

Anreicherung isotoper Moleküle in der Gleichstrom-Glimmentladung II¹

Der Vervielfachungsprozeß. Anreicherung von schwerem Wasserstoff

Von H. D. BECKEY, W. E. GROTH und K. H. WELGE

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 8a, 556—562 [1953]; eingegangen am 6. Juli 1953)

Die in früheren orientierenden Versuchen festgestellte Anreicherung des Deuteriums aus Wasserstoff-Deuteriumgemischen an der Kathodenseite einer Gleichstrom-Glimmentladung wurde in ihrer Abhängigkeit von der Länge und dem Querschnitt der Entladungsrohre, von Stromstärke, Gasdruck, Temperatur, Zeit und Beschaffenheit der Rohrwandungen systematisch untersucht. Die Ergebnisse werden durch eine Theorie der Vervielfachung des durch Dissoziation der Moleküle und Rekombination der Atome entstehenden Primärprozesses durch die in der Entladung auftretenden achsialen Strömungen gedeutet und Übereinstimmung zwischen den Meßergebnissen und den theoretischen Überlegungen festgestellt.

Vorläufige Versuche des einen von uns mit Harteck¹ hatten ergeben, daß bei Gleichstrom-Glimmentladungen in Edelgasen trotz weitgehender Variation der Versuchsbedingungen keine Änderung der Atomgewichte zwischen Anoden- und Kathodenseite innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,01 % zu beobachten ist; in Mischungen von Wasserstoff und Deuterium dagegen reichert sich das schwere Isotop an der Kathoden-, das leichte an der Anodenseite an.

Zur Erklärung der beobachteten Anreicherungen diente folgende Arbeitshypothese: Die Entladung bewirkt in einem molekularen Gas Dissoziation der Moleküle, die für isotope Molekülarten praktisch identisch ist; die Rekombination der entstehenden Atome erfolgt – abgesehen von der Wandkatalyse – in der Gasphase im Dreierstoß. Da die H-Atome um den Faktor $\sqrt{2}$ schneller fliegen als die D-Atome, werden in der Gasphase relativ mehr H- als D-Atome rekombinieren, so daß cet. par. mehr D- als H-Atome, dagegen mehr leichte als schwere Moleküle vorhanden sind.

Die Ionisierungsspannung der Wasserstoffatome beträgt 13,5 Volt, die der Wasserstoffmoleküle 15,4 Volt. In diesem Fall wird der Anteil der Atome am Stromtransport der positiven Ionen zur Kathode größer sein als der der Moleküle; das ist auch beim Stickstoff der Fall, während bei anderen Gasen, z. B. beim Sauerstoff, die Moleküle die geringere Ionisierungsspannung haben. Da im Atomionenstrom der relative Anteil des schweren Isotops grö-

ßer ist als der des leichten, ist eine Anreicherung des schweren Wasserstoffs an der Kathode zu erwarten, dessen Betrag u. a. von der stationären Atomkonzentration abhängig ist. Die größere Beweglichkeit des leichten Isotops dagegen bewirkt – wie die Versuche mit Edelgasen bewiesen – keine Anreicherung im entgegengesetzten Sinn, wahrscheinlich weil die Ladungsträger während des Transportes zur Kathode so häufige Umladungen erfahren, daß sich eine gleiche, mittlere Beweglichkeit für beide isotope Ionenarten ergibt.

Es wird über theoretische Ansätze zur Berechnung der Trennfaktoren und über neue systematische Untersuchungen über die Anreicherung von schwerem Wasserstoff in der Gleichstrom-Glimmentladung berichtet.

I. Die Versuchsausrüstung

Die verwendete Apparatur ist schematisch in Abb. 1 dargestellt: Die Entladungsrohre, deren Länge bis zu 15 m betrug, befanden sich in einem großen Wasserbad, dessen Temperatur konstant gehalten werden konnte. Für eine Versuchsreihe zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Anreicherungsvorganges wurde ein senkrecht stehendes Rohr von 3 m Länge verwendet, das von einem Kühlmantel umgeben war; mit Hilfe eines Thermostaten konnten Kühlflüssigkeiten konstanter Temperatur durch den Kühlmantel geleitet werden. Als Elektroden wurden Hohlelektroden aus vakuumgeschmolzenem Nickel verwendet, die im Hochvakuum durch einen Hochfrequenz-Generator ent gast wurden.

Um die dehydrierende Wirkung der Wasserstoffatome und -ionen auf das Hahnfett zu vermeiden, wurden am Entladungsrohr alle Hähne und Schlitte vermieden und als Absperrvorrichtungen Quecksilberventile verwendet; der Quecksilberdampf wurde

¹ I. Siehe: W. Groth u. P. Harteck, Naturwiss. 27, 390 [1939].



durch Kühlfallen von der Entladung ferngehalten. Als Vorratsgefäß, die während der Entladung mit der Anoden- und Kathodenseite des Entladungsrohres in Verbindung standen, dienten Kolben von 6 Liter bzw. 1 Liter Inhalt.

Die gleichgerichtete Hochspannung betrug je nach der Rohrlänge und dem Gasdruck 5–15 KV, der Entladungsstrom 50–300 mA. Für die Versuche wurden Mischungen von Wasserstoff und Deuterium im Verhältnis 1:1 verwendet; die Mischungsverhältnisse wurden massenspektrometrisch bestimmt.

den, die zu einem relativen Überschuß der schweren Ionen über die leichten führt.

Das Verhältnis der molekularen Geschwindigkeiten der H- und D-Atome ist gleich $\sqrt{2}$. Das Verhältnis der schweren zu den leichten Atomen wird infolgedessen zwischen 1 und $\sqrt{2}$ liegen. Die experimentell bestimmten Gesamtanreicherungen sind jedoch unter günstigen Versuchsbedingungen erheblich höher; maximal wurden unter unseren Ver-

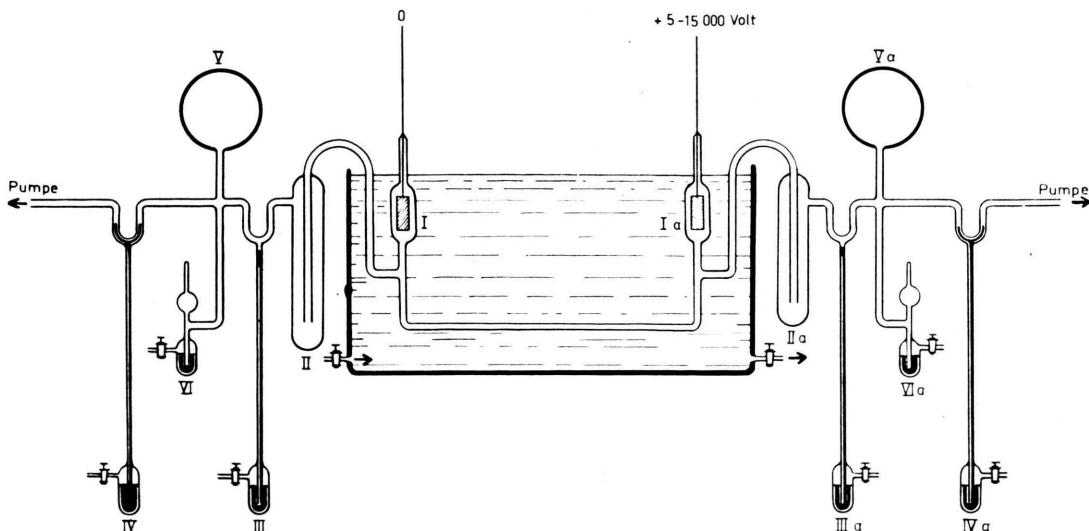


Abb. 1. Versuchsanordnung.

II. Theorie des Anreicherungsvorganges

Eine vollständige Theorie des Anreicherungsvorganges müßte den örtlichen und zeitlichen Konzentrationsverlauf von insgesamt 14 Komponenten berücksichtigen, denn die Entladung enthält H- und D-Atome, H_2^- , HD- und D_2 -Moleküle und außer den Ionen dieser Atom- und Molekülarten auch H_3^+ -, H_2D^+ -, HD_2^+ - und D_3^+ -Ionen. Die Rechnungen können deshalb nur mit gewissen Vereinfachungen durchgeführt werden.

Bei der theoretischen Behandlung wird der Gesamtvorgang der Anreicherung zweckmäßigerweise in zwei Teilprobleme gegliedert und zwar in den Primärprozeß und den Vervielfachungsprozeß.

1. Der Primärprozeß

Unter dem Primärprozeß soll das Zusammenwirken aller Elementarprozesse in der Entladung – der Dissoziation und Rekombination, der Ionisation der Atome und Moleküle – verstanden wer-

suchsbedingungen Trennfaktoren von 2,0 gefunden. Daraus ergibt sich, daß ein Vervielfachungsprozeß wirksam ist, unter dem der Einfluß von Transport durch die positiven Ionen zur Kathode und Rückdiffusion in Richtung zur Anode auf die Erhöhung der primären Anreicherung verstanden werden soll.

Das Verhältnis der Relativkonzentrationen von schweren und leichten Ionen werde durch den Primärprozeß um den Faktor α ($\alpha > 1$) vergrößert. Zur Bestimmung von α ist eine genaue Kenntnis der Atomkonzentrationen in der Entladung erforderlich, die u. a. stark von der Beschaffenheit der Wandoberfläche des Entladungsrohres, außerdem vom Gasdruck und von der Stromstärke abhängig sind. Ferner müssen die Relativkonzentrationen der verschiedenen Ionenarten, H^+ , H_2^+ , H_3^+ , D^+ , D_2^+ , D_3^+ usw., bekannt sein. Wir sind zur Zeit mit Versuchen beschäftigt, durch welche die Atomkonzentrationen optisch bzw. nach der Spaltmethode und die Ionenkonzentrationen durch massenspektrometrische Analyse bestimmt werden sollen. Zu-

nächst beschränken wir uns darauf, α von der Größenordnung 1,1 bis 1,2 anzunehmen.

2. Die im Entladungsrohr auftretenden achsialen Strömungen

In der positiven Säule entstehen in axialer Richtung Strömungen, deren separierender und nicht-separierender Anteil untersucht werden sollen. Experimentell findet man während der Entladung an der Anode einen höheren Druck als an der Kathode. Die Druckdifferenz Δp verursacht eine Poiseuillesche Rückströmung \dot{V}_p von der Anode zur Kathode, welche die entgegengesetzt gerichtete Strömung \dot{V}_e kompensiert. Die Strömung \dot{V}_e wird nach Druyvesteyn² durch die Kraft verursacht, die von den Elektronen in der Nähe der Rohrwand auf das neutrale Gas übertragen wird. Druyvesteyn findet für die Strömung \dot{V}_e die Formel:

$$\dot{V}_e \cong \frac{2,5 \pi n^- e E \lambda_+^3}{\eta} (R - \frac{9}{2} \lambda_+) \quad (R = \text{Radius})$$

($n^- e$ Ladungsdichte, E Feldstärke, λ_+ freie Weglänge der Ionen, η Zähigkeit); Einsetzen der Zahlenwerte unter von uns verwendeten Versuchsbedingungen ergibt für \dot{V}_e einen Wert von etwa $35 \text{ cm}^3/\text{sec}$. Bei einer Rohrlänge von $10,65 \text{ m}$, einem Rohrdurchmesser von 10 mm , einem Druck von $0,3 \text{ Torr}$ und einer Druckdifferenz von $0,1 \text{ Torr}$ ergibt sich eine Poiseuille-Strömung von

$$\dot{V}_p = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8 \eta L} \cong 32 \text{ cm}^3/\text{sec}$$

in hinreichender Übereinstimmung mit dem für \dot{V}_e gefundenen Wert.

Die Abhängigkeit der Druckdifferenz von Strom, Feldstärke, Molekulargewicht, Rohrlänge, Druck und Radius faßte Rüttenauer³ in einer experimentell gut gestützten, empirischen Beziehung zusammen:

$$\Delta p = 2,4 \cdot 10^{-6} \frac{i E \sqrt{M}}{p R^4} L \text{ Torr},$$

wenn i in Amp, E in Volt/cm gemessen werden.

Für die Abhängigkeit der Druckdifferenzen von den in dieser Formel enthaltenen Parametern fanden wir Übereinstimmung mit der Formel von Rüttenauer.

Die Strömungen \dot{V}_p und \dot{V}_e sind viskos und daher nicht-separierend. Daß die Anreicherung der

Isotope nicht durch diese Strömungen verursacht wird, ergibt sich auch daraus, daß sich der Endzustand der Anreicherung bei einer Transportgeschwindigkeit von etwa $35 \text{ cm}^3/\text{sec}$ in einem Bruchteil der gemessenen Zeit einstellen müßte. Der für die Anreicherung maßgebende Strom muß in der Größenordnung $1 \text{ cm}^3/\text{sec}$ liegen. Dies trifft, wie sich zeigen wird, für den durch die Ionen verursachten Transport zu.

Bisher war bei der Berechnung des pro Sek. transportierten Volumens der Transport durch die Ionen zur Kathode außer acht gelassen worden. Der Strom i^+ geteilt durch die Zahl der neutralen Atome pro cm^3 , n_a , stellt ebenfalls ein pro Sek. durch den Querschnitt der Säule strömendes Volumen $V_0^+ = i^+ / n_a$ dar. Der Ionenstrom läßt sich aus der Beweglichkeit μ^+ , der Feldstärke E , dem Rohrquerschnitt πR^2 und der Ionenkonzentration n^+ berechnen. Da letztere nach der Schottkyschen Diffusionstheorie der positiven Säule von der Achse zur Wand proportional zur Bessel-Funktion 0-ter Ordnung J_0 abfällt, muß man zur Berechnung des Gesamtstromes über den Rohrquerschnitt integrieren:

$$\begin{aligned} i^+ &= 2\pi \mu^+ e E n^+ \int_0^R r J_0 \left(\frac{2,4 r}{R} \right) dr \\ &= 1,36 \mu^+ e E n^+ R^2, \\ V_0^+ &= 1,36 \frac{R^2 n^+ \mu^+ e}{n_a} E. \end{aligned} \quad (1)$$

Durch Einsetzen der Zahlenwerte findet man einen Transport durch die Ionen \dot{V}_0^+ von etwa $1-2 \text{ cm}^3/\text{sec}$.

Für die weiteren Überlegungen soll der Überdruck an der Anode außer acht gelassen werden; das Gleichgewicht zwischen der durch die Elektronen übertragenen Kraft und dem Überdruck an der Anode stellt sich unabhängig vom Anreicherungsmechanismus ein und beeinflußt diesen nicht.

3. Der Vervielfachungsprozeß und die Transportgleichung

An der Anode und an der Kathode seien große Vorratsbehälter angebracht. Die Ionen gelangen zur Kathode, werden dort entladen und wandern in den Vorratsbehälter. Sie erzeugen eine kleine Druckerhöhung, die zu einer Poiseuilleschen Rückströmung führt. Diese Druckerhöhung ist klein im Vergleich zum entgegengesetzt gerichteten Über-

² M. J. Druyvesteyn, Physica **2**, 255 [1935].

³ A. Rüttenauer, Z. Physik **10**, 269 [1922].

druck an der Anode. Da die Poiseuille-Strömung nicht-separierend ist, strömt das Gemisch in der Zusammensetzung, die jeweils im Vorratsbehälter herrscht, aus diesem in die Entladung zurück.

Hier unterliegt das bereits an schwerer Komponente angereicherte Gemisch erneut dem Primärprozeß; es erfolgt eine weitere Anreicherung zugunsten der schweren Komponente um den Faktor α und somit eine weitere Erhöhung der Konzentration der schweren Komponente im Vorratsbehälter an der Kathode. Die Anreicherung der schweren Komponente im Vorratsbehälter an der Kathode wächst kontinuierlich an, bis sie durch die immer stärker werdende Rückdiffusion infolge des sich ausbildenden Konzentrationsgefälles zwischen Kathoden- und Anodenseite begrenzt wird. Die Transportgleichung wird für die schwere Komponente abgeleitet. Zur Abkürzung führen wir die folgenden Größen ein:

$\Delta \dot{V}_s \equiv$ Differenz der pro sec durch die Ionen und die Poiseuillesche Rückströmung transportierten Volumina;

$\dot{V}_0^+ = \dot{V}_s^+ + \dot{V}_L^+ \equiv$ pro sec durch die Ionen transportiertes Gesamtvolumen;

$V_0 = V_s + V_L \equiv$ Gesamtvolumen der beiden Komponenten im Vorratsbehälter an der Kathodenseite.

$$\begin{aligned} \Delta \dot{V}_s &= \dot{V}_s^+ - (\dot{V}_L^+ + \dot{V}_s^+) \frac{V_s + \dot{V}_s^+ dt}{V_L + V_s + \dot{V}_L^+ dt + \dot{V}_s^+ dt} \\ &= \frac{V_L \dot{V}_s^+ - V_s \dot{V}_L^+}{V_L + V_s + \dot{V}_L^+ dt + \dot{V}_s^+ dt}, \end{aligned}$$

$$\Delta \dot{V}_s = \frac{V_L \dot{V}_s^+ - V_s \dot{V}_L^+}{V_L + V_s} \quad \text{für } dt \rightarrow 0.$$

Wegen der Beziehung

$$\dot{V}_s^+ / \dot{V}_L^+ = \alpha V_L / V_s$$

folgt

$$\Delta \dot{V}_s = \frac{V_s}{V_s + V_L} \dot{V}_L^+ (\alpha - 1).$$

Wenn der Molenbruch γ eingeführt, d. h.

$$\dot{V}_L^+ = \dot{V}_0^+ \cdot \gamma_L, \quad \gamma_L = 1 - \gamma_s$$

gesetzt wird, ergibt sich:

$$\Delta \dot{V}_s = \gamma_L \gamma_s \dot{V}_0^+ (\alpha - 1) = \dot{V}_0^+ \gamma_s (1 - \gamma_s) (\alpha - 1). \quad (2)$$

Für den Rückdiffusionsstrom gilt die Beziehung:

$$-\dot{V}_s = F D \frac{dc_s}{(c_s + c_L) dx} = F D \frac{d\gamma_s}{dx}. \quad (3)$$

Durch Gleichsetzen von (2) und (3) findet man:

$$\frac{d\gamma_s}{\gamma_s (1 - \gamma_s)} = \frac{\dot{V}_0^+ (\alpha - 1) dx}{F D} = \frac{d\gamma_s}{\gamma_s} + \frac{d\gamma_s}{1 - \gamma_s}.$$

Integration über dx von der Anode bis zur Kathode ergibt:

$$\frac{\gamma_{s_K}}{1 - \gamma_{s_K}} \cdot \frac{1 - \gamma_{s_A}}{\gamma_{s_A}} = \frac{\gamma_{s_K}}{\gamma_{L_K}} \cdot \frac{\gamma_{L_A}}{\gamma_{s_A}} = e^{-\frac{\dot{V}_0^+ (\alpha - 1) L}{F D}}. \quad (4)$$

Der Trennfaktor τ ergibt sich hieraus zu:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\gamma_{s_K}}{\gamma_{L_K}} / \frac{\gamma_{s_A}}{\gamma_{L_A}} = 10^{\frac{\dot{V}_0^+ (\alpha - 1) L}{2,3 D \pi R^2}} \\ &= 10^{\frac{0,59 n^+ \mu^+}{\pi n_a D}}. \end{aligned} \quad (4a)$$

Mit den Werten

$$\begin{aligned} \dot{V}_0^+ &= 2 \text{ cm}^3/\text{sec}, \quad \alpha = 1,2, \quad L = 1065 \text{ cm}, \\ D &= 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{sec}, \end{aligned}$$

findet man

$$\tau = 10^{0,146} = 1,40$$

und damit annähernde Übereinstimmung mit den gemessenen Anreicherungen.

Der Absolutbetrag des Trennfaktors lässt sich wegen der ungenauen Kenntnis der Zahlenwerte von \dot{V}_0^+ und α nur näherungsweise angeben; die relative Änderung des Trennfaktors von den in Gl. (4a) eingehenden Variablen dagegen lässt sich genau angeben und mit den Versuchsergebnissen vergleichen:

$$\log \tau = \frac{i^+ L (\alpha - 1)}{n_a D 2,3 \pi R^2} \quad (5)$$

$$= \frac{0,59 n^+ \mu^+ e E L (\alpha - 1)}{\pi n_a D}. \quad (5a)$$

III. Vergleich mit den Versuchsergebnissen

1. Abhängigkeit des Trennfaktors von der Rohrlänge

Im Gebiet des Kathodenfallen ist der Anteil der Ionen am Gesamt-Stromtransport um mehrere Größenordnungen größer als im Gebiet der positiven Säule; da andererseits aber nach Gl. (5) der log des Trennfaktors proportional L/F ist und die Dicke L des Kathodenfallen nur einige Millimeter, die Fläche F etwa 100 cm^2 beträgt, während die positive Säule einige Meter lang ist und der Querschnitt etwa 1 cm^2 beträgt, ist der Beitrag des Kathodenfallen zur Anreicherung klein im Vergleich zu dem der positiven Säule. Zur Messung der Abhängigkeit des Trennfaktors von der Länge der positiven Säule wurden nacheinander 5 Rohre von

0,50 m, 3,44 m, 6,31 m, 10,65 m, 14,50 m Länge verwendet und bei jedem Rohr die Zeitabhängigkeit des Trennfaktors bei 0,3 Torr gemessen (siehe Abb. 2). Aus den Endwerten des Trennfaktors wurde die Abhängigkeit des Trennfaktors von der Rohrlänge ermittelt. Das Ergebnis zeigt Abb. 3: entsprechend Gl. (5) wächst $\log \tau$ linear mit der Rohrlänge an.

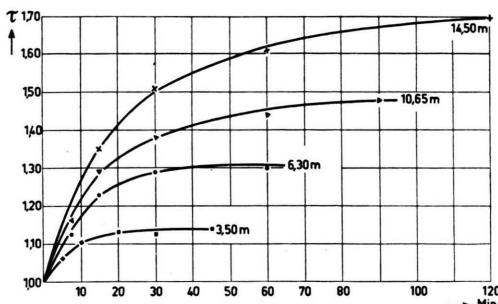


Abb. 2. Zeitabhängigkeit des Trennfaktors bei verschiedenen Rohrlängen.

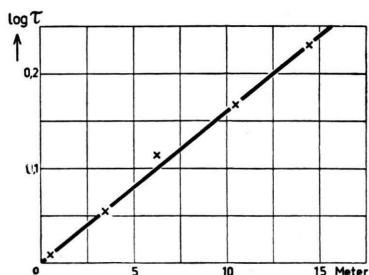


Abb. 3. Abhängigkeit des Trennfaktors von der Rohrlänge.

2. Zeitabhängigkeit des Trennfaktors

Die Abhängigkeit des Trennfaktors von der Zeit ist in Abb. 2 für verschiedene Rohrlängen dargestellt. Die Formel für den Trennfaktor wurde für den Gleichgewichtszustand abgeleitet; für Nicht-Gleichgewichtszustände wurde die Rückdiffusion als zeitbestimmend angesehen und versuchswise der Ansatz gemacht:

$$\tau_t = \tau_\infty - (\tau_\infty - \tau_0) e^{-kt},$$

$$\log(\tau_\infty - \tau_t) = \log(\tau_\infty - \tau_0) - kt$$

($\tau_\infty \equiv$ Trennfaktor für $t \rightarrow \infty$, τ_0 für $t \rightarrow 0$).

Die lineare Abhängigkeit von $\log(\tau_\infty - \tau_t)$ von der Zeit wird durch die in Abb. 4 wiedergegebenen Meßwerte bestätigt.

3. Abhängigkeit des Trennfaktors von der Stromstärke

Aus Gl. (5) ersieht man, daß $\log \tau$ linear mit der Stromstärke zunehmen muß. Die experimentell gefundene Abhängigkeit von der Stromstärke ist in Abb. 5 dargestellt.

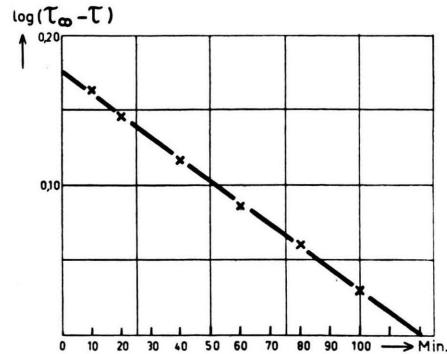


Abb. 4. Abhängigkeit des Trennfaktors von der Zeit.

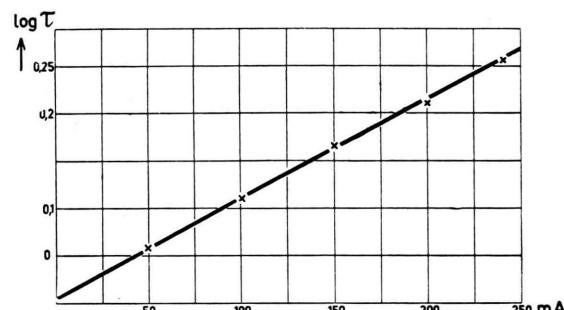


Abb. 5. Abhängigkeit des Trennfaktors von der Stromstärke.

4. Abhängigkeit des Trennfaktors vom Rohrquerschnitt

Nach Gl. (5) muß bei konstantem Strom $\log \tau$ umgekehrt proportional dem Rohrquerschnitt sein. Für zwei Rohre mit den Radien R_1 und R_2 muß also gelten:

$$\frac{\log \tau_2}{\log \tau_1} / \frac{R_1^2}{R_2^2} = 1.$$

Für zwei Rohre von 6,30 m Länge und 20 mm bzw. 9,5 mm Durchmesser ergab sich für

$$(\log \tau_2 / \log \tau_1) / (R_1^2 / R_2^2)$$

der Wert 1,16, für zwei Rohre von 2,75 m Länge und 9,5 mm bzw. 5,0 mm Durchmesser der Wert 1,025.

Da auch der Primärprozeß, d. h. der Anreicherungsfaktor α , in geringem Maß vom Rohrquer-

schnitt abhängig sein wird, sind diese Werte in ausreichender Übereinstimmung mit Gl. (5).

5. Abhängigkeit des Trennfaktors vom Druck

Abb. 6 zeigt die Zeitabhängigkeit des Trennfaktors bei verschiedenen Drucken bei einem Rohr von 2,80 m Länge und $0,162 \text{ cm}^2$ Querschnitt. Die hieraus ermittelten Trennfaktoren im Gleichgewichts-

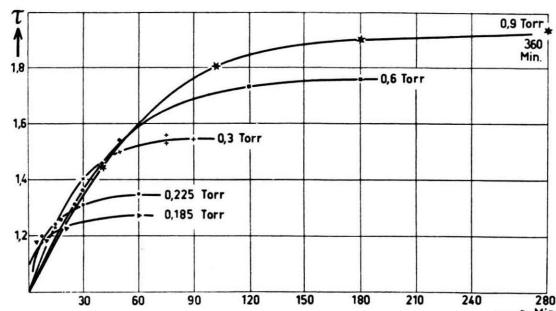


Abb. 6. Zeitabhängigkeit des Trennfaktors bei verschiedenen Drucken.

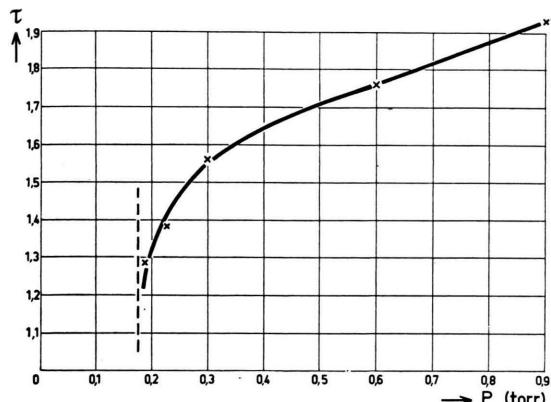


Abb. 7. Abhängigkeit des Trennfaktors vom Gasdruck.

zustand sind in Abb. 7 gegen den Druck aufgetragen. Es zeigt sich eine Zunahme des Trennfaktors mit steigendem Druck. Diese Druckabhängigkeit kann nicht auf Grund der Transportgleichung interpretiert werden, da Gl. (5) den Druck nicht explizit enthält. Der Nenner von Gl. (5) enthält das Produkt $n_a D$, das druckunabhängig ist. Die Druckabhängigkeit des Trennfaktors kann jedoch durch den Faktor α bedingt sein. Eine theoretische Begründung der Druckabhängigkeit des Trennfaktors ist erst nach eingehender Untersuchung des Primärprozesses möglich.

6. Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors

Im senkrecht stehenden Entladungsrohr wurden Versuche bei -40° , $+15^\circ$ und $+85^\circ \text{C}$ durchgeführt; bei einem Versuch ohne Kühlmantel erwärmte sich das Entladungsrohr bis auf etwa 140°C . Nach der bekannten Beziehung $\mu^+ / D^+ = e/kT$ ist der Quotient aus Ionen-Beweglichkeit und Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional der Ionentemperatur. Nach Gl. (5a) ist $\log \tau$ proportional μ^+ / D , wobei sich D von D^+ nur um einen konstanten Faktor unterscheidet. Im Experiment wurden nicht die Ionentemperaturen, sondern die Gastemperaturen bestimmt. Die Ionentemperaturen liegen höher als die Gastemperaturen, jedoch nicht um Größenordnungen wie die Elektronentemperaturen. Die Differenz zwischen Ionen- und Gasttemperatur werde mit A bezeichnet, sie werde im untersuchten Temperaturintervall näherungsweise als konstant angenommen. Dann muß $\log \tau$ proportional $1/(T_g + A)$ sein. Trägt man $\log \tau$ gegen $1/(T_g + A)$ auf, setzt für T die gemessenen Gastemperaturen von 288°K bis 413°K ein und variiert A zwischen 0 und 399° , so weist der Verlauf der Meßpunkte nur geringe Abweichungen vom geradlinigen Verlauf auf. Für den speziellen Wert $A = 300$ ist $\log \tau$ in Abhängigkeit von $1/(T_g + A)$ in Abb. 8 wiedergegeben.

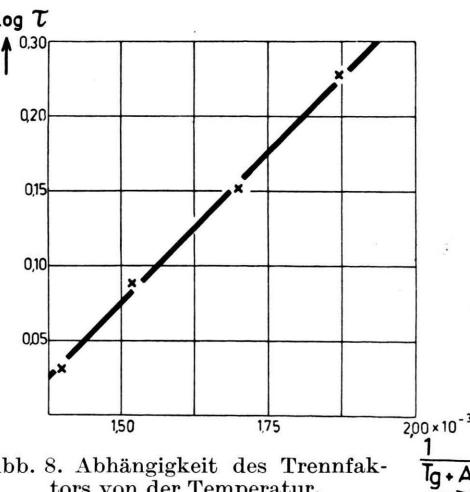


Abb. 8. Abhängigkeit des Trennfaktors von der Temperatur.

7. Abhängigkeit des Trennfaktors von der Beschaffenheit der Wand

Die Atomkonzentrationen hängen stark von der Beschaffenheit der Oberfläche der Rohrwand ab. Alle bisher beschriebenen Versuche wurden mit gut

gereinigten Rohren durchgeführt. In einem weiteren Versuch wurde die Oberfläche des Entladungsrohres versilbert, um die Rekombination der Atome an der Wand zu begünstigen. Es war zu erwarten, daß der Trennfaktor stark absinken würde. Gegenüber einem Versuch mit reiner Glasoberfläche aber sonst gleichen Versuchsbedingungen bei einem Druck von 0,6 Torr, der einen Trennfaktor $\tau = 1,76$ ergab, wurde bei versilbertem Rohr nur ein Trennfaktor $\tau = 1,12$ gemessen. Damit ist gezeigt, daß hohe Atomkonzentrationen wesentlich für große Anreicherungen sind.

Der gefundene lineare Anstieg von $\log \tau$ mit der Rohrlänge, der Stromstärke und dem Gasdruck im Bereich unserer Versuchsbedingungen läßt erkennen, daß sich Sättigungserscheinungen noch nicht bemerkbar machen. Durch größere Rohrlängen, bzw. kleineren Rohrquerschnitt, Erhöhung der Stromstärke und des Gasdrucks können die Anreicherungen wesentlich gesteigert werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln, insbesondere für das verwendete Massenspektrometer.

Der Isotopieeffekt der elektrolytischen Wanderung der Silber-Ionen in geschmolzenem Silberchlorid

Von S. FLOBERG, A. KLEMM u. C. LANG

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg
und dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 8a, 562—564 [1953]; eingegangen am 27. Juli 1953)

Bei geschmolzenem AgCl wird die relative Differenz der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Silberisotope in bezug auf die Chlorionen zu 0,0012 gefunden. Der sich daraus ergebende Masseneffekt $\mu = -0,064 \pm 0,006$ bestätigt eine früher aufgestellte Regel.

In Fortsetzung früherer Untersuchungen über Isotopieeffekte haben wir uns damit befaßt, den Unterschied der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Silber-Isotope in geschmolzenem Silberchlorid zu bestimmen. Zu diesem Zweck unterwarfen wir die Kette Kathodenkohle + Cl₂/LiCl/AgCl/Anodenkohle + Cl₂ während 50 Stdn. einem Gleichstrom von 300 mA, wobei an der Kathode zugeführtes Chlorgas die Abscheidung von Lithium verhinderte. Gemessen wurde die kathodenseitige Anreicherung von ¹⁰⁷Ag relativ zu ¹⁰⁹Ag.

In Tab. 1 sind einige Eigenschaften der beiden Salze angeführt:

	Schmp. [°C]	Sdp. [°C]	ϱ_{620}^0 [g cm ⁻³]	χ_{620}^0 [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]
LiCl	614	1382	1.49	5.86
AgCl	453	1554	4.70	4.20

Tab. 1.

Vorversuche hatten gezeigt, daß geschmolzenes Silberchlorid beim Eindringen unter Vakuum in ein mit Supremaxglas-Pulver gefülltes Diaphragma-

rohr dazu neigt, das Pulver nicht vollständig zu benetzen, daß jedoch die vollständige Erfüllung des Diaphragmas mit AgCl dann gelingt, wenn man das Diaphragma zunächst mit LiCl erfüllt und nachträglich das LiCl durch AgCl verdrängt. Deshalb wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur aus Supremax-Glas verwendet und in folgender Weise gefüllt:

Zunächst wurden die vorgesehenen Mengen der durch Schmelzen im Vakuum vorbereiteten Salze in Stücken in die noch kein Diaphragma-Pulver enthaltende Apparatur gegeben. Beim Erhitzen unter Vakuum lief das später schmelzende LiCl auf das schon geschmolzene AgCl, und es bildete sich eine deutliche Grenze zwischen beiden Salzen im oberen Teil des Trennrohres. Nun wurde nach Herstellung des Atmosphärendruckes die Luft im Anodenabschenkel etwas angesaugt, so daß sich die Grenze in den untersten Teil des Trennrohres verlagerte. Dann wurde heißes Supremax-Pulver (Fraktion zwischen den Siebweiten DIN 50 und 60) in das Trennrohr eingebracht. Gemäß seinem spezifischen Gewicht sank das Glaspulver bis zur Grenze zwischen beiden Salzen herab. Nachdem das Trennrohr bis oben hin mit Glaspulver gefüllt wor-