

$$F^0(1s, 1s)^{\text{SCF}} = \frac{Z}{16 f_4^2} \left[\frac{5}{8} + 32 \cdot \frac{11 + 8k + k^2}{(1+k)^2 (3+k)^3} \cdot c \right. \\ \left. + 2 \cdot \frac{1 + 5k + 48k^2 + 5k^3 + k^4}{k^2 (1+k)^5} \cdot c^2 \right. \\ \left. + 32 \cdot \frac{1 + 8k + 11k^2}{k^2 (1+k)^2 (1+3k)^3} \cdot c^3 + \frac{5}{8k^5} \cdot c^4 \right]. \quad (28)$$

Da bei Green²³ die Energien (23) sowohl mit seinen Parameterwerten wie mit denjenigen nach

Löwdin schon berechnet sind (siehe Tab. 4), erübrigt sich dieser Teil des Problems. Es wurde hier auch nicht so sehr in bezug auf die tatsächliche Energieberechnung, sondern als Beispiel für die Auswertung der Slater-Integrale mit analytischen SCF-Funktionen gebracht.

Die Anregung zu dieser Veröffentlichung ist mir durch die Arbeiten von Herrn Prof. Dr. H. Schüler gegeben worden.

Der Isotopieeffekt bei der elektrolytischen Wanderung der Kupfer-Ionen in geschmolzenem Kupferchlorür

Von A. LUNDÉN und E. BERNE

Aus dem Institut für Physik und dem Institut für Kernchemie, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforsch. 9a, 684–689 [1954]; eingegangen am 20. Juni 1954)

Durch elektrolytische Überführung wurde an der Grenze zwischen geschmolzenem CuCl und PbCl₂⁶⁵Cu im Verhältnis zu ⁶³Cu angereichert. Die relative Differenz der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Kupfer-Isotope wurde zu 0,0025 bestimmt. Der daraus berechnete Masseneffekt $\mu = -0,080$ steht in Übereinstimmung mit einer früher aufgestellten Regel.

Durch die Bestimmung des Unterschiedes der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Kupfer-Isotope in geschmolzenem Kupferchlorür sollte eine nach früheren Untersuchungen aufgestellten Regel¹ für den Masseneffekt erneut kontrolliert werden.

1. Vorversuche

Isotopen-Überführungsversuche an CuCl sind etwas schwieriger durchzuführen als entsprechende Versuche an anderen Salzen, weil das CuCl weder mit der Kathode noch mit der Anode in Berührung kommen sollte. Denn an der Kathode pflegen sich Kupfer-Dendrite zu bilden, und an der Anode wird das gut leitende CuCl in schlecht leitendes² CuCl₂ umgewandelt. In der Tat beobachteten wir an einem Vorversuch, bei dem ein in CuCl eintauchendes Kupferblech als Kathode bei 530°C zwanzig Stunden lang mit 18 mA/cm² belastet wurde, daß neben dicht kristallisierten Kupfer-Abscheidungen ein langer, die Zelle durchziehender Kupfer-Dendrit entstanden war. Dies hatten wir an sich nicht erwartet, da sich nach Literaturangaben^{3, 4} Dendriten

erst bei Stromdichten oberhalb 40 mA/cm² bilden sollten. Es ist uns bei unseren Vorversuchen weder durch geringe kathodische Stromdichte noch durch mechanische Maßnahmen gelungen, das Dendritenwachstum hintanzuhalten.

Umgekehrt zeigte ein Vorversuch mit CuCl an der Anodenkohle bei 620°C, daß sich, offenbar infolge der Bildung von CuCl₂, nur sehr geringe Elektrolyseströme auf die Dauer aufrechterhalten ließen. Deshalb wurde bei den weiteren Versuchen einerseits zwischen das CuCl und die Kathodenkohle LiCl oder besser eutektisches Gemisch von LiCl und KCl geschaltet, wobei die kathodische Abscheidung von Alkali durch Cl₂-Zufuhr verhindert wurde, und andererseits zwischen das CuCl und die Anodenkohle PbCl₂.

Zunächst wurden in einer Apparatur aus Supremaxglas ähnlich der in Abb. 1 dargestellten Apparatur der Hauptversuche Vorversuche gemacht, bei denen sich kathodenseitig reines LiCl befand.

Das ganze äußere Rohr und das untere Stück des Diaphragmarohres war mit Bleichlorid gefüllt. Der Rest des Diaphragmarohres enthielt Kupferchlorür,

¹ A. Klemm, E. Lindholm u. A. Lundén, Z. Naturforschg. 7a, 560 [1952].

² W. Biltz u. W. Klemm, Z. anorg. allg. Chem. 152, 267 [1926].

³ A. H. W. Aten, H. J. den Hertog u. L. Westenberg, Trans. electrochem. Soc. 47, 265 [1925].

⁴ W. J. Kroll, Trans. electrochem. Soc. 87, 551 [1945].



dessen Oberfläche etwa 1 cm über dem Diaphragma stand. Lithiumchlorid wurde über das Kupferchlorür geschichtet. Die Kette wurde bei 620°C einem Gleichstrom von 200—250 mA ausgesetzt, was einer Stromdichte von 4—5 A/cm² im Diaphragma, aber nur von 0,2—0,3 A/cm² an der Grenze LiCl/CuCl entspricht.

Das geschmolzene Kupferchlorür war tiefschwarzgrün und ganz undurchsichtig, wurde aber während der Elektrolyse im Diaphragma entfärbt. Nach ein paar Stunden war die ganze Kupferchlorürsäule des Diaphragmas weiß, grau oder orangefarbig mit Ausnahme eines etwa 1 cm hohen schwarzen Ringes gerade an der Grenze zum Bleichlorid. (Die Farbe des Kupferchlorürs war nicht ganz dieselbe bei sämtlichen Versuchen.) Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit der Annahme von Biltz und Klemm⁵, daß die schwarze Farbe des geschmolzenen Kupferchlorürs von der Anwesenheit sehr kleiner Mengen Kupferchlorid herrührt. Das schlecht leitende zweiwertige Kupferchlorid wird in unserem Diaphragma in der Richtung der Anode verdrängt und vermutlich an der Grenze CuCl/PbCl₂ angereichert.

Auch wenn wir am Anfang eine scharfe Grenze LiCl/CuCl hatten, bekamen wir meistens bald Kupferdendriten an der Kathodenkohle, und diese Dendriten wuchsen durch das Diaphragma bis zum Bleichlorid, wo dann Bleimetall ausgefällt wurde. Es war sehr schwierig, diese Bildung von Dendriten zu verhindern, denn bei der verhältnismäßig hohen Temperatur (620°C) und niedrigen Stromdichte (0,2—0,3 A/cm²) an der Grenze wurde das Kupferchlorür und das Lithiumchlorid wahrscheinlich durch Diffusion z. Tl. vermischt. Der Quotient der Leitfähigkeiten von LiCl und CuCl ist 1,6, also nicht viel größer als bei LiCl und AgCl (Quotient 1,4) für welche Floberg, Klemm und Lang⁶ bei der Elektrolyse einer Kette dieser beiden Salze sogar eine Diffusion im Trennrohr, wo eine große Stromdichte herrschte (etwa 6 A/cm²), beobachtet haben. Wahrscheinlich könnten wir durch einige Kun-

griffe die Dendritbildung verhindern und diese Kette für die Kupferanreicherung benutzen. Wir beschlossen aber, womöglich eine Kette mit niedrigerer Arbeitstemperatur zu verwenden.

Da es kein reines Salz gibt, durch das das hochschmelzende LiCl ersetzt werden könnte, senkten wir den Schmelzpunkt des Lithiumchlorides durch Vermengen mit Kaliumchlorid. Ein eutektisches Gemisch dieser beiden Salze (40,5 Mol-Proz. KCl und 59,5 Mol-Proz. LiCl) schmilzt bei 352°C⁷. Die Leitfähigkeit der beiden Komponenten eines solchen Salzgemisches ist von der größten Bedeutung für die Möglichkeit, eine scharfe Grenze zwischen diesem Gemisch und dem Kupferchlorür zu bekommen. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeiten der geschmolzenen reinen Salze ist früher untersucht worden², und durch Extrapolation kann man die Leitfähigkeit für geschmolzenes Kaliumchlorid und Lithiumchlorid bei 530°C näherungsweise schätzen*. Man bekommt 1,5 Ω⁻¹ cm⁻¹ für KCl und 5,5 Ω⁻¹ cm⁻¹ für LiCl. Wenn man dieses mit dem Wert 3,5 Ω⁻¹ cm⁻¹ für CuCl vergleicht, sieht man, daß man keine scharfe Grenze erwarten kann, und man kann sogar befürchten, daß das Kupferchlorür im Trennrohr zum großen Teil von Kaliumchlorid verdrängt werden würde. Unsere Versuche zeigten aber, daß dieses Verdrängen nur sehr langsam vor sich geht.

2. Hauptversuche

Die Kette Kathodenkohle + Cl₂/LiCl + KCl/CuCl/PbCl₂/Anodenkohle + Cl₂ wurde in der in Abb. 1 dargestellten Apparatur elektrolysiert. Wie bei früheren Anreicherungen bestand das Diaphragmrohr aus Supremaxglas, das übrige Gefäß aus Pyrexglas. Die wichtigsten Daten der beiden analysierten Hauptversuche sind in Tab. 2 angegeben.

Die durch Schmelzen in Vakuum vorbereiteten Salze wurden in Stücken in die Apparatur gefüllt. Das Bleichlorid wurde zuerst eingefüllt, und als dieses Salz geschmolzen war und es das Diaphragma fast gefüllt

⁵ W. Biltz u. W. Klemm, Z. physik. Chem. **110**, 328 [1924]. Vgl. O. Hönigschmid u. Th. Johannsen, Z. anorg. Chem. **252**, 364 [1944].

⁶ S. Floberg, A. Klemm u. C. Lang, Z. Naturforsch. **8a**, 562 [1953].

⁷ S. Źemcžužny u. F. Rambach, Z. anorg. allg. Chem. **65**, 403 [1910].

* Die Leitfähigkeit eines Salzgemisches ist gewöhnlich nicht additiv aus der der beiden Komponenten zusammengesetzt. Vgl. z. B. H. Bloom u. E. Heymann, Proc. Roy. Soc. A **188**, 392 [1947]. S. W. Karpachew, A. G. Stromberg u. W. N. Podtchaj-

nowa, Zh. Obshch. Khim. **5**, 1517 [1935], haben die Leitfähigkeit von geschmolzenen KCl-LiCl Gemischen bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Für das eutektische Gemisch ist bei 800°C die Leitfähigkeit etwa 30% kleiner als eine additive Zusammensetzung ergeben würde. Die Leitfähigkeit der festen Gemische von diesen beiden Salzen ist bei verschiedenen Temperaturen von A. Benrath und H. Tesche, Z. physik. Chem. **96**, 474 [1920] untersucht worden. Ihre Messungen bei 320°C ergeben Leitfähigkeiten, die sich fast additiv aus den Werten der beiden Komponenten zusammensetzen.

hatte, wurde die berechnete Menge Kupferchlorür auf die obere Filterplatte des Diaphragmarohrs geschichtet. Über das geschmolzene Kupferchlorür wurde ein wenig festes Lithiumchlorid geschichtet, auf welches Stücke des eutektischen Gemisches ($KCl + LiCl$) gelegt wurden. Durch die Verwendung dieser Zwischenschicht von reinem Lithiumchlorid verhinderten wir ein teilweises Auflösen der zugegebenen Stücke des

chlorid hatten. Bei der Zerlegung der Zelle nach der Erstarrung konnten wir im Kathodenraum der Zelle A einige Kupferkristalle finden, aber keine langen zusammenhängenden Dendritdrähte wie bei $620^{\circ}C$.

Die Stromstärke wurde auf 200 mA mit einer Eisen-Wasserstoff-Stabilisatorröhre (Philips Miniwatt C 8) konstant gehalten. Ein Milliampermeter wurde in bestimmten Zeitintervallen abgelesen. Die Schwankungen des Stromes waren klein, und wir konnten mit genügender Genauigkeit die durchgegangene Ladungsmenge berechnen.

Bei der Erstarrung nach der Elektrolyse verschob sich die Grenze im Diaphragma nur um ein paar mm nach unten. Bei der Zerlegung der erkalteten Apparatur wurde das Diaphragma in Stücke von ca. 2 cm Länge geteilt (Abb. 1). Nach Wägen dieser

	Schmp. [$^{\circ}C$]	Sdp. [$^{\circ}C$]	$\rho_{620^{\circ}C}$ [$g\ cm^{-3}$]	$\rho_{620^{\circ}C}$ [$\Omega^{-1}\ cm^{-3}$]	$\rho_{530^{\circ}C}$ [$g\ cm^{-3}$]	$\rho_{530^{\circ}C}$ [$\Omega^{-1}\ cm^{-3}$]
CuCl	422	1366	3,52	3,71	3,59	3,49
PbCl ₂	501	950	4,73	2,01	4,86	1,59
LiCl	613	1353	1,49	5,86	—	—
KCl	776	1500	—	—	—	—
LiCl + KCl	352	—	—	—	—	—
eutektisches Gemisch						

Tab. 1. Eigenschaften der gebrauchten Salze.

Versuch	A	B
Dauer (Stunden)	70	80
Elektrolysesstrom, Mittelwert (mA)	194	196
Transportierte Ladung (Coulomb) .	48 700	56 500
Stromdichte (A/cm^2)	4,1	3,5
Temperatur ($^{\circ}C$)	535	530
Trennrohr, Innendurchmesser (mm)	3,8	4,1
Trennrohr, Länge (mm)	170	170
Füllpulver, Siebfraktion (DIN) . .	30–40	24–30
Freies Trennrohrvolumen (%) . . .	—	42
Elektrolysespannung, Mittelwert (Volt)	54	49

Tab. 2. Versuchsdaten der Hauptversuche.

Chloridgemisches in dem schon geschmolzenen Kupferchlorür. Nun löste sich statt dessen das feste Lithiumchlorid ziemlich langsam sowohl in Kupferchlorür als auch im KCl - $LiCl$ -Gemisch, und wir bekamen eine ziemlich scharfe Grenze zwischen dem schwarzen Kupferchlorür und dem durchsichtigen und farblosen Alkalichloridgemisch.

Am Anfang der Elektrolyse wurde die etwas diffuse $CuCl$ / $PbCl_2$ -Grenze im Diaphragma schärfer. Die Grenze fand bald ihre Gleichgewichtslage, und sie verblieb während des ganzen Versuches fast an derselben Stelle. Mit Ausnahme von einem schwarzen Ring an der Grenze wurde die ganze Kupferchlorürsäule des Diaphragmas weiß bis orangefarbig, gerade wie es bei den Vorversuchen beobachtet worden war. Im Kathodenraum wurde wie erwartet die Grenze $KCl + LiCl$ / $CuCl$ bald sehr unscharf. Trotzdem hatten wir nicht so große Schwierigkeiten mit der Dendritbildung, wie wir sie bei den bei $620^{\circ}C$ durchgeführten Vorversuchen ohne Kalium-

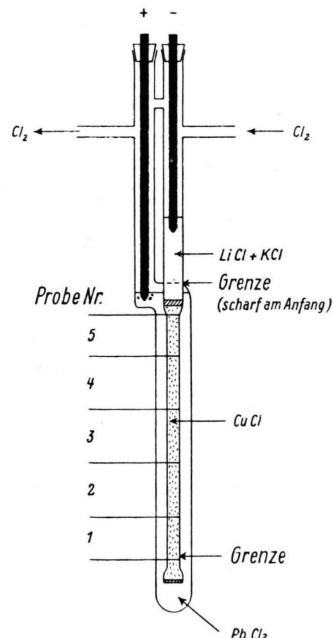


Abb. 1. Das Elektrolysergefäß. Die Zerlegung des Trennrohres ist schematisch angegeben. Bei Versuch A liegt die Grenze $CuCl$ / $PbCl_2$ in Probe 2, bei Versuch B in Probe 1.

Stücke wurde das Salz mit Salpetersäure herausgelöst. Durch das Wägen des Glases erhielt man das Gewicht des Salzgemisches in den einzelnen Stücken. Die verschiedenen Lösungen wurden zuerst mit Schwefelsäure versetzt, wodurch eventuell vorhandenes Bleichlorid als Bleisulfat nach Abtrennung im Filtertiegel bestimmt werden konnte. Durch Elektrolyse der verdünnten Lösungen wurde das Kupfer auf Platinelektroden ausgefällt und die vor-

handen gewesene Menge Kupferchlorür berechnet. Die zurückgebliebene Lösung sollte nun nur Lithium und Kalium als Metallionen enthalten. Durch Eindampfen in einer Platinschale wurde ihre Summe als Sulfat bestimmt. Das Sulfat wurde aufgelöst, und das Kalium wurde als Kaliumperchlorat in gewöhnlicher Weise bestimmt⁸. Die entsprechenden Mengen von Kaliumchlorid und Lithiumchlorid wurden berechnet. Die Analysenergebnisse sind in Tab. 3 für Versuch A und in Tab. 4 für Versuch B angegeben. (Zuerst wurde Versuch B nach teilweise etwas abweichenden Methoden analysiert. Lithiumchlorid wurde dabei nicht und Kaliumchlorid nur unsicher bestimmt.)

Probe Nr.	Länge [mm]	Salzmenge [mg]	PbCl ₂ [mg]	CuCl [mg]	KCl [mg]	LiCl [mg]
1	28	758,2	754,7	0	0	0
2	24,5	497,2	264,2	235,2	5,9	4,6
3	32	608,7	0	595,1	24,4	14,9
4	26	544,9	0	515,6	17,3	9,9
5	17	330,9	0	317,3	5,4	10,2
6	—	7763,0	0	6882	280	389

Tab. 3. Chemische Analyse des Versuches A. Probe 6 liegt zum größten Teil über dem Diaphragmarohr.

Probe Nr.	Länge (mm)	Salzmenge (mg)	PbCl ₂ (mg)	CuCl (mg)	KCl (mg)
1	29	749,6	528,4	171,4	
2	19	366,8	0	289,5	
3	20	443,3	0	416,4	
4	19	399,0	0	374,5	
5	23	499,5	0	470,6	
6	38	1411,6	0	88,4%	6,0%

Tab. 4. Chemische Analyse von Versuch B. Probe 6 liegt teilweise außerhalb des Trennrohres. Die KCl-Bestimmungen der Proben 1—5 sind nicht angegeben, da sie vielleicht unsicher sind.

Die meisten Proben enthielten etwa 95% Kupferchlorür (Gewichtsprozent), aber die beiden Proben 1 und 2 des Versuches B ergaben nur etwa 80% Kupferchlorür, wobei alles Kupfer auf dieses Salz umgerechnet worden ist. Zum Unterschied von den anderen Proben, die hellbraun waren, waren diese zwei Proben teilweise schwarzfarbig bei der Zerlegung der Apparatur, und dieses bedeutet vielleicht, daß das Kupfer in diesen zwei Proben teilweise als Kupferchlorid vorlag.

⁸ F. P. Treadwell u. W. T. Hall, Analytical Chemistry, Vol. II S. 272 (9th Ed. New York 1945).

Bei Versuch A, wo alle Komponenten bestimmt sind, haben wir die Meßwerte nicht auf die Summe 100% korrigiert. Die größten prozentuellen Fehler sind in den Bestimmungen von KCl und LiCl zu erwarten. Als Kontrolle der Meßgenauigkeit wurden bei Probe A:6 drei Kupferbestimmungen an Teilen der Lösung gemacht. Das Ausgangs-Kupferchlorür wurde auch untersucht. Die Übereinstimmung mit der angegebenen Reinheit (höchstens 3% als CuCl₂)⁹ war sehr gut. Wir können die maximalen Fehler unserer Kupfer- und Bleibestimmungen auf 1% setzen. Zur Kontrolle der Methode der Alkalibestimmung wurde diese auf unser eutektisches Gemisch angewandt und ergab sehr gute Übereinstimmung mit der durch Einwiegen bekannten Zusammensetzung.

Man bemerkt, daß in allen Proben des Versuches A immer Lithiumchlorid zusammen mit dem Kaliumchlorid vorhanden ist. Dieses war nach unseren Leitfähigkeitsüberlegungen nicht zu erwarten. Die chemische Untersuchung der beiden Proben A:6 und B:6, die teilweise außerhalb des Diaphragmas lagen, und des bei Versuch B über Probe 6 liegendem unteren Teiles des Kathodenraumes bestätigt, daß unmittelbar über dem Trennrohr die Schmelze zum größten Teil aus Kupferchlorür besteht.

Das Supremaxpulver des Trennrohres B wurde unter dem Mikroskop untersucht. Das Pulver war von der Salzschorze nicht merkbar angegriffen.

3. Isotopenanalyse

Die Analyse wurde durchgeführt durch Neutronenbestrahlung der Proben und nachfolgendes Messen der spezifischen Radioaktivität des gebildeten ⁶⁴Cu.

Jede Probe wurde durch Glühen in Kupferoxyd überführt. Um die Bestrahlungen unter wohldefinierten geometrischen Bedingungen durchzuführen zu können, wurde das Oxyd mit wenig Stärke als Bindemittel gemischt, und dann unter einem Druck von 5000 kg/cm² zu Tabletten geprägt. Jede Probe wurde dann zusammen mit einer identischen Probe aus natürlichem Kupfer in einem kleinen Aluminiumbehälter im Kernreaktor in Kjeller, Norwegen, während 24 Stdn. bestrahlt. Nach der Bestrahlung wurden die Proben in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und das Kupfer elektrolytisch auf einem Platinnetz ausgeschieden. Das Kupfer wurde gewogen und in konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde in einem Meßkolben auf 100 ml verdünnt, und die Radioaktivität

⁹ May & Baker, Laboratory chemicals.

von 10 ml dieser Lösung in einem Flüssigkeitszählrohr gemessen.

Die Halbwertszeit der gemessenen Aktivität wurde jedesmal bestimmt und immer gleich der des Isotopes ^{64}Cu (12,8 Stdn.) gefunden. Bei jeder Messung wurden etwa 10^5 Teilchen gezählt, so daß die statistische Unsicherheit der Radioaktivitätsmessungen 0,3% war. Für jede Probe wurden zwei vollständige Analysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Für die Analysen gilt

$$X_p = X_N \cdot \frac{I_p G_N}{I_N G_p},$$

wo X_p = Gehalt der Probe an ^{63}Cu , X_N = Gehalt des natürlichen Kupfers an ^{63}Cu ; I bzw. G sind die gemessenen Aktivitäten und die Mengen von Kupfer. Die Unsicherheit in I , $\Delta I/I$, ist etwa $\pm 0,003$. Die gewogenen Kupfermengen betrugen ungefähr 100 mg, $\Delta G/G$ ist also $\pm 0,001$. Nach vorstehender Formel gilt dann

$$\Delta X_p/X_p = 0,008.$$

Bei der Verdünnung und Pipettierung der Lösungen wurden stets ausgewogene Meßkolben und Pipetten benutzt. Der Fehler dieser Operationen dürfte nicht größer als etwa 0,2% sein. Die Genauigkeit der ganzen Analyse sollte folglich $\pm 1\%$ sein.

Versuch	Probe Nr.	Gehalt an ^{63}Cu		Mittelwert
		Gemessen		
A	2	64,5	65,7	65,1
	3	66,8	66,9	66,85
	4	67,8	67,8	67,8
	5	68,2	69,0	68,6
B	1	65,6	63,2	64,4
	2	66,5	65,5	66,0
	3	66,4	67,5	66,95
	4	68,9	68,2	68,55
Natürliches Kupfer (Tabellenwert)		—	—	68,94

Tab. 5. Isotopenanalyse der angereicherten Proben (Versuche A und B).

Wie aus Tab. 5 hervorgeht, ist aber die reelle Unsicherheit etwa $\pm 2\%$. Das kann keinen anderen Grund haben als örtliche Schwankungen des Neutronenfluxes im Kernreaktor. Daß diese Schwankungen über die kleinen Abstände, die während der Bestrahlung zwischen der Probe und der natürlichen Kupferplatte vorhanden sind, bis 1% betragen

können, wurde auch festgestellt durch mehrere Messungen von zwei gleichzeitig bestrahlten Proben aus natürlichem Kupfer.

Die Genauigkeit der Aktivierungsanalyse kann also mit der zugänglichen Neutronenquelle nicht verbessert werden. Die einzige Möglichkeit, die Fehlergrenzen wesentlich zu verkleinern, wäre die, daß man eine sehr starke Ra-Be-Neutronenquelle benutzt und Probe und natürliches Kupfer nacheinander an demselben Ort bestrahlt. Um die Radioaktivität des Kupferisotopes ^{64}Cu mit hinreichender Genauigkeit messen zu können, müßte aber eine solche Quelle mehrere Gramm Radium enthalten.

4. μ -Bestimmung

Der Masseneffekt μ ist durch die Gleichung

$$\mu = \frac{\Delta w}{w} \cdot \frac{m}{\Delta m}$$

definiert. Die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten $\Delta w/w$ wurde bei unseren Versuchen mittels der Gleichung

$$\frac{\Delta w}{w} = \left(\frac{\frac{65}{63}N}{\frac{65}{63}N_0} - \frac{63}{65}N \right) \frac{FN_{\text{Cu}}}{L}$$

berechnet¹⁰. N_{Cu} ist die Gesamtmenge von CuCl in allen Proben, welche eine Anreicherung aufwiesen (Proben A: 2–5 und B: 1–4). N_{Cu} wird in Molen gemessen. ^{63}N und ^{65}N sind die entsprechenden Mengen der Isotope ^{63}Cu und ^{65}Cu in diesen Proben, während $^{63}N_0$ und $^{65}N_0$ die einer natürlichen Isotopenzusammensetzung dieser Proben entsprechenden Mengen sind. F ist die Faradaysche Ladung und L ist die von CuCl transportierte Ladungsmenge. Diese wird an der Grenze zum angereicherten Stück des Diaphragmas (zwischen Probe A:5 und A:6 bzw. B:4 und B:5) gerechnet.

Die mit Uhr und Ampèremeter gemessene Ladungsmenge L_{gem} entspricht dem Ladungstransport durch CuCl, KCl und LiCl zusammen, und wir müssen abschätzen, welche Anteile von den einzelnen Salzen befördert wurden. Wir nehmen mangels genauer Kenntnisse an, daß die Transportanteile der verschiedenen Salze in einem Gemisch den Leitfähigkeiten der reinen Salze und den Konzentrationen proportional sind. Für α_{KCl} und α_{LiCl} benutzen wir die auf 530° extrapolierten Werte 1,52 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ und 5,49 $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Am Anfang dieses Versuches gab es keine Alkalichloride in unserem Kupferchlorür, während ihre Mengen in den Proben

¹⁰ A. Klemm, Z. Naturforschg. 1, 252 [1946].

am Ende des Versuches durch die chemische Untersuchung bestimmt worden sind. Das Verhältnis der Volumina von CuCl, KCl und LiCl im zeitlichen Mittel kann nun berechnet werden⁶. Für Versuch A bekommen wir 35:1:1. Unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit ergibt sich, daß bei Versuch A nur 95% der gesamten Ladungsmenge durch CuCl überführt wurden.

Versuch	A	B
$\frac{^{65}N}{^{65}N_0} - \frac{^{63}N}{^{63}N_0}$	0,0797	0,0974
N_{Cu} (Mole)	0,0168	0,0126
$L_{\text{gem.}}$ (Coulomb)	48 700	56 500
Korrektionsfaktor	0,95	0,95
L nach Korrektion (Coulomb)	46 200	53 700
$\Delta w/w$	0,0028	0,0022
Masseneffekt ($-\mu$)	0,089	0,070

Tab. 6. Die Berechnung des Masseneffektes.

In Tab. 6 sind die für die μ -Berechnung wichtigen Zahlenwerte angegeben. (Für Versuch B wurde im Diaphragma das eutektische Verhältnis zwischen KCl und LiCl bei der Korrektion von L angenommen.)

Als Mittelwerte der beiden Versuche bekommen wir

$$\mu = -0,080.$$

Nach der früher aufgestellten Regel¹

$$\mu = -0,15 \left(1 + \frac{1}{2,1} \frac{m^+}{m^-} \right)^{-1}$$

erhält man mit $m^+ = 63,6$ und $m^- = 35,5$ den Wert $\mu = -0,081$, der mit unserem Versuchsresultat in sehr guter Übereinstimmung steht. Auch bei diesem Versuch konnten wir keinen merkbaren Einfluß der Wertigkeit des Kations auf die Größe des Masseneffektes beobachten. Die Unsicherheit unserer μ -Bestimmung ist aber groß, weswegen wir das Vorkommen kleinerer Abweichungen von der μ -Regel nicht ausschließen können. Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Formel für alle bisher gemessenen Salze gültig.

Diese Arbeit ist vom Schwedischen Atomkomitee finanziell unterstützt worden. Herr Professor Dr. N. Ryde hat stets für gute Arbeitsbedingungen an seinem Institut gesorgt. Herr Ziviling, S. Floberg hat bei den Versuchen selbst mitgeholfen und Herr Ziviling, R. Rajgård hat die chemischen Analysen gemacht. Wir möchten allen Beteiligten unseren herzlichen Dank aussprechen.

Der eine von uns (A. L.) hat die Schmelzelektrolyse und die Auswertung, der andere (E. B.) die Isotopenanalysen durchgeführt.

Quantitative Messungen über den Elementarprozeß der Lichtanregung von Leuchtstoffen durch einzelne α -Teilchen. II

Von IMMANUEL BROSER und CLAUS REUBER *

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. 9a, 689—693 [1954]; eingegangen am 25. Juni 1954)

Die von einzelnen α -Teilchen in Kristallphosphoren erregten Lichtblitze werden nach einem indirekten Meßverfahren untersucht. Die verwendete, neue Zählapparatur gestattet die Bestimmung von Zeitkonstante und Gesetz des Abklingvorganges. An ZnS-Cu, ZnS-Ag, ZnS/ZnSe-Ag werden quadratisch-hyperbolische Abklingformen, an druckzerstörtem ZnS-Cu und ZnO exponentielle gefunden. Aus ersteren wird die Wahrscheinlichkeit für den mit Lichtausstrahlung verbundenen Übergang, aus letzteren die Haftstellenkonzentration bestimmt.

Vor einigen Jahren berichteten Broser, Kallmann und Reuber über experimentelle Untersuchungen des zeitlichen Verlaufes der von α -Teilchen in verschiedenen Leuchtstoffen ausgelösten Lichtblitze¹. Inzwischen wurden weitere Abkling-

untersuchungen von verschiedenen Autoren durchgeführt, wobei allerdings die Anwendung der Leuchtstoffe im γ -Szintillationszähler im Vordergrund stand. (Zusammenfassende Arbeiten von Hanle², Garlick³, Birks⁴ und Curran⁵.) Hauptsächlich

* Diese Arbeit enthält wesentliche Teile der Dissertation von C. Reuber, TU Berlin 1953.

¹ I. Broser, H. Kallmann u. C. Reuber, Z. Naturforsch. 5a, 79 [1950].

² W. Hanle, Naturwiss. 8, 176 [1951].

³ G. F. J. Garlick, in „Progress in Nuclear Physics“ 2, 51 [1952].

⁴ J. B. Birks, Scintillation Counters, London 1953.

⁵ S. C. Curran, Luminescence and the Scintillation Counter, London 1953.