

7. Die unelastische Streuverteilung wird im Experiment allgemein in ihrem Betrag höher gefunden als nach der Aussage der Theorie. Die Abweichung steigt mit der Ordnungszahl der Streusubstanz.
8. Die für ein Beispiel aus dem gefilterten Interferenzdiagramm berechnete Atomformfaktorfunktion für Gold stimmt mit der aus dem ungefilterten Diagramm bestimmten überein und weicht damit von der nach der Bornschen Näherung berechneten ab.

Für die Theorie der Elektronenstreuung lassen sich aus den Untersuchungsbefunden folgende Schlüsse ziehen: Während die Bestimmung des Atomformfaktors aus den experimentellen Daten auch nach der vorbeschriebenen Methode recht unsicher ist, erscheint es möglich, zu den Ansätzen für die elastische Gesamtstreuung sowie für die unelastische Winkelstreuverteilung eine Aussage zu machen. Nach den Meßergebnissen scheint die Überlegung von Koppe für die unelastische

Streuung bei Streusubstanzen mit niedrigen Ordnungszahlen sich zu bestätigen, während bei hohen Atomnummern eine erhebliche Diskrepanz auftritt. Obwohl die in Betracht gezogenen Formeln für die gesamte Streuung an ungeordneten Streusubstanzen Geltung haben, wurden sie zum Vergleich der gesamten Streuquerschnitte herangezogen. Hierbei ergab sich ebenfalls ein Anwachsen der Diskrepanz zwischen experimentellen und theoretischen Ergebnissen.

Herrn Prof. Dr. G. Möllenstedt spreche ich hiermit meinen herzlichen Dank aus für seinen fördernden Anteil an dieser Arbeit, der für mich in wertvollen Diskussionen und Unterstützung zur Durchführung der Experimentalarbeit besteht.

Mein Dank gebührt weiterhin meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. Kossel für sein wohlwollendes und förderndes Interesse, das er dem Fortgang der Untersuchung entgegengebracht hat.

Für praktische Hilfe bei der Auswertung der Versuchsergebnisse bin ich Frau Carola von Seelen zu Dank verpflichtet.

## Isotopenüberführung und Selbstüberführung in Metallen

Von ALFRED KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 9a, 1031—1035 [1954]; eingegangen am 1. Oktober 1954)

Die elektrolytische Überführung der leichten Isotope zur Anode in geschmolzenem Quecksilber und Gallium wird in folgender Weise gedeutet: Es gibt im Metall bewegliche und relativ unbewegliche Ionen. Die beweglichen Ionen stehen beim geschmolzenen Quecksilber und Gallium in besonders starker Wechselwirkung mit den Elektronen und werden deshalb zu Anode überführt. Dabei wandern die leichten Isotope schneller zur Anode als die schweren, weil ihre Beweglichkeit relativ zu den unbeweglichen Ionen größer ist als die der schweren Isotope.

Im vergangenen Jahr berichtete Haeffner<sup>1</sup>, daß er durch eine mit flüssigem Quecksilber gefüllte Kapillare von 14 cm Länge während 83 Tagen Gleichstrom der Stromdichte 2000 A/cm<sup>2</sup> fließen ließ und dadurch zwischen den Enden der Kapillare eine Trennung der Quecksilberisotope mit dem Trennfaktor 1,022 für 1% Massenunterschied hervorbrachte. Ein analoger Versuch von Nief und Roth<sup>2</sup>, bei dem eine mit geschmolzenem Gallium gefüllte 18 cm lange Kapillare während 10 Tagen mit 8000 A/cm<sup>2</sup> belastet wurde, ergab zwischen den Enden den Trennfaktor 1,057

für 1% Massenunterschied. In beiden Fällen reichte sich die leichte Komponente an der Anode an.

Nimmt man beim Haeffnerschen Experiment an, daß der stationäre Zustand erreicht war, so ergibt sich mit  $D = 1,7 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec und  $l = 14$  cm als Geschwindigkeitsdifferenz  $v_1 - v_2 = v_{12}$  zweier Hg-Isotope mit 1% Massenunterschied bei 2000 A/cm<sup>2</sup>:

$$v_{12} = 0,022 D/l = 2,7 \cdot 10^{-8} \text{ cm/sec.} \quad (1)$$

Da die Versuchsbedingungen nicht ideal waren, ist es möglich, daß  $v_{12}$  in Wirklichkeit eher größer war.

<sup>1</sup> E. Haeffner, Nature, Lond. **172**, 775 [1953].

<sup>2</sup> G. Nief u. E. Roth, C. R. Acad. Sci. Paris **239**, 162 [1954].

<sup>3</sup> R. E. Hoffman, J. Chem. Phys. **20**, 1567 [1952].



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.

Die Relativgeschwindigkeit  $v_n - v_p = v_{np}$  der freien Elektronen (n) gegen die Metall-Atome (p) ist unter der willkürlichen Annahme, daß das Metall ein freies Elektron pro Atom enthält, in Hg bei  $2000 \text{ A/cm}^2$

$$v_{np} = 0,31 \text{ cm/sec.} \quad (2)$$

Zusammenfassung von (1) und (2) ergibt

$$v_{12}/v_{np} \geq 0,87 \cdot 10^{-7}. \quad (3)$$

Bei Gallium war der stationäre Zustand nicht erreicht. Auf gleiche Stromdichte bezogen hatte der Effekt die gleiche Größenordnung wie bei Quecksilber.

In der Literatur findet man verschiedene Deutungsversuche für die bekannte Erscheinung der Entmischung von Legierungen durch Gleichstrom<sup>4</sup>. Diese Theorien versagen aber beim Isotopie-Effekt. Überführung zur Kathode wird z. B. mit stärkerer Ionisierung oder mit größerer Beweglichkeit des betreffenden Partners erklärt<sup>5</sup>. Da die leichten Isotope stärker ionisiert sind und eine größere Beweglichkeit besitzen als die schweren, müßten sie sich an der Kathode anreichern, was nicht der Fall ist.

Isotopie-Effekte sind im allgemeinen der theoretischen Behandlung leichter zugänglich als Effekte, die Unterschiede zwischen verschiedenen Elementen betreffen. Ihre Interpretation pflegt neue Einsichten in das Verhalten der Materie zu bringen. Im folgenden werde deshalb der Versuch gemacht, zu einem Verständnis der Isotopenüberführung in Metallen zu gelangen.

Gemäß einer früheren Publikation über die Thermodynamik der Transportvorgänge<sup>6</sup> kann man ein Metall als ein Gemisch dreier Komponenten auffassen: leichtes Isotop (1), schweres Isotop (2) und Elektronen (n). Bei Stromdurchgang greifen an jeder der drei Komponenten zwei sich genau kompensierende Kräfte an: Die elektrische Kraft und die Reibungskraft. Dies kommt in folgenden drei Gleichungen zum Ausdruck

$$\begin{aligned} -\zeta_1 z_1 f \text{ grad } \varphi &= r_{12} \gamma_2 v_{12} + r_{1n} \gamma_n v_{1n}, \\ -\zeta_2 z_2 f \text{ grad } \varphi &= r_{21} \gamma_1 v_{21} + r_{2n} \gamma_n v_{2n}, \\ \zeta_n z_n f \text{ grad } \varphi &= r_{n1} \gamma_1 v_{n1} + r_{n2} \gamma_2 v_{n2}, \end{aligned} \quad (4)$$

<sup>4</sup> K. E. Schwarz, Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Leipzig 1940. — W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, New York 1952.

<sup>5</sup> C. Wagner, Z. phys. Chem. B 15, 347 [1932].

in denen jeweils links die elektrische und rechts die Reibungskraft steht ( $f$  = Faradaysche Ladung,  $\varphi$  = elektrisches Potential). Es wird angenommen, daß die elektrische Kraft unabhängig von den Transportvorgängen im Gemisch ist. Sie soll sich vielmehr allein aus der Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes ergeben. Die Wertigkeiten  $z_i$  der beiden Isotope sind definitionsgemäß gleich, und die des Elektrons ist eins:

$$z_1 = z_2 = z, \quad z_n = 1. \quad (5)$$

Die Parameter  $\zeta_i$  gestatten es, dem Ionisationsgrad usw. Rechnung zu tragen.

In dem Ausdruck für die Reibungskraft treten die Reibungskoeffizienten  $r_{ik}$ , die Molenbrüche  $\gamma_i$  und die Geschwindigkeitsdifferenzen  $v_i - v_k = v_{ik}$  auf. Es gelten die Reziprozitäts-Beziehungen

$$r_{ik} = r_{ki} \text{ mit } i, k = 1, 2 \text{ und } n. \quad (6)$$

Die Molenbrüche genügen den Gleichungen

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \gamma_p, \quad \gamma_p + \gamma_n = 1. \quad (7)$$

Wegen der Elektroneutralität ist

$$\gamma_n = z\gamma_p, \quad \zeta_n = (\gamma_1 \zeta_1 + \gamma_2 \zeta_2)/\gamma_p. \quad (8)$$

Wenn wir p schreiben, wo zwischen 1 und 2 nicht unterschieden werden muß, ergibt sich aus (4) bis (8) für den Isotopie-Effekt näherungsweise

$$\frac{v_{12}}{v_{pn}} = \left( \frac{\zeta_1 - \zeta_2}{\zeta_p} - \frac{r_{1n} - r_{2n}}{r_{pn}} \right) / \left( 1 + \frac{r_{12}}{z r_{pn}} \right). \quad (9)$$

Aus der zitierten Arbeit<sup>6</sup> ist die Beziehung zu entnehmen

$$z \zeta_p \left( 1 + \frac{r_{12}}{z r_{pn}} \right) = \frac{RT \kappa}{f^2 c_{\bar{a}} D} = 8,93 \cdot 10^{-10} \frac{T \kappa}{c_{\bar{a}} D}. \quad (10)$$

Dabei ist  $T$  in  $^\circ\text{K}$ ,  $\kappa$  in  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $c_{\bar{a}}$  in äqu/cm<sup>3</sup> und  $D$  in  $\text{cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  gemessen. Für Hg setzen wir:  $T = 273$ ,  $\kappa = 1,06 \cdot 10^4$ ,  $c_{\bar{a}} = 0,066$  und  $D = 1,5 \cdot 10^{-5}$  und erhalten

$$z \zeta_p \left( 1 + \frac{r_{12}}{z r_{pn}} \right) = 2,6 \cdot 10^3. \quad (11)$$

Bei Haeflners Versuch war  $v_{12}/v_{np} \geq 0,87 \cdot 10^{-7}$ . Setzen wir ferner mangels besserer Kenntnis  $z \zeta_p = 1$ , so ergibt sich durch Einsetzen in (9):

$$\frac{\zeta_2 - \zeta_1}{\zeta_p} + \frac{r_{1n} - r_{2n}}{r_{pn}} \geq 2,3 \cdot 10^{-4}. \quad (12)$$

<sup>6</sup> A. Klemm, Z. Naturforsch. 8a, 397 [1953]. In dieser Arbeit sind drei Korrekturen vorzunehmen:

1. In der Zeile nach Gl. (4): Setze  $\mu_i$  statt  $\tilde{\mu}_i$ ;
2. Gl. (5) muß heißen:

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

3. Gl. (7): Setze  $i$  statt  $k$ .

Es kommt nun darauf an, physikalische Vorstellungen mit den Größen  $\zeta_{1,2}$  und  $r_{1n,2n}$  zu verbinden und zu prüfen, ob diese Vorstellungen den Zusammenhang (12) erklären können.

Zunächst zum Effekt  $(\zeta_2 - \zeta_1)/\zeta_p$ :

Aus (4) sieht man, daß ein Unterschied der an 1 und 2 angreifenden elektrischen Kraft durch  $\zeta_1 \neq \zeta_2$  zum Ausdruck kommt. Die elektrische Kraft ergibt sich aus der Kenntnis des thermodynamischen Gleichgewichts. Da nun ganz allgemein Isotopie-Effekte des Gleichgewichts im Gegensatz zu kinetischen Effekten nur bei leichten Elementen und niedrigen Temperaturen bedeutsam sind, darf man annehmen, daß die elektrische Kraft bei Quecksilber nicht merklich isotopieabhängig ist. Wahrscheinlich beruht ein kleiner Unterschied zwischen  $\zeta_1$  und  $\zeta_2$  auf einem Unterschied des Ionisationsgrades. Durch einen Vergleich mit den Ionisierungsarbeiten von freien H- und D-Atomen wird  $\zeta_1 > \zeta_2$  plausibel gemacht: Wegen der Mitbewegung des Kerns ist die Rydberg-Konstante bei Wasserstoff

$$R_{y_{1,2}} \sim m_{1,2}/(m_{1,2} + m_n)$$

( $m_1 = 1$ ,  $m_2 = 2$ ,  $m_n = 1/1840$ ). Sie ist für 1 kleiner als für 2, und deshalb ist auch die der Rydberg-Konstanten proportionale Ionisierungsarbeit für 1 kleiner als für 2, d. h. 1 ist stärker ionisiert als 2, also  $\zeta_1 > \zeta_2$ . Wir kommen zu dem Schluß, daß der  $\zeta_{1,2}$ -Effekt dem Vorzeichen nach in der verkehrten Richtung wirkt und vernachlässigbar klein ist.

Nun zum Effekt  $(r_{1n} - r_{2n})/r_{pn}$ :

Wir bedienen uns der Modellvorstellung, daß freie Quecksilber-Atome einem Bombardement von Elektronen ausgesetzt sind. Ein leichtes Isotop wird, wenn man vom Stoßquerschnittsunterschied der Isotope als einem Gleichgewichtseffekt ab-

sieht, ebensooft von Elektronen gestoßen wie ein schweres Isotop 2. Die Reibungskraft als sekundliche Impulsübertragung ist proportional der reduzierten Masse:

$$r_{1n,2n} \sim m_{1,2} m_n / (m_p + m_n).$$

Also ist

$$\frac{r_{1n} - r_{2n}}{r_{pn}} = \frac{m_1 - m_2}{m_p} \frac{m_n}{m_p + m_n}.$$

Für Quecksilber-Isotope ( $m_p = 201$ ,  $m_n = 1/1840$ ) von 1% Massenunterschied wird

$$(r_{1n} - r_{2n})/r_{pn} = -2,7 \cdot 10^{-8}.$$

Also geht bei unserer Modell-Vorstellung auch der  $r$ -Effekt in der falschen Richtung und ist vernachlässigbar klein.

Eine physikalische Deutung der Beziehung (12) gelingt demnach nicht in einfacher Weise. Daraus ist zu schließen, daß die Auffassung des Metalls als ein 3-Komponenten-Gemisch für die Diskussion des Isotopie-Effekts unzweckmäßig ist. Es werde deshalb nun behauptet, daß es im Metall mehrere Zustände gäbe, die sich durch die Beweglichkeit von 1 gegen 2 in den einzelnen Zuständen unterscheiden. Der Einfachheit halber werde angenommen, daß es nur zwei solche Zustände gäbe: Einen beweglichen Zustand b und einen unbeweglichen Zustand u. In u soll 1 gegen 2 nicht bewegbar sein. Man denke bei b an fehlgeordnete und platzwechselnde Ionen, bei u an geordnete Gitterbereiche. Übergänge der Ionen von b nach u und umgekehrt finden statt. Wir fassen demnach das Metall jetzt als ein Gemisch von vier Komponenten auf:

Isotop 1 im beweglichen Zustand (1b), Isotop 2 im beweglichen Zustand (2b), Isotop 1 und 2 im unbeweglichen Zustand (u) und Elektronen (n). Analog zu (4) ist jetzt anzusetzen

$$\begin{aligned} -\zeta_{1b} z f \text{ grad } \varphi &= r_{1b2b} \gamma_{2b} v_{1b2b} + r_{1bu} \gamma_u v_{1bu} + r_{1bn} \gamma_n v_{1bn}, \\ -\zeta_{2b} z f \text{ grad } \varphi &= r_{2b1b} \gamma_{1b} v_{2b1b} + r_{2bu} \gamma_u v_{2bu} + r_{2bn} \gamma_n v_{2bn}, \\ -\zeta_u z f \text{ grad } \varphi &= r_{u1b} \gamma_{1b} v_{u1b} + r_{u2b} \gamma_{2b} v_{u2b} + r_{un} \gamma_n v_{un}, \\ \zeta_n f \text{ grad } \varphi &= r_{n1b} \gamma_{1b} v_{n1b} + r_{n2b} \gamma_{2b} v_{n2b} + r_{nu} \gamma_u v_{nu}. \end{aligned} \quad (13)$$

Es gelten die Reziprozitätsbeziehungen

$$r_{ik} = r_{ki} \text{ mit } i, k = 1b, 2b, u \text{ und } n. \quad (14)$$

Die Molenbrüche genügen den Gleichungen

$$\gamma_{1b} + \gamma_{2b} = \gamma_b; \quad \gamma_{1u} + \gamma_{2u} = \gamma_u; \quad \gamma_b + \gamma_u = \gamma_p; \quad \gamma_{1b} + \gamma_{1u} = \gamma_1; \quad \gamma_{2b} + \gamma_{2u} = \gamma_2. \quad (15)$$

Schreibt man einfach b, wo zwischen 1b und 2b nicht unterschieden werden muß, so folgt aus (13) näherungsweise:

$$v_{1b2b} = \frac{(r_{bu} \gamma_u v_{bu} + r_{bn} \gamma_n v_{bn}) \frac{\zeta_{1b} - \zeta_{2b}}{\zeta_b} - r_{bu} \gamma_u v_{bu} \frac{r_{1bu} - r_{2bu}}{r_{bu}} - r_{bn} \gamma_n v_{bn} \frac{r_{1bn} - r_{2bn}}{r_{bn}}}{r_{1b2b} \gamma_b + r_{bu} \gamma_u + r_{bn} \gamma_n}. \quad (16)$$

Statt (9) ergibt sich jetzt

$$v_{12} = \left( \frac{\gamma_{1b}}{\gamma_1} - \frac{\gamma_{2b}}{\gamma_2} \right) v_{bu} + \frac{\gamma_b}{\gamma_p} v_{1b2b}. \quad (17)$$

Bei unserem 4-Komponenten-Gemisch treten also im Ausdruck für  $v_{12}$  vier Isotopie-Effekte auf, deren Größe nun abgeschätzt werden soll: Der Effekt  $(\gamma_{1b}/\gamma_1 - \gamma_{2b}/\gamma_2)$  entsteht durch das Isotopen-Austausch-Gleichgewicht zwischen den Zuständen b und u, und der Effekt  $(\zeta_{1b} - \zeta_{2b})/\zeta_b$  ist ebenfalls ein Gleichgewichts-Effekt, der wohl hauptsächlich dem Isotopie-Unterschied der Ionisierung im Zustand b zuzuschreiben ist. Beide Effekte dürften als Gleichgewichts-Effekte bei Quecksilber vernachlässigbar klein sein. Für den Effekt  $(r_{1b\ u} - r_{2b\ u})/r_{bu}$  gelten dieselben Überlegungen wie für den schon diskutierten Effekt  $(r_{1n} - r_{2n})/r_{pn}$ ; er ist zu vernachlässigen. Mit diesen Vernachlässigungen reduziert sich (17) wenn noch  $r_{bn} \ll r_{bu}$  berücksichtigt und die „Selbstüberführungszahl“  $\gamma_b v_{bu}/\gamma_p v_{pn}$  eingeführt wird, auf

$$\frac{v_{12}}{v_{pn}} = \frac{\gamma_b v_{bu}}{\gamma_p v_{pn}} \frac{r_{2b\ u} - r_{1b\ u}}{r_{bu}} \left/ \left( 1 + \frac{\gamma_b}{\gamma_u} \frac{r_{1b2b}}{r_{bu}} \right) \right. \quad (18)$$

Der Effekt  $(r_{2b\ u} - r_{1b\ u})/r_{bu}$  beruht auf dem Isotopie-Unterschied der Beweglichkeiten der beweglichen Isotope relativ zu den unbeweglichen. Der Effekt ist vergleichbar mit dem Isotopie-Effekt der Wanderung von Kationen relativ zu unbeweglichen Anionen, z. B. in  $\alpha$ -AgJ. So kommt man durch Vergleich mit gemessenen Isotopie-Effekten der elektrolytischen Überführung in festen und geschmolzenen Halogeniden<sup>6</sup> für 1% Massenunterschied zu der Abschätzung

$$\frac{r_{2b\ u} - r_{1b\ u}}{r_{bu}} \left/ \left( 1 + \frac{\gamma_b}{\gamma_u} \frac{r_{1b2b}}{r_{bu}} \right) \right. \approx 10^{-3}. \quad (19)$$

Demnach wäre die Selbstüberführungszahl in flüssigem Quecksilber

$$\gamma_b v_{bu}/\gamma_p v_{pn} \approx -10^{-4}. \quad (20)$$

Dies ist ein Ergebnis, welches nichts mehr mit Isotopie zu tun hat. Qualitativ besagt es: Der Gleichstrom drängt im geschmolzenen Quecksilber und Gallium die beweglicheren Atome relativ zu den weniger beweglichen anodenwärts.

Das Phänomen der Selbstüberführung ist durch unsere Gln. (4) bis (8) darstellbar, wenn man darin die Indizes 1 und 2 durch b und u ersetzt. Die

Selbstüberführungszahl ergibt sich unter Vernachlässigung von  $r_{bn}$  und  $r_{un}$  gegenüber  $r_{bu}$  zu

$$\frac{\gamma_b v_{bu}}{\gamma_p v_{pn}} = \frac{\gamma_b}{\gamma_p} \frac{(\zeta_b r_{un} - \zeta_u r_{bn}) \gamma_p}{(\gamma_b \zeta_b + \gamma_u \zeta_u) r_{pn}} \frac{z r_{pn}}{r_{bu}}. \quad (21)$$

Bei geschmolzenem Quecksilber und Gallium ist also

$$\zeta_b r_{un} < \zeta_u r_{bn}. \quad (22)$$

Diese durch den Isotopen - Überführungs - Versuch gewonnene Aussage wäre auf theoretischem Wege nicht zu erhalten gewesen. Denn man hätte ebenso gut meinen können, daß die beweglicheren Atome kathodenwärts wandern. Wenn man z. B. annimmt, daß die elektrische Kraft für b und u gleich groß ist, dann gäbe es folgende, entgegengesetzte Argumente:

1. 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 Reflektion bewegliche Ionen entstehen. Deshalb werden die beweglichen Ionen zur Anode verschoben, die unbeweglichen, geordneten Ionen zur Kathode ( $r_{bn} > r_{un}$ ).
2. Die Elektronen bewegen sich vorzugsweise in den geordneten Gitterbereichen. Sie erreichen die fehlgeordneten, beweglichen Ionen nicht in dem Maße und üben deshalb nur relativ wenig Reibungskraft auf sie aus. Deshalb wandern die beweglichen Ionen in Richtung der elektrischen Kraft zur Kathode, wie es Wagner<sup>5</sup> angenommen hat ( $r_{bn} < r_{un}$ ).

Der Isotopie-Effekt weist offenbar aus, daß bei geschmolzenem Quecksilber und Gallium die erste der beiden Anschauungen richtig ist, falls wirklich  $\zeta_b = \zeta_u$ . Der beobachtete Effekt könnte aber auch durch geringere Ionisation der beweglichen Atome erklärt werden ( $\zeta_b < \zeta_u$ ).

In festen Metallen ist die Überführung beweglicher Ionen relativ zum Kristallgitter als „Selbstüberführung“ bekannt. Wolfram<sup>4,7</sup> und  $\gamma$ -Cu-Al<sup>8</sup> zeigen Selbstüberführung zur Kathode,  $\beta$ -Cu-Al<sup>9</sup> Selbstüberführung zur Anode. Die Selbstüberführungszahl von  $\beta$ -Cu-Al hat die Größenordnung  $\sim 10^{-6}$  (vgl.<sup>9</sup>). Gemäß unserer Gl. (20) hat die Selbstüberführungszahl von flüssigem Quecksilber die Größenordnung  $\sim 10^{-4}$ .

<sup>7</sup> R. P. Johnson, Phys. Rev. **54**, 459 [1938].

<sup>8</sup> W. Seith u. H. Wever, Naturwiss. **41**, 447 [1954].

<sup>9</sup> W. Seith u. H. Wever, Z. Elektrochem. **57**, 891 [1953].



Seith und Wever vermuten<sup>8</sup>, daß n-Leiter (Hall-Effekt normal) stets Selbstüberführung zur Anode zeigen, und p-Leiter (Hall-Effekt anomal) Selbstüberführung zur Kathode. Diese Regel wird jedoch von flüssigem Quecksilber durchbrochen, welches anomalen Hall-Effekt<sup>10</sup> mit Selbstüberführung zur Anode verbindet.

Die Vermutung von Seith und Wever heißt in unserer Schreibweise:

n-Leiter:  $\zeta_b r_{un} < \zeta_u r_{bn}$ ; p-Leiter:  $\zeta_b r_{un} > \zeta_u r_{bn}$ .

(Sämtliche Größen in den Ungleichungen sind positiv.)

Es ist modellmäßig nicht einzusehen, daß die Alternative n- oder p-Leiter für die Richtung der Selbstüberführung ausschlaggebend sei. Die Impuls-Übertragung des Elektronengases an die Ionen erfolgt, wie theoretisch<sup>11</sup> und experimentell<sup>12</sup> gezeigt wurde, in der nach der klassischen Mechanik zu erwartenden Richtung; also unabhängig davon, ob es sich um einen n- oder p-Leiter handelt, nach der Anode hin.

Die Vermutung von Seith und Wever würde zutreffen, wenn die Elektronen in n-Leitern bevorzugt mit den beweglichen, in p-Leitern bevorzugt mit den unbeweglichen Ionen in Wechselwirkung stünden.

Fragt man nach der Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit reiner geschmolzener Metalle von der isotopischen Zusammensetzung, so ist leicht einzusehen, daß unabhängig vom Vorzeichen

des Isotopen - Überführungseffektes allein auf Grund der Vorstellung von einem beweglichen und einem unbeweglichen Zustand vorauszusagen ist, daß stets das isotopisch leichtere Metall als das beweglichere besser leitet als das schwerere.

Im Hinblick auf die praktische Isotopentrennung werde ein Vergleich angestellt über die Joulesche Wärme, die auftritt, wenn die gleiche Isotopenüberführung das eine Mal in einem geschmolzenen Metall und das andere Mal in einer stark dissoziierten Salzschnmelze stattfindet. Da die Selbstüberführungszahl von der Größenordnung  $\sim \kappa_{\text{Salz}}/\kappa_{\text{Metall}}$  ist (z. B.  $\kappa_{\text{Salz}} = 1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\kappa_{\text{Metall}} = 10^4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), gilt gemäß (18) größenordnungsmäßig

$$\left( \frac{v_{12}}{v_{pn}} \right)_{\text{Metall}} \approx - \frac{\kappa_{\text{Salz}}}{\kappa_{\text{Metall}}} \left( \frac{v_{12}}{v_{pn}} \right)_{\text{Salz}}.$$

(Beim Salz ist  $n$  die Anionenkomponente.)  $v_{pn}$  ist der Stromdichte  $i$  proportional. Gleiche Isotopenüberführung  $v_{12}$  wird erreicht, wenn  $i/\kappa$  im Metall und im Salz ungefähr gleich groß ist, d. h. wenn die elektrischen Leistungen  $i^2/\kappa$  im Metall und im Salz sich ungefähr wie  $\kappa_{\text{Metall}}$  zu  $\kappa_{\text{Salz}}$  verhalten. Demnach ist die Wärmeentwicklung im Metall um ca. vier Zehnerpotenzen größer als im Salz. Da die Wärmeleitfähigkeit der geschmolzenen Metalle nur etwa zehnmal größer ist als die der Salzschnmelzen, tritt bei Metallen das Problem der Wärmeableitung stark in den Vordergrund und führt zur Verwendung von Kapillaren.

<sup>10</sup> F. Burhorn, H. Griem u. W. Lochte-Holtgreven, Z. Phys. **137**, 175 [1954].

<sup>11</sup> C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc. A **154**, 61 [1936].

<sup>12</sup> S. J. Barnett, Phys. Rev. **87**, 601 [1952].