

Frankschen Normalvektors π und ist zu berechnen aus Gl. (16). Das Brechungsgesetz (7) und die Eikonalgleichung (9) gelten nur für ihn. Für den Brechungsindex n' der Elektronenoptik müssen Brechungsgesetz und Eikonalgleichung abgeändert werden, wie es W. Glaser³ macht. Bekanntlich geht man aber in der geometrischen Elektronenoptik häufig gar nicht von geometrisch-optischen Gesetzen aus, sondern von der elektrischen und magnetischen Ablenkung der Elektronen.

F. Schlußbemerkungen

In den oben behandelten Beispielen der Wellenausbreitung ist die Indexfläche eine algebraische Fläche 2. Grades. In der Kristalloptik und bei Radiowellen dagegen ist sie vom 4. Grad. Es tritt dann Doppelbrechung ein; denn das Brechungsgesetz lie-

fert mit einer Indexfläche 4. Grades im allgemeinen 4 Lösungen für die Welle im anisotropen Medium: zwei aufsteigende Wellen und zwei absteigende Wellen². Eine Indexfläche 4. Grades kann in inhomogenen (geschichteten) Medien auch zu allerlei sonderbaren Erscheinungen führen, wie das Beispiel der Radiowellen^{1,2} zeigt.

Die zitierten Arbeiten befassen sich mit Kristalloptik (4 und Ph. Frank³), mit Licht in bewegten Medien (Ph. Frank³), mit Radiowellen (1, 2, 6 und H. G. Boölker⁸), mit Schall bei Wind⁹ und mit Materiewellen oder der Schrödinger-Gleichung (12, 16, 18) sowie mit der eigentlichen geometrischen Elektronenoptik (20 und W. Glaser³). Die allgemeinen Gesetze der Wellenausbreitung in anisotropen Verhältnissen (abgesehen von dem hier ausführlich behandelten Gesetz) bringen Ph. Frank³ und H. Bremmer⁶.

Über einen konzentrationsabhängigen H-D-Austauschprozeß an den Oberflächen von Aluminiumkathoden

Von EVA KÜHNE-SAUTER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft
(ehem. Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Hechingen)

(Z. Naturforschg. 5a, 499—501 [1950]; eingegangen am 3. Mai 1949)

Es wird ein Deuterium-Anreicherungs-Prozeß untersucht, der an Aluminium-Oberflächen stattfindet, die im Vakuum mit D_2O - H_2O -Gemischen bestimmter Konzentration benetzt werden und als Kathoden einer Glimmentladung spektroskopischen Messungen zugänglich sind. Quantitative Spektraluntersuchungen ergeben eine Abhängigkeit der Anreicherung von der Konzentration der Ausgangsflüssigkeit. Es wird bei stärkerer D_2O -Konzentration eine Anreicherung des D in der Kathode festgestellt, während bei D_{aq}/H_{aq} -Verhältnissen $< 1:400$ eine Verminderung an Deuterium beobachtet wird.

Bei Helium-Glimmentladungen mit einer Schüler-Hohlkathode aus Aluminium tritt neben den Atomlinien von Al und He das Spektrum des Aluminiumhydrids auffallend intensiv in Erscheinung¹, da Aluminium immer Wasserstoff enthält, auch wenn es im Vakuum geschmolzen wurde. Bereits in früheren Arbeiten zeigten Schüler und Mitarbb.², daß Aluminiumhydrid nicht im Gasraum, sondern an der Metalloberfläche entsteht. Durch die starke Intensität des AlH-Spektrums müßte es möglich sein, neben diesem auch das Aluminium-Deuterid-Spektrum zu beobachten, da D:H im Verhältnis

¹ H. Schüler u. H. Gollnow, Z. Physik 93, 611 [1935].

² H. Schüler, H. Gollnow u. H. Haber, Z. Physik 111, 508 [1939].

1:6000 in der Natur vorkommt. Auch ist eine spektroskopische Beobachtung hier besonders günstig, da die 0-0-Bande³ von AlH bei 4241 Å in einem photographisch bequem zugänglichen Gebiet liegt und nach Rot abgeschattiert ist, so daß die nach kürzeren Wellen verschobene Bande des schweren Isotops wenigstens zu einem Teil ungestört erscheint. Außerdem sind die beiden Kanten um 6 Å gegeneinander verschoben und bei der zur Verfügung stehenden Dispersion gut getrennt. Das Mischungsverhältnis von H und D, wie es sich an oder in der Al-Oberfläche einstellt, kann somit spektroskopisch an der AlH-Bande geprüft werden.

Die Versuche wurden mit einer Entladungsröhre

³ Holst u. Hulthén, Z. Physik 90, 712 [1934].



ausgeführt (Abb. 1), deren Hohlkathode nach Schüler² einen zylindrischen Hohlraum von 4 mm Durchmesser hat. Die Anode ist eine ringförmige Scheibe, durch deren Öffnung hindurch beobachtet wird. Beide Elektroden bestehen aus Aluminium und werden mit Wasser gekühlt. An die Entladungsröhre ist ein Kreislauf angeschlossen (Abb. 2), der mit einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe betrieben wird und Kühlfallen zum Ausfrieren von Verunreinigungen enthält;

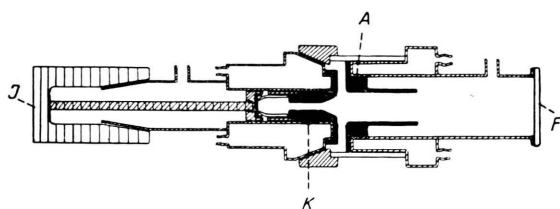


Abb. 1. Entladungsröhre mit Hohlkathode nach Schüler.
A: Al-Anode, K: Al-Kathode, F: Beobachtungsfenster,
I: Isoliergriff aus Hartgummi.

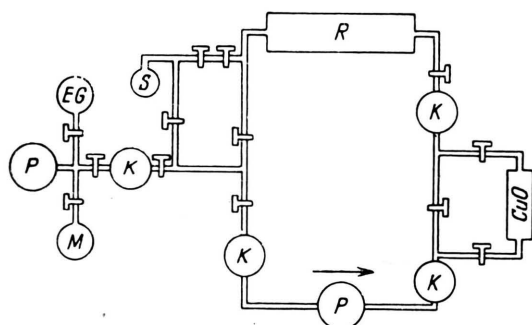


Abb. 2. Anordnung der Gesamtapparatur. K: Kühlfallen,
P: Pumpen, EG: Edelgas, S: Einfüllstutzen, M: MacLeod,
R: Röhre.

Wasserstoff wird durch Überleiten über erhitztes CuO adsorbiert. Die Glimmentladung brennt somit in einem sich laufend reinigenden Edelgasstrom. Der Wasserstoff an der Al-Kathode stammt aus dem Aluminium selbst, das durch die poröse Metalloberfläche stark H-Atome zu absorbieren vermag.

Für die Messung der AlH- und AlD-Bande wurde die Kathode durch Zerstäubung gereinigt, bis das Al-Spektrum sichtbar wurde, also alle Oxyd- bzw. Hydroxydschichten abgetragen waren. Auf die so gesäuberte Oberfläche ließ man im Vakuum während mehrerer Stunden den Dampf von 2 cm³ eines D₂O-H₂O-Gemisches einwirken, so daß sich auf der Kathode eine Feuchtigkeitshaut der Probe niederschlug. Der Dampf wurde darauf durch Ausfrieren in den Stutzen S zurückgefroren und die Glimmentla-

dung gezündet. Nach Durchschlagen der von der Benetzung neu gebildeten Oxyd- und Hydroxydschicht wurde das Al- und AlH-Spektrum sichtbar, dessen Intensität sich bis zu einem ziemlich konstanten Maximum verstärkte. Bei Belichtungszeiten von 3 bis 5 sec kann man die zu untersuchende 0-0-Bande von AlH (bei 4241 Å, die nach Rot abgeschattigt ist und einem Übergang von ¹I → ¹Σ entspricht) mit ausreichender Schwärzung photographieren.

Der Vorteil der beschriebenen Versuche liegt darin, die Untersuchungen direkt an der Metalloberfläche unter ganz besonders reinen Bedingungen vorzunehmen. Letztere sind durch das dauernde Arbeiten im Vakuum, durch die Reinigung der Metalloberflächen im Zerstäubungs-Verdampfungsprozeß und durch das Aufdampfen des Wassers erfüllt.

Auf diese Weise wurden D₂O- und H₂O-Gemische von 1:50 bis 1:500 Vol.-% überprüft und die Aufnahme einer jeden Probe bis zu 15-mal wiederholt.

Um den Zusammenhang zwischen den Intensitäten der Spektren und den vorgegebenen Mischungsverhältnissen der Proben zu erkennen, wurden die Belichtungszeiten der Aufnahmen im gleichen Verhältnis, wie D₂O und H₂O in der Probe enthalten waren, variiert und die Intensität der AlH-Bande der kurzen Belichtungszeit mit der Intensität der AlD-Bande der langen Belichtungszeit verglichen. Es wurden nur die zusammengehörenden Banden und die einander entsprechenden Rotationslinien benutzt, die als frei von Störlinien festgestellt worden waren. Der Vergleich der Intensitäten geschah durch Photometrierung mit einem automatischen Zeiß-Registrierphotometer. Es zeigte sich, daß der Schwarzschild-Exponent besonders bei anfänglich verwendeten älteren Platten stark von 1 abwich und daher Anlaß zu Fehlern gab. Die Aufnahmeserien wurden daher mit neuen Hauff-Platten mehrfach wiederholt und der Wert des Exponenten im Mittel zu 0,95 neu bestimmt.

Die Ergebnisse für die verschiedenen Konzentrationen zeigt Tab. 1.

Mischungsverhältnis D ₂ O : H ₂ O in der Röhre	Beob. Schwärzungs- Verhältnis AlD : AlH	AlD : AlH mit Exponent 0,95
1 : 50	1 : 103	1 : 81,6
1 : 100	1 : 164	1 : 127
1 : 200	1 : 180	1 : 139
1 : 300	1 : 290	1 : 218,5
1 : 400	1 : 505	1 : 370
1 : 500	1 : 1075	1 : 759

Tab. 1.

Die Versuche ergaben:

1. Spätestens am 2. Tag nach Einfüllen einer bestimmten Probe in die Apparatur stellte sich ein *konstantes* Intensitätsverhältnis von AlH zu AlD ein, das auch bei mehrfacher Wiederholung der Aufnahme reproduzierbar blieb, gleichgültig ob man vorher stärkere oder schwächere D₂O-Konzentration untersucht hatte.
2. Es war auch bei intensivster Behandlung der Kathode mit reinem D₂O nicht möglich, ein reines AlD-Spektrum auf der Platte zu erhalten. Das AlH blieb in Spuren stets daneben bestehen.

Die in Pkt. 2 beschriebene Tatsache beruht darauf, daß Aluminium H-Atome in starkem Maße im Kristallgefüge festhält. Wenn sich dieser Wasserstoff auch an der Hydridbildung beteiligt, könnte das eine Fälschung der Versuchsergebnisse verursachen, so daß nicht alles Aluminiumhydrid, das im Spektrum beobachtet wird, aus den H-Atomen der Probenmischungen stammt.

Schätzt man diesen Fehler ab, indem man den Anteil des AlH-Spektrums bei reinem D₂O als $\sim \frac{1}{6}$, $\frac{1}{4}$ oder $\frac{1}{3}$ ansetzt (was sicher mehr ist, als den Experimenten entspricht), so ergeben sich Korrekturen der ursprünglich experimentell gefundenen Kurve. In Abb. 3 ist diese mit den Korrekturkurven dargestellt. Die eingezeichneten Korrekturen liegen alle so, daß sie die Anreicherung nur noch verstärken. Der Trennfaktor ist vom Mischungsverhältnis der Wasserprobe abhängig und wird bei $D_{aq}/H_{aq} = 0,23\%$ zu Null.

⁴ A. Farkas, Trans. Faraday Soc. 33 I, 552 [1937].

⁵ W. Jost u. A. Widmann, Z. physik. Chem., Abt. B, 45, 285 [1939/40].

Offensichtlich ist der Austausch zwischen dem metallgebundenen Wasserstoff und dem Wasserstoff in der Wasserhaut für den Trenneffekt verantwortlich und man hätte bei der Deutung an die Untersuchung von Farkas⁴ über den Austausch des D-Atoms mit den

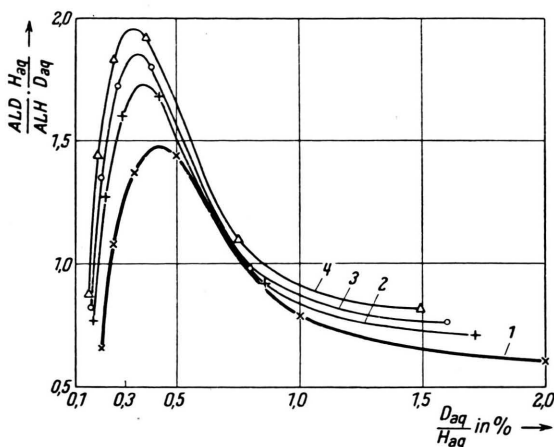


Abb. 3. 1: Kurve der Meßergebnisse, 2: Kurve mit Korrektur, $\frac{1}{6}$ Fremdwasserstoff, 3: Kurve mit Korrektur, $\frac{1}{4}$ Fremdwasserstoff, 4: Kurve mit Korrektur, $\frac{1}{3}$ Fremdwasserstoff.

H-Atomen bei der Elektrolyse zwischen Metall und Flüssigkeit sowie von Jost und Widmann⁵ über die Diffusion von Wasserstoff und Deuterium in Palladium zu denken. Die Konzentrationsabhängigkeit der Anreicherung bleibt allerdings völlig ungeklärt.

Hrn. Prof. Schüler möchte ich herzlich danken für das fördernde Interesse, das er dieser Arbeit zuteil werden ließ, sowie für die Möglichkeit, an seinen molekülphysikalischen Untersuchungen teilzunehmen.