

besten ein Bleizählrohr von 0,1 mm Wandstärke, außen mit Aluminium umgeben, dessen Empfindlichkeit nur in engen Grenzen schwankt. Bei sehr schwachen γ -Strahlungen von weniger als 1 eMV Energie kann man mit Hilfe einer einfachen Relativmessung mit einem Blei- und einem Aluminiumzählrohr die ungefähre Energie der γ -Strahlung bestimmen.

c) Die Kenntnis der absoluten Nachweiswahrscheinlichkeit macht viele Anwendungen möglich. Z. B. läßt sich bei Positronenstrahlern einfach entscheiden, ob außer der Vernichtungsstrahlung noch γ -Strahlung ausgesandt wird. Bei β -Umwandlung mit γ -Strahlung läßt sich entscheiden, ob die γ -Strahlung die erwartete Häufigkeit hat, oder ob es notwendig ist, mehrfache Übergänge oder andere Prozesse anzunehmen. Bei Koinzidenzmessungen zwischen β - und γ -Strahlen besteht jetzt die Möglichkeit, aus der Koinzidenzhäufigkeit pro β -Ausschlag die mittlere γ -Energie pro β -Strahl zu ermitteln. Man braucht dazu ein γ -Zählrohr, dessen Empfindlichkeit sich stark mit der Energie ändert, also am besten ein Aluminiumzählrohr.

d) Besonders zu erwähnen sind zwei Möglichkeiten, die sich aus den Empfindlichkeitskurven er-

geben. Das Bleizählrohr variiert im Bereich von 150 bis 1500 ekV nur wenig in der Empfindlichkeit. Man kann übersehen, daß die Unterschiede nur noch 10–15% vom Mittelwert abweichen werden, wenn man die Bleischicht von 0,1 mm auf 0,2 mm erhöht. In diesem Bereich hat man dann ein Zählrohr konstanter Empfindlichkeit. Ein Zählrohrschlag entspricht dem Durchgang von 100 γ -Quanten durch das Zählvolumen, unabhängig von der γ -Energie.

Andererseits ist die Empfindlichkeit des Messingzählrohrs im Bereich 0,2 bis 3 eMV bis auf $\pm 10\%$ proportional der γ -Energie. Man kann erwarten, daß dieser Bereich noch bis etwa 0,1 eMV ausgedehnt wird, wenn man statt 0,5 mm Messing 2 mm Messing verwendet. Ein solches Zählrohr mißt die durchgegangene γ -Energie. Ein Zählrohrschlag entspricht 175 eMV durch das Zählrohrvolumen gestrahlter Energie. Damit läßt sich z. B. bei β -Strahlern bei bekannter β -Strahlstärke die γ -Energie pro Zerfall unmittelbar angeben. Durch Kombination der Messung mit Blei- und Messingzählrohr ergibt sich die mittlere Energie einer γ -Strahlung, die sonst mit Zählrohren nicht gemessen werden kann.

Die Phänomenologie zweier Verfahren zur Isotopentrennung

Von ALFRED KLEMM

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforsch. 1, 252–257 [1946]; eingegangen am 22. März 1946)

1. Wenn ein Isotopengemisch von $x = 0$ aus, wo die Konzentrationen konstant gehalten werden, in den positiven Halbraum hineindiffundiert, dann kann man jenseits x ein Gemisch gewinnen, dessen Trennfaktor Q näherungsweise durch $\ln Q = f \ln q$ gegeben ist, wo $q = D_j/D_k$ und $f = \ln(v^0/v)$. Dabei sind v^0 und v die Mengen pro Flächeneinheit, die 0 und x überschritten haben. 2. An der „wandernden Grenzfläche“ stromführender Salze entsteht eine Isotopenanreicherung, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten w_j und w_k der Isotope verschieden sind. Der Trennfaktor ist näherungsweise durch $\ln Q = f \ln q$ gegeben, wo $q = w_j/w_k$ und $f = 2w^0t/\sqrt{\pi Dt}$. w^0 ist die mittlere Relativgeschwindigkeit von Kat- und Anionen. Die Anreicherung erstreckt sich bis zum Abstand $\sqrt{\pi Dt}$ von der Grenzfläche.

Bei den meisten Verfahren zur Isotopentrennung erhält man wegen der Ähnlichkeit des Trennfaktors Q mit einer Potenz des Elementareffektes q und wegen der Kleinheit von $q - 1$ eine gute Näherungsformel für Q , wenn man in der Entwicklung von $\ln Q$ nach Potenzen von $q - 1$ nur

das erste Glied berücksichtigt, wenn man also schreibt

$$\ln Q = \pm f a. \quad (1)$$

Bei dieser Näherung ist es belanglos, ob a gleich $(q - 1)$ oder $\ln q$ oder z. B. $2(\sqrt{q} - 1)$ gesetzt wird. Der Elementareffekt q kann die Konstante



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

des Massenwirkungsgesetzes, der Quotient der Diffusionskoeffizienten oder der Quotient der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten, α kann der Thermoeffusionsfaktor sein. Der Trennfaktor Q für die Isotope j und k ist

$$Q_{jk} = \gamma_j \gamma'_k / (\gamma_k \gamma'_j). \quad (2)$$

γ und γ' sind Molenbrüche in den zwei Gemischen, auf die sich der Trennfaktor bezieht. f ist die Vervielfachung. Um Versuchsergebnisse durch Zahlenangaben für q , α oder μ präzise angeben zu können, ist es zweckmäßig, folgende Beziehungen zugrunde zu legen:

$$\alpha_{jk} = \ln q_{jk} = \mu \ln (m_j/m_k). \quad (3)$$

m Isotopenmasse, μ Masseneffekt. Die Definition (3) hat den Vorteil, daß dem Reziprokwert von q und m_j/m_k der α -Wert mit umgekehrtem Vorzeichen entspricht.

Gewisse Trennverfahren lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Bei den Verfahren erster Art ist die Vervielfachung f eine Funktion der Ausbeute N und der umgesetzten Menge N^0 ; und zwar gilt ungefähr

$$f = \ln (N^0/N). \quad (4)$$

Nur wenn die relative Ausbeute N/N^0 sehr klein ist, wird f groß. Bei den Verfahren zweiter Art besteht kein solcher Zusammenhang zwischen f , N und N^0 . Man kann diese Verfahren so gestalten, daß die Vervielfachung groß und die relative Ausbeute von der Größenordnung 1 ist. Wir erläutern dies an zwei einfachen Beispielen:

a) *Restverfahren*. Beim Eindampfen einer Flüssigkeit werde der Dampf kontinuierlich abgeführt, aber so langsam, daß an der Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf stets die Gleichgewichtsverteilung gewahrt bleibt. Dann ist der Trennfaktor zwischen der Flüssigkeit und dem entweichenden Dampf

$$q = N_j d N_k / (N_k d N_j). \quad (5)$$

N Flüssigkeitsmenge, $-dN$ pro Zeitelement entwickelte Dampfmenge, q Konstante des Massenwirkungsgesetzes. Die Integration ergibt

$$N_k^0/N_k = (N_j^0/N_j)^q \quad (6)$$

N^0 ursprüngliche Flüssigkeitsmenge. Der Trennfaktor zwischen dem Rest der Flüssigkeit und der ursprünglichen Flüssigkeit ist

$$Q = N_j N_k^0 / (N_k N_j^0) = (N_j^0/N_j)^{q-1}. \quad (7)$$

$$\text{Es ist} \quad \ln Q = f(q-1), \quad (8)$$

$$f = \ln (N_j^0/N_j). \quad (9)$$

Das Restverfahren ist also ein Verfahren erster Art.

b) *Gegenstrom*. Bei einer Rektifikationskolonne mit z Kammern sei der Trennfaktor zwischen Flüssigkeit und Gas innerhalb einer Kammer gleich q . Ist die Kolonne im Gleichgewicht, so besitzt das in die nächste Kammer aufsteigende Gas die gleiche Isotopenzusammensetzung wie die von der nächsten Kammer herablaufende Flüssigkeit. Also ist im Gleichgewicht der Trennfaktor zwischen den Flüssigkeiten zweier aufeinander folgender Kammern q und zwischen den Flüssigkeiten der ersten und letzten Kammer

$$Q = q^z. \quad (10)$$

Vergleicht man das gemittelte Mischungsverhältnis in der oberen Hälfte der Säule mit dem in der unteren Hälfte der Säule, so entspricht dem eine von der Zellenzahl abhängige Vervielfachung, wobei die relative Ausbeute von der Größenordnung 1 ist. Also sind Gegenstromverfahren Verfahren zweiter Art.

1. Spitzenverfahren¹

Ein Isotopengemisch möge von der Ebene $x=0$ aus in den positiven Halbraum hineindiffundieren. Es sei dafür gesorgt, daß die Konzentrationen bei $x=0$ konstant bleiben. Dann gilt im Idealfall für jede Isotopenart i die Anfangsbedingung

$$n_i = 0 \text{ für } t = 0 \text{ und } 0 < x < \infty, \quad (11)$$

die Randbedingung

$$n_i = n_i^0 \text{ für } x = 0 \text{ und } 0 < t < \infty \quad (12)$$

und die Differentialgleichung

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}. \quad (13)$$

x Ortskoordinate, t Zeit, n Menge pro Volumeneinheit, D Diffusionskonstante. Die Lösung lautet

$$n_i = n_i^0 [1 - \Phi(\xi_i)], \quad (14)$$

$$\xi_i = \frac{x}{2\sqrt{D_i t}}, \quad (15)$$

$$\Phi(\xi) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\xi e^{-\zeta^2} d\zeta. \quad (16)$$

¹ A. Klemm, Z. Physik. Chem. **193**, 29 [1943].

Für die Menge pro Flächeneinheit

$$v_i = \int_x^\infty n_i dx, \quad v_i^0 = \int_0^\infty n_i dx \quad (17) \quad (18)$$

erhält man

$$v_i = n_i^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_i t} \psi(\zeta_i), \quad (19)$$

$$v_i^0 = n_i^0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D_i t}, \quad (20)$$

$$\psi(\zeta) = e^{-\zeta^2} - \sqrt{\pi} \zeta [1 - \Phi(\zeta)]. \quad (21)$$

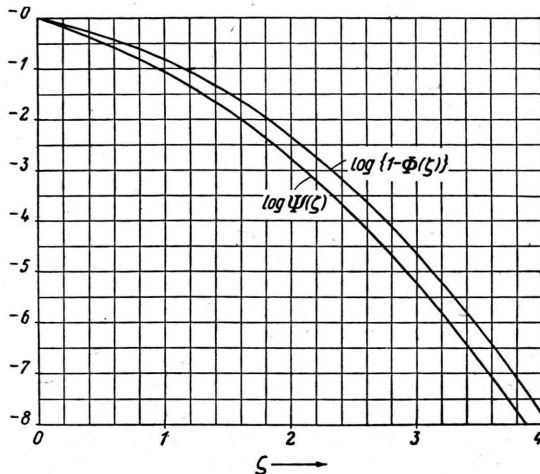


Abb. 1. Zur relativen Ausbeute beim Spitzenverfahren.

Abb. 1 zeigt die Zehnerlogarithmen der Funktionen $[1 - \Phi(\zeta)]$ und $\psi(\zeta)$. Wir definieren zwei Arten von Trennfaktoren durch

$$Q_{jk} = \frac{n_j n_k^0}{n_k n_j^0}, \quad Q_{jk}^* = \frac{v_j n_k^0}{v_k n_j^0}. \quad (22) \quad (23)$$

Einsetzen von (14) und (19) in (22) und (23) ergibt

$$\ln Q_{jk} = \ln [1 - \Phi(\zeta_j)] - \ln [1 - \Phi(\zeta_k)], \quad (24)$$

$$\ln Q_{jk}^* = \frac{1}{2} \ln D_j/D_k + \ln \psi(\zeta_j) - \ln \psi(\zeta_k). \quad (25)$$

Für $D_j/D_k \rightarrow 1$ wird aus (24) und (25) näherungsweise

$$\ln Q_{jk} = \frac{\partial \ln [1 - \Phi]}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial D} (D_j - D_k), \quad (26)$$

$$\ln Q_{jk}^* = \left(\frac{1}{2D} + \frac{\partial \ln \psi}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial D} \right) (D_j - D_k). \quad (27)$$

Einsetzen von (15), (16) und (21) in (26) und (27) ergibt

$$\ln Q_{jk} = f \alpha_{jk}, \quad f = \frac{\zeta \exp(-\zeta^2)}{\sqrt{\pi} [1 - \Phi(\zeta)]}, \quad (28) \quad (29)$$

$$\ln Q_{jk}^* = f^* \alpha_{jk}, \quad f^* = \frac{\exp(-\zeta^2)}{2\psi(\zeta)}, \quad (30) \quad (31)$$

$$\alpha_{jk} = (D_j - D_k)/D. \quad (32)$$

Der Elementareffekt ist

$$q_{jk} = D_j/D_k. \quad (33)$$

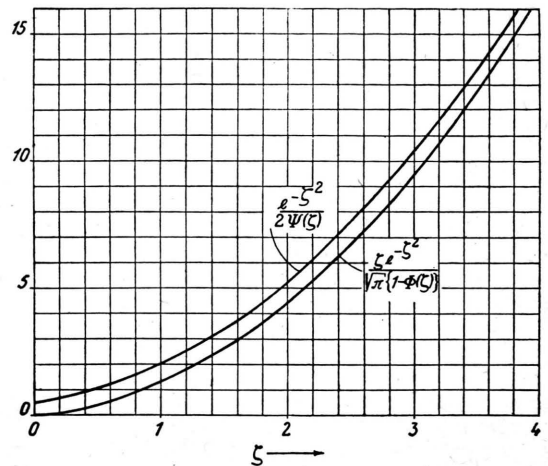


Abb. 2. Die Vervielfachung beim Spitzenverfahren.

Die Vervielfältigung $f(\zeta)$ bzw. $f^*(\zeta)$ gemäß (29) bzw. (31) ist in Abb. 2 dargestellt. Für $\zeta \rightarrow \infty$ gilt

$$1 - \Phi(\zeta) = \frac{\exp(-\zeta^2)}{\sqrt{\pi} \zeta}, \quad (34)$$

$$\psi(\zeta) = \frac{\exp(-\zeta^2)}{2\zeta^2}. \quad (35)$$

Einsetzen von (34) und (35) in (19), (29) und (31) ergibt die für $\zeta \rightarrow \infty$ gültigen Beziehungen

$$\ln(v^0/v) = f = f^* = \zeta^2. \quad (36)$$

Die relative Ausbeute v^0/v ist also logarithmiert für $q_{jk} \rightarrow 1$ und $\zeta \rightarrow \infty$ gleich der Vervielfachung, d. h. das Spitzenverfahren ist den Verfahren erster Art zuzuordnen. In Tab. 1 sind für $\sqrt{q} = 1,1$ und $\alpha = 0,2$ Werte für Q und Q^* eingetragen, die nach (24) und (25) bzw. (28) und (30) ausgerechnet worden sind.

Als Beispiel schildern wir einen Versuch, über den schon früher berichtet wurde¹. Es wurde eine Säule von 5 cm Länge und 2,5 cm Durchmesser her-

ζ	Q exakt	Q Näherung	Q* exakt	Q* Näherung
0	1	1	1,1	1,105
1	1,31	1,3	1,52	1,51
2	2,5	2,4	3,0	2,9
3	7,2	6,6	8,6	7,9
4	32	27	38	33

Tab. 1.

gestellt, die auf der einen Seite (1 cm) aus Cu_2S und auf der anderen Seite (4 cm) aus Ag_2S bestand. Diese Säule wurde während 12 Std. auf 450°C gehalten. Die Cu- und Ag-Ionen sind in den genannten Salzen bei Zimmertemperatur praktisch unbeweglich, oberhalb des Umwandlungspunktes (91°C bei Cu_2S , 179°C bei Ag_2S) dagegen sehr beweglich. Während der 12 Std. trat also eine unvollständige Vermischung der Cu- und Ag-Ionen ein. Nach Abkühlung wurde am Ende des Ag_2S -Teiles ein 1,5 cm dickes Stück abgeschnitten und daraus wurden einige 10 mg Cu gewonnen. Die massenspektrographische Analyse ergab als Trennfaktor dieses Kupfers in bezug auf natürliches Kupfer ungefähr 1,055. Wenn die Isotopenhäufigkeiten beim natürlichen Kupfer 70,1% ^{63}Cu und 29,9% ^{65}Cu sind², so enthielt das angereicherte Kupfer ungefähr 71,1% ^{63}Cu und 28,8% ^{65}Cu . Die Theorie für den Halbraum ist bei der gewählten Verkürzung der Anordnung im Vergleich zur Meßgenauigkeit ohne beachtlichen Fehler anwendbar. Die ursprünglich scharfe Grenze zwischen Cu_2S und Ag_2S ist die Ebene $x = 0$. Dort herrscht die zeitlich konstante Cu-Konzentration n^0 , die gleich der halben Cu-Konzentration im reinen Cu_2S ist. Die in der Theorie vorkommenden Größen waren beim Experiment:

$D = 1,1 \text{ cm}^2/\text{d}$, $n^0 = 2,25 \text{ g Cu/cm}^3$, $\ln(m_2/m_1) = 0,031$, $x = 2,5 \text{ cm}$, $t = 0,5 \text{ d}$. Daraus folgt: $\zeta = 1,68$, $\psi(\zeta) = 7,8 \cdot 10^{-3}$, $v = 14,6 \text{ mg Cu/cm}^2$, $f^* = 4$. Massenspektrographisch wurde gefunden: $\ln Q^* = 0,055 \pm 0,025$. Daraus folgt: $\ln(D_1/D_2) = 0,0137 \pm 0,0062$, $\mu = -0,44 \pm 0,2$.

2. Stauverfahren³

Zur Beschreibung des Stauverfahrens wollen wir uns einen konkreten Fall vorstellen: Der positive Halbraum sei mit geschmolzenem PbCl_2 erfüllt, der negative mit geschmolzenem TlCl . Es werde nun

² H. Ewald, Z. Physik **122**, 487 [1944].

³ A. Klemm, Naturwiss. **32**, 69 [1944]; Z. Physik **123**, 10 [1944].

ein elektrisches Feld in der x -Richtung angelegt. Dann werden die Kationen im Mittel relativ zu den Chlorionen sehr bald eine stationäre ortsunabhängige Wanderungsgeschwindigkeit w^0 annehmen. Das ist trotz der größeren Leitfähigkeit von PbCl_2 gegenüber dem TlCl dadurch möglich, daß sich an der Grenzfläche infolge Abwanderns der Pb-Ionen ein Chlorionenüberschuß und damit eine negative Raumladung bildet, deren Feld sich dem äußeren Feld überlagert. Die dabei entstehenden Konzentrationsänderungen sind vernachlässigbar klein. Die Grenzfläche bleibt bis auf eine geringfügige Diffusionsverbreiterung scharf, weil sich Pb- und Tl-Ionen, die an Stellen gleicher Feldstärke sind, wegen des Unterschiedes ihrer Beweglichkeiten im Sinne einer Verschärfung der Grenzfläche gegeneinander verschieben. Die Ebene $x = 0$ sei für alle Zeiten die Grenzfläche.

Die z Bleisotope mögen nun die Konzentrationen n_i , die ortsunabhängigen Anfangskonzentrationen n_i^0 , die konstanten Diffusionskoeffizienten D_i und an Stellen ohne Konzentrationsgradienten die Wanderungsgeschwindigkeiten w_i relativ zu den Chlorionen besitzen. Die $(z-1)$ Elementareffekte

$$q_{jk} = w_j/w_k \quad (37)$$

seien konstant. Die w_i sind wegen der durch Raumladungen entstehenden Ortsabhängigkeit der Feldstärke Funktionen von x und t . Die Summe der Teilchenströme ist null:

$$\sum_{i=1}^{i=z} \left[(w_i - w^0) n_i - D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} \right] = 0. \quad (38)$$

Es gelten die z Differentialgleichungen

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = - (w_i - w^0) \frac{\partial n_i}{\partial x} - n_i \frac{\partial w_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2}. \quad (39)$$

Die z Anfangsbedingungen lauten

$$n_i = n_i^0 \text{ für } t = 0 \text{ und } 0 < x < \infty, \quad (40)$$

und die z Randbedingungen

$$(w_i - w^0) n_i - D_i \frac{\partial n_i}{\partial x} = 0 \text{ für } x = 0 \text{ und } 0 < t < \infty. \quad (41)$$

Da die vollständige Integration dieses Gleichungssystems zu schwierig ist, machen wir die Annahme, daß außer einem häufigen Isotop nur Isotope beteiligt sind, deren Konzentrationen zu jeder Zeit sehr klein sind. Dann ist die Leitfähigkeit und deshalb die Feldstärke und deshalb w_i

konstant, und wir haben z unabhängige Differentialgleichungen

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -(w_i - w^0) \frac{\partial n_i}{\partial x} + D_i \frac{\partial^2 n_i}{\partial x^2} \quad (42)$$

und z unabhängige Randbedingungen (41). Die Lösung kann man einer Arbeit von M. Mason und W. Weaver⁴ entnehmen. Sie lautet

$$n_i = n_i^0 \Omega(\zeta_i, \vartheta_i), \quad (43)$$

$$\Omega(\zeta, \vartheta) = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \vartheta e^{-(\vartheta - \zeta)^2} + \frac{1}{2} [1 - \Phi(\vartheta - \zeta)] + \frac{1}{2} [1 + 4\vartheta(\vartheta + \zeta)] [1 - \Phi(\vartheta + \zeta)] e^4 \zeta \vartheta, \quad (44)$$

$$\zeta_i = \frac{x}{2\sqrt{D_i t}}, \quad \vartheta_i = \frac{w_i - w^0}{2} \sqrt{\frac{t}{D_i}}. \quad (45) (46)$$

Ist j eines der seltenen und k das häufige Isotop, so ist der Trennfaktor

$$Q_{jk} = n_j n_k^0 / (n_k n_j^0) \quad (47)$$

gegeben durch

$$Q_{jk} = \Omega(\zeta_j, \vartheta_j) \quad (48)$$

und es ist

$$w_j - w^0 = w_j - w_k. \quad (49)$$

Ist j das häufige und k eines der seltenen Isotope, so hat man

$$Q_{jk} = 1/\Omega(\zeta_k, \vartheta_k) \quad (50)$$

und

$$w_k - w^0 = -(w_j - w_k). \quad (51)$$

Allgemein gilt

$$\ln Q_{jk} = \ln \Omega(\zeta_j, \vartheta_j) - \ln \Omega(\zeta_k, \vartheta_k), \quad (52)$$

und näherungsweise für

$$D_j/D_k \rightarrow 1 \text{ und } w_j/w_k \rightarrow 1:$$

$$\ln Q_{jk} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial D} (D_j - D_k) + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial \vartheta} \left[\frac{\partial \vartheta}{\partial D} (D_j - D_k) + \frac{\partial \vartheta}{\partial w} (w_j - w_k) \right]. \quad (53)$$

Da in (53) $\partial \vartheta / \partial D$ sowie $\partial \vartheta / \partial w$ für $w_j = w_k = w^0$ und $\partial \ln \Omega / \partial \zeta$ sowie $\partial \ln \Omega / \partial \vartheta$ für $\vartheta = 0$ zu bilden ist, reduziert sich (53) zu

$$\ln Q_{jk} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial \vartheta} \right)_{\vartheta=0} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{t}{D}} (w_j - w_k). \quad (54)$$

⁴ Physic. Rev. **23**, 424 [1924].

Durch Einsetzen von (44) in (54) ergibt sich

$$\ln Q_{jk} = -f \alpha_{jk}, \quad (55)$$

$$f = (2 w^0 t / \sqrt{\pi D t}) \psi(\zeta), \quad (56)$$

$$\alpha_{jk} = (w_j - w_k) / w^0. \quad (57)$$

$\psi(\zeta)$ ist durch (21) definiert. In Abb. 3 ist Q_{jk} für $x=0$ als Funktion von $^{1/2}(w_j - w_k) \sqrt{t/D}$ nach

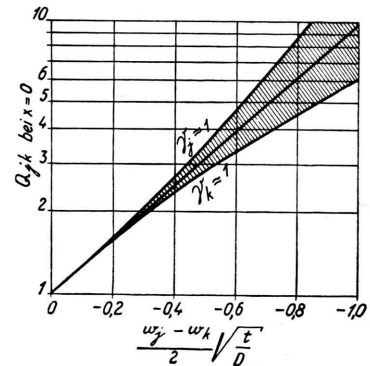


Abb. 3. Der Trennfaktor an der stauenden Grenzfläche.

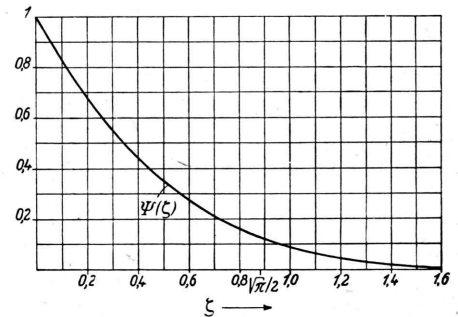


Abb. 4. Der räumliche Verlauf des Trennfaktors beim Stauverfahren.

(48), (50) und (55) eingetragen. In dem schraffierten Gebiet der Abb. 3 müssen alle Q_{jk} für $x=0$ und beliebige Isotopenmischungen ($w_i = \text{konstant}$) liegen. Die Näherung (55) ist am Anfang des Stauvorganges für beliebige Mischungen brauchbar und zeigt, daß das Stauverfahren ein Verfahren zweiter Art ist.

In Abb. 4 ist $\psi(\zeta)$ nach (21) als Funktion von ζ aufgetragen. $\psi(\zeta)$ läßt sich schematisieren durch eine Funktion $\psi'(\zeta)$, die definiert ist durch

$$\left. \begin{aligned} \psi'(\zeta) &= 1 - 2\zeta / \sqrt{\pi} \text{ für } 0 < \zeta < \sqrt{\pi}/2, \\ \psi'(\zeta) &= 0 \text{ für } \sqrt{\pi}/2 < \zeta < \infty. \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

$\psi(\zeta)$ ähnelt $\psi'(\zeta)$, denn die Ableitungen beider Funktionen sind ≤ 0 , $\psi(0) = \psi'(0) = 1$ und

$$\int_0^{\infty} \psi(\zeta) d\zeta = \int_0^{\infty} \psi'(\zeta) d\zeta = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (59)$$

Die praktische Reichweite der Anreicherung ist derjenige Abstand x von der Grenzfläche, bei dem $\psi'(\zeta)$ verschwindet, also

$$x = \sqrt{\pi D t}. \quad (60)$$

Die Näherungslösung (55) erhält man auch, wenn man (39) und (41) in für den Anfang des Stauvorganges zulässiger Weise ändert. Man schreibe nämlich (39) und (41) in der Form

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln n_i}{\partial t} = & -(w_i - w^0) \frac{\partial \ln n_i}{\partial x} - \frac{\partial w_i}{\partial x} \\ & + D_i \left(\frac{\partial \ln n_i}{\partial x} \right)^2 + D_i \frac{\partial^2 \ln n_i}{\partial x^2}, \end{aligned} \quad (61)$$

$$(w_i - w^0) - D_i \frac{\partial \ln n_i}{\partial x} = 0 \text{ bei } x = 0, \quad (62)$$

setze $w_i = \text{konstant}$ und streiche in (61) die Glieder mit $\partial \ln n_i / \partial x$, weil aus (62) zusammen mit der Anfangsbedingung (40) folgt, daß $\partial^2 \ln n_i / \partial x^2$ für $t = 0$ bei $x = 0$ unendlich groß ist. Man hat dann statt (61)

$$\frac{\partial \ln n_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \ln n_i}{\partial x^2}. \quad (63)$$

Die Lösung von (63) für (62) und (40) lautet

$$\ln(n_i/n_i^0) = -(4/\sqrt{\pi}) \partial_i \psi(\zeta_i). \quad (64)$$

Sie führt, in (53) statt $\ln \Omega(\zeta_i, \vartheta_i)$ eingesetzt, zu (55).

Zum Schluß bringen wir eine Überlegung, die bei der praktischen Bestimmung des Elementareffektes nützlich sein kann: Wir denken uns einen mit PbCl_2 gefüllten Behälter mit den Molinhalten N_i , der zwei Öffnungen für den Ein- und Austritt des Stromes besitzt. In Öffnung 1 befinde sich die stauende Grenzfläche. Öffnung 2 (Querschnitt S) möge genügend weit von Öffnung 1 entfernt sein, so daß die Konzentrationen n_i in und in der Umgebung der Öffnung 2 während der Versuchsdauer konstant bleiben. Dann ist ein Molinhalt des Behälters nach der Zeit t :

$$N_i = N_i^0 - S n_i^0 \frac{w_i - w^0}{w^0} \int_0^t w^0 dt. \quad (65)$$

Nun ist die durch Öffnung 2 getretene Ladungsmenge Q :

$$Q = S F n_{\text{Cl}}^0 \int_0^t w^0 dt. \quad (66)$$

F Faraday-Konstante. Einsetzen von (66) in (65) ergibt

$$\frac{w_i - w^0}{w^0} = \frac{N_i^0 - N_i}{N_i^0} \frac{F N_{\text{Cl}}^0}{Q}, \quad (67)$$

und für zwei Isotope j und k :

$$\frac{w_j - w_k}{w^0} = - \left(\frac{N_j}{N_j^0} - \frac{N_k}{N_k^0} \right) \frac{F N_{\text{Cl}}^0}{Q}. \quad (68)$$

Die Benützung von (68) zur Bestimmung des Elementareffektes hat den Vorteil, daß man den Diffusionskoeffizienten nicht zu kennen braucht und daß Konvektion im Behälter zulässig ist, solange kein angereichertes Gemisch bis zur Öffnung 2 gelangt.