgt, daß das leichtere Isotop stärker ionisiert ist. Es gilt daher:

$$\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} > 0. \quad (46)$$

Aus den Gl. (45) und (46) folgt, daß der Term $[(\zeta_{1b} - \zeta_{2b})/\zeta_b + (r_{2bn} - r_{1bn})/r_{bn}] r_{bn} \gamma_n w$ positiv ist. Damit $w_1 - w_2$ negativ wird, was ja der Fall sein muß, weil es sonst keinen *Haeffner*-Effekt geben würde, muß der Term $[(\zeta_{1b} - \zeta_{2b})/\zeta_b + (r_{2bu} - r_{1bu})/r_{bu}] r_{bu} \gamma_u (w - w_u)$ überwiegen und negativ sein. Daß dieser Term tatsächlich negativ ist, ergibt sich aus Gl. (40) zusammen mit den Gl. (46) und (47):

$$\frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} > 0, \quad (47)$$

von denen sich die letzte in Analogie zu Gl. (45) ergibt. Es sind daher die in diesem Term auftretenden Größen für den *Haeffner*-Effekt bestimmend. Es bleibt jetzt zu überlegen, ob einer der beiden Summanden des Klammersausdrucks erheblich größer als der andere und mithin von entscheidender Bedeutung ist. Dazu geht man wie folgt vor:

Nach *Klemm*¹⁴ ist der Ionisierungsgrad ζ_i eines Stoffes i proportional dem Massenverhältnis $(m_i + m_n)/m_i$:

$$\zeta_i \sim \frac{m_i + m_n}{m_i}. \quad (48)$$

Daraus ergibt sich näherungsweise:

$$\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} \approx \frac{m_n (m_2 - m_1)}{m_1 m_2}. \quad (49)$$

Weiters findet man auf Grund der zu den Gl. (42) und (43) analogen Beziehungen:

$$r_{1bu} \sim \frac{m_1 m_u}{m_1 + m_u} \quad (50)$$

und

$$r_{2bu} \sim \frac{m_2 m_u}{m_2 + m_u} \quad (51)$$

(m_u = mittlere Masse der unbeweglichen Ionen) nach Vereinfachung:

$$\frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} \approx \frac{m_2 - m_1}{m_1 + m_2}. \quad (52)$$

Aus den Gl. (49) und (52) ist unmittelbar erkennbar, daß

$$\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} \ll \frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}}; \quad (53)$$

man kann daher den ersten Summanden gegenüber dem zweiten vernachlässigen und somit sagen, daß die Ursache für den *Haeffner*-Effekt in dem Unterschied der Koeffizienten der Reibung der leichten und schweren beweglichen Ionen an den unbeweglichen Ionen zu suchen ist.

Gl. (38) stellt also bei konstanter elektrischer Feldstärke und konstanter Temperatur eine lineare Beziehung zwischen den Variablen ($w_1 - w_2$) und $\text{grad} \ln \gamma_1/\gamma_2$ dar:

$$w_1 - w_2 = - \left(A + B \text{grad} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right), \quad (54)$$

A, B = Konstanten.

Im stationären Zustand ($w_1 - w_2 \approx 0$) — womit der nach einer hinreichend langen Versuchsdauer sich einstellende Zustand bezeichnet sei, bei dem eine weitere Vergrößerung des Trenneffekts praktisch nicht mehr erfolgt — erreicht $\text{grad} \ln \gamma_1/\gamma_2$ ein Maximum:

$$\left(\text{grad} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{st} = - \frac{A}{B}. \quad (55)$$

Bevor die Einflüsse der verschiedenen Parameter auf die Größe des Trenneffekts im einzelnen diskutiert werden, soll noch eine *Beziehung zwischen $\text{grad} \ln \gamma_1/\gamma_2$ und dem Trennfaktor Q* , der in der einschlägigen Literatur häufig als Maß für den Trenneffekt benützt wird, eingeführt werden.

Der Ausdruck $\text{grad} \ln \gamma_1/\gamma_2$ ist, da die Geschwindigkeitsdifferenz $w_1 - w_2$ ortsunabhängig sein muß, unabhängig von der Ortskoordinate ξ und bei vorgegebenen Versuchsbedingungen nur eine Funktion der durch die Metallschmelze fließenden Elektrizitätsmenge. Eine Änderung dieser Geschwindigkeitsdifferenz mit der Ortskoordinate könnte nämlich nur dann auftreten, wenn mindestens eine Teilchensorte eine beschleunigte Bewegung ausführt. Diese beschleunigte Bewegung ist aber wiederum ausgeschlossen, da alle auf die Teilchen einwirkenden Kräfte im Gleichgewicht stehen.

Bei der eindimensionalen Betrachtungsweise gilt:

$$\text{grad ln } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{\partial \ln \gamma_1/\gamma_2}{\partial \xi}. \quad (56)$$

Die experimentellen Messungen des *Haeffner*-Effekts an Lithium¹¹ ergaben, daß der Gradient des Isotopenverhältnisses in der Richtung des elektrischen Feldes tatsächlich konstant ist. Auf Grund dieses Befundes erschien es zweckmäßig, den Trennfaktor Q wie folgt zu definieren: Der Trennfaktor ist der Quotient zweier Isotopenverhältnisse (leichtes/schweres Isotop); nämlich des Verhältnisses an der Stelle der größten Anreicherung des leichten Isotops (an der Anode, $\xi = -x^*$) und des Verhältnisses im Ausgangsisotopengemisch, das in der Mitte der fadenförmigen Metallschmelze ($\xi = 0$) erhalten bleibt. Für den Trennfaktor Q gilt also:

$$Q = \frac{(\gamma_1/\gamma_2)_x}{(\gamma_1/\gamma_2)_0}. \quad (57)$$

Integration von Gl. (56) zwischen den Grenzen $\xi = -x$ und $\xi = 0$ ergibt unter Berücksichtigung von Gl. (57) den gesuchten Zusammenhang:

$$\ln Q = -x \text{ grad ln } \frac{\gamma_1}{\gamma_2}. \quad (58)$$

Für den stationären Zustand gilt analog:

$$\ln Q_{\max} = -x \left(\text{grad ln } \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{st}. \quad (59)$$

Einfluß der Stromdichte bei konstanter Temperatur

Das Problem läßt sich auf die Behandlung der Abhängigkeit des Trennfaktors von der elektrischen Feldstärke zurückführen, da in einem homogenen elektrischen Leiter zwischen der Stromdichte d und der elektrischen Feldstärke $\text{grad } \varphi$ folgender Zusammenhang besteht:

$$\text{grad } \varphi = -\rho d^{**}, \quad (60)$$

ρ = spezifischer Widerstand.

* Vgl. Abb. 1 unten.

** Die elektrische Feldstärke ist der Spannungsabfall pro Längeneinheit (cm), wobei der Spannungsabfall das Produkt aus der Stromstärke i und dem elektrischen Widerstand R darstellt:

$$\text{grad } \varphi = -iR/L, \quad (a)$$

L = Länge des elektrischen Leiters (cm). Für die Stromstärke i gilt:

$$i = qd \quad (b)$$

q = Leiterquerschnitt (cm²) und für den Widerstand R :

$$R = \rho L/q. \quad (c)$$

Durch Einsetzen von i und R aus den Gl. (b) und (c) in Gl. (a) ergibt sich Gl. (60).

Die Diskussion soll sich auf den stationären Zustand beschränken, wobei zur Vereinfachung der Ableitungen Näherungen eingeführt werden.

Gl. (38) nimmt im stationären Zustand unter Berücksichtigung der Beziehungen (53) und (59) die Form:

$$\frac{1}{x} \ln Q_{\max} = - \frac{1}{RT} \left[\frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} r_{bu} \gamma_u (w - w_u) + \left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \right) r_{bn} \gamma_n w \right] \quad (61)$$

an. Aus Gl. (19) erhält man mit den Gl. (30) und (32):

$$z \zeta_u F \text{ grad } \varphi = r_{bu} \gamma_b (w - w_u) - r_{un} \gamma_n w_u \quad (62)$$

und aus Gl. (20) mit den Beziehungen (29) und (31):

$$- \zeta_n F \text{ grad } \varphi = r_{bn} \gamma_b w + r_{un} \gamma_u w_u. \quad (63)$$

Aus den Gl. (62) und (63) können die Geschwindigkeiten w und w_u und daher auch ihre Differenz $(w - w_u)$ als Funktionen der elektrischen Feldstärke explizit dargestellt werden. Die Ausdrücke für w und $w - w_u$ werden sodann in Gl. (61) eingesetzt, was den gesuchten Zusammenhang zwischen dem Trennfaktor Q_{\max} und der Feldstärke $\text{grad } \varphi$ liefert. Es ergibt sich:

$$w = - F \text{ grad } \varphi \frac{\zeta_n (r_{bu} \gamma_b + r_{un} \gamma_n) - z \zeta_u r_{un} \gamma_u}{\gamma_b (r_{bu} r_{bn} \gamma_b + r_{bn} r_{un} \gamma_n + r_{bu} r_{un} \gamma_u)}, \quad (64)$$

$$w_u = - F \text{ grad } \varphi \frac{\zeta_n r_{bu} + z \zeta_u r_{bn}}{r_{bu} r_{bn} \gamma_b + r_{bn} r_{un} \gamma_n + r_{bu} r_{un} \gamma_u}, \quad (65)$$

$$w - w_u = - F \text{ grad } \varphi \frac{\zeta_n r_{un} \gamma_n - z \zeta_u (r_{un} \gamma_u + r_{bn} \gamma_b)}{\gamma_b (r_{bu} r_{bn} \gamma_b + r_{bn} r_{un} \gamma_n + r_{bu} r_{un} \gamma_u)}. \quad (66)$$

Die Gl. (64) und (66) lassen sich unter Verwendung folgender Näherungen vereinfachen*:

$$r_{bn} \ll r_{bu}, \quad (67)$$

$$r_{un} \ll r_{bu}, \quad (68)$$

$$r_{un} \approx r_{bn}. \quad (69)$$

Sie gehen unter Berücksichtigung von Gl. (27) über in:

$$w \approx - z F \text{ grad } \varphi \frac{\zeta_n}{r_{bn} \gamma_n}, \quad (70)$$

$$w - w_u \approx - z F \text{ grad } \varphi \frac{\zeta_n - \zeta_u}{r_{bu} \gamma_b}. \quad (71)$$

* Die Gültigkeit der Beziehungen (67) bis (69) läßt sich zeigen, wenn man ähnlich wie in den Gl. (42) und (43) die Reibungskoeffizienten proportional den reduzierten Massen der beteiligten Teilchen setzt und $m_b \approx m_u \gg m_n$ berücksichtigt, wobei m_b die mittlere Masse der beweglichen und m_u die mittlere Masse der unbeweglichen Ionen bedeuten.

In Gl. (71) wird noch $\zeta_{\mathbf{n}} - \zeta_{\mathbf{u}}$ unter Verwendung der Beziehung (28) durch $\zeta_{\mathbf{b}} - \zeta_{\mathbf{u}}$ substituiert — dies ist im Hinblick auf eine später folgende Diskussion notwendig — und man erhält:

$$w - w_{\mathbf{u}} \approx -z F \operatorname{grad} \varphi \frac{\zeta_{\mathbf{b}} - \zeta_{\mathbf{u}}}{r_{\mathbf{bu}} (\gamma_{\mathbf{b}} + \gamma_{\mathbf{u}})}. \quad (72)$$

Die Ausdrücke für w und $w - w_{\mathbf{u}}$ entsprechend den Gl. (70) und (72) werden in Gl. (61) eingesetzt.

Man findet:

$$\begin{aligned} \frac{1}{x} \ln Q_{\max} = & \frac{z F \operatorname{grad} \varphi}{RT} \left[\frac{r_{2\mathbf{bu}} - r_{1\mathbf{bu}}}{r_{\mathbf{bu}}} (\zeta_{\mathbf{b}} - \zeta_{\mathbf{u}}) \frac{\gamma_{\mathbf{u}}}{\gamma_{\mathbf{b}} + \gamma_{\mathbf{u}}} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\zeta_{1\mathbf{b}} - \zeta_{2\mathbf{b}}}{\zeta_{\mathbf{b}}} + \frac{r_{2\mathbf{bn}} - r_{1\mathbf{bn}}}{r_{\mathbf{bn}}} \right) \zeta_{\mathbf{n}} \right]. \quad (73) \end{aligned}$$

Man erkennt, daß sich nach diesen Überlegungen $\ln Q_{\max}$ linear mit der elektrischen Feldstärke und damit entsprechend Gl. (60) auch linear mit der Stromdichte ändern müßte.

Die Bedeutung der verschiedenen Ionisierungsgrade für den Haeffner-Effekt

In Gl. (73) tritt eine neue Größe, nämlich die Differenz $\zeta_{\mathbf{b}} - \zeta_{\mathbf{u}}$ der Ionisierungsgrade der beweglichen und der unbeweglichen Ionen auf. Da $\operatorname{grad} \varphi$ im vorliegenden Fall stets negativ ist, folgt aus Gl. (72), daß die Differenz $\zeta_{\mathbf{b}} - \zeta_{\mathbf{u}}$ negativ sein muß, weil auch der Geschwindigkeitsunterschied $w - w_{\mathbf{u}}$ gemäß Gl. (40) negativ ist. Es gilt also:

$$\zeta_{\mathbf{b}} - \zeta_{\mathbf{u}} < 0. \quad (74)$$

Das Ergebnis, daß die unbeweglichen Atome stärker ionisiert sind als die beweglichen, soll im folgenden diskutiert werden. Für die Diskussion benötigt man zunächst eine konkrete physikalische Vorstellung für die zu Beginn ad hoc eingeführten Begriffe „bewegliche“ und „unbewegliche“ Ionen bzw. Atome. Um eine solche Vorstellung zu gewinnen, betrachtet man die Verhältnisse in einem geschmolzenen Metall in der Nähe des Schmelzpunktes: Es ist bekannt, daß hier in kleinen Bereichen noch immer eine dem Gitter des festen Zustandes entsprechende Ordnung besteht. Die Anzahl der Atome in einem solchen „Mikrobereich“ dürfte in der Größenordnung von 50 bis 150 liegen¹⁷. Die Mikrobereiche sind meist etwas gegeneinander versetzt und als ganzes beweglich, doch ist

¹⁷ W. Finkelnburg, Einführung in die Atomphysik, Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg (1962).

ihre Geschwindigkeit unter der Annahme, daß diese Bereiche aus etwa 100 Atomen bestehen, $1/10$ der Geschwindigkeit eines einzelnen Atoms (die Geschwindigkeit ist verkehrt proportional der Quadratwurzel aus der Masse) und könnte daher in erster Näherung vernachlässigt werden.

Die Stärke der Ionisierung in Metallen — gleichgültig ob im festen oder geschmolzenen Zustand des Metalles — wird durch den Grad der Überlagerung der Potentiale der einzelnen Atomrümpfe bestimmt. Diese Überlagerung bedingt eine Senkung der Potentialbarriere für die Valenzelektronen, so daß diese innerhalb des Atomverbandes frei beweglich werden. Es kann dann nicht mehr einem Metallion ein bestimmtes Elektron zugeordnet werden. Je kleiner die Abstände der Atomrümpfe werden, desto größer ist der Ionisierungsgrad.

Da der Abstand der Atomrümpfe in den Mikrobereichen wegen der hohen Ordnung sicherlich kleiner als der mittlere Abstand der ungeordneten, beweglichen Atomrümpfe ist, folgt, daß die Ionisierung der relativ unbeweglichen Ionen in den Mikrobereichen höher ist als in den dazwischenliegenden ungeordneten Bereichen.

Wie aus Gl. (73) hervorgeht, ist die Differenz $\zeta_b - \zeta_u$ ein Faktor, mit dem der für den *Haeffner*-Effekt entscheidende Term $(r_{2bu} - r_{1bu})/r_{bu}$ multipliziert wird. Im Hinblick auf die Deutung des *Haeffner*-Effekts ist diese Differenz eine unanschauliche Größe; sie kann aber mit der Wechselwirkung zwischen den frei beweglichen Elektronen und den Ionen verknüpft werden, wenn man sich folgende Anschauung zu eigen macht: Im Augenblick der Wechselwirkung (des Zusammenstoßes) zwischen einem Ion und einem Elektron liegt das Ion als nicht ionisiertes Atom vor. Es ist demnach durch die Wechselwirkung der Ionisierungsgrad kleiner geworden. Ein kleiner Ionisierungsgrad bedeutet also eine häufige Wechselwirkung. Da die Differenz $\zeta_b - \zeta_u$ (wie schon früher gesagt wurde) negativ sein muß, wenn ein *Haeffner*-Effekt auftritt, folgt, daß die Häufigkeit der Wechselwirkungen der Elektronen mit den beweglichen Ionen größer sein muß als mit den unbeweglichen Ionen. Als Folge der Wechselwirkung werden die gestoßenen Ionen eine Geschwindigkeitskomponente in der Bewegungsrichtung der Elektronen — also zur Anode hin — erlangen. Die Bewegung der Ionen wird aber durch die Reibung an den unbeweglichen Ionen gebremst. Die bremsende Wirkung ist auf das schwere Isotop größer [s. Gl. (45)], daher wird das leichtere Isotop sich mit den Elektronen in stärkerem Ausmaß zur Anode bewegen.

Zwei Faktoren sind also als Ursache des *Haeffner*-Effekts anzusehen:

1. Der Unterschied der Ionisierungsgrade der beweglichen und unbeweglichen Atome.
2. Der relative Unterschied der Koeffizienten der Reibung der leichten und schweren beweglichen Ionen an den unbeweglichen Ionen.

Einfluß der Temperatur auf den Trennfaktor

Es soll an Hand von Gl. (73) untersucht werden, wie sich der Trennfaktor Q_{\max} des stationären Zustandes mit der Temperatur ändert. Dazu sei angenommen, daß die Ionisierungsgrade ζ_b und ζ_u näherungsweise temperaturunabhängig sind, was für den Temperaturbereich, der für Experimente in Frage kommt, sicherlich zutrifft. Der Ionisierungsgrad ζ_n ist nach Gl. (28) eine Funktion der temperaturabhängigen Molenbrüche γ_b und γ_u und wird sich daher mit der Temperatur ändern.

Ersetzt man in Gl. (73) grad φ gemäß Gl. (60) durch den spezifischen Widerstand ρ und differenziert nach der Temperatur, so erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial T} = & -x \frac{zFd}{R} \left\{ \left(\frac{1}{T} \frac{d\rho}{dT} - \frac{\rho}{T^2} \right) \left[\frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} (\zeta_b - \zeta_u) \frac{\gamma_u}{\gamma_b + \gamma_u} + \right. \right. \\ & + \left. \left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \right) \zeta_n \right] + \frac{\rho}{T} \left[\frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} \frac{\zeta_b - \zeta_u}{\gamma_b + \gamma_u} \frac{d\gamma_b}{dT} + \right. \\ & \left. \left. + \left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \right) \frac{d\zeta_n}{dT} \right] \right\} \quad (75) \end{aligned}$$

und weiter mit den Gl. (73) und (60):

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial T} = & \left(\frac{d \ln \rho}{dT} - \frac{1}{T} \right) \ln Q_{\max} - x \frac{zFd}{R} \frac{\rho}{T} \left[\frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} \frac{\zeta_b - \zeta_u}{\gamma_b + \gamma_u} \frac{d\gamma_b}{dT} + \right. \\ & \left. + \left(\frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} + \frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \right) \frac{d\zeta_n}{dT} \right]. \quad (76) \end{aligned}$$

Der letzte Term der rechten Seite von Gl. (76) kann noch umgeformt werden: Differenzieren von Gl. (28) nach der Temperatur ergibt:

$$\frac{d\zeta_n}{dT} = \frac{1}{\gamma_b + \gamma_u} \left(\zeta_b \frac{d\gamma_b}{dT} + \zeta_u \frac{d\gamma_u}{dT} \right). \quad (77)$$

Da die Summe der Molenbrüche $\gamma_b + \gamma_u$ temperaturabhängig ist, gilt:

$$\frac{d\gamma_b}{dT} = - \frac{d\gamma_u}{dT}. \quad (78)$$

Gl. (77) geht mit Gl. (78) über in:

$$\frac{d\zeta_n}{dT} = - \frac{d\gamma_u}{dT} \frac{\zeta_b - \zeta_u}{\gamma_b + \gamma_u}. \quad (79)$$

Dieser Ausdruck für $d\zeta_n/dT$ wird in Gl. (76) eingesetzt und man erhält:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial T} = & \left(\frac{d \ln \rho}{dT} - \frac{1}{T} \right) \ln Q_{\max} - x \frac{zFd}{R} \frac{\rho}{T} \cdot \\ & \cdot \left(\frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} - \frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} - \frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} \right) \frac{\zeta_b - \zeta_u}{\gamma_b + \gamma_u} \frac{d\gamma_u}{dT}. \quad (80) \end{aligned}$$

Im Klammerausdruck des zweiten Terms der rechten Gleichungsseite ist $(\zeta_{1b} - \zeta_{2b})/\zeta_b$ gegenüber $(r_{2bu} - r_{1bu})/r_{bu}$ gemäß Gl. (53) vernachlässigbar. Außerdem ergibt sich aus den Gl. (42) und (43):

$$\frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \approx \frac{m_n(m_2 - m_1)}{m_1 m_2} \quad (81)$$

und weiter durch Vergleich mit der Beziehung (49):

$$\frac{r_{2bn} - r_{1bn}}{r_{bn}} \approx \frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b}, \quad (82)$$

so daß auch $(r_{2bn} - r_{1bn})/r_{bn}$ gegenüber $(r_{2bu} - r_{1bu})/r_{bu}$ vernachlässigt werden kann. Damit vereinfacht sich Gl. (80) zu:

$$\frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial T} = \left(\frac{d \ln \rho}{dT} - \frac{1}{T} \right) \ln Q_{\max} - x \frac{z F d \rho}{R T} \frac{r_{2bu} - r_{1bu}}{r_{bu}} \frac{\zeta_b - \zeta_u}{\gamma_b + \gamma_u} \frac{d \gamma_u}{dT}. \quad (83)$$

Der zweite Term auf der rechten Seite von Gl. (83) ist auf jeden Fall negativ. Dies geht aus den Beziehungen (47) und (74) und der Tatsache hervor, daß der Molenbruch γ_u mit steigender Temperatur nur kleiner werden kann, was einem negativen Vorzeichen des Differentialquotienten $d \gamma_u / d T$ entspricht.

Wenn der Klammerausdruck des ersten Terms $\left(\frac{d \ln \rho}{dT} \right) - 1/T$ ebenfalls negativ ist, ergibt sich aus Gl. (83) eindeutig:

$$\frac{\partial \ln Q_{\max}}{\partial T} < 0, \quad (84)$$

was bedeutet, daß der Trennfaktor Q_{\max} mit steigender Temperatur kleiner wird.