

darf (vgl. Sawyer und Wiedenbeck<sup>11</sup>, Houtermans et al.<sup>12</sup>, Good<sup>4</sup>). Das bisher in unserem Institut zugrunde gelegte Verzweigungsverhältnis von 0,119 liegt nur wenige Prozente unter dem obigen Wert. Nach den vorliegenden Messungen scheint eine Herabsetzung des Verzweigungsverhältnisses, wie sie auf Grund geologischer Altersannahmen von Hayden und Wasserburg<sup>13</sup> vorgeschlagen wird, nicht gerechtfertigt\*. Eine kleinere Zahl von  $\gamma$ -Quanten für das Kalium erhalten lediglich Spiers<sup>14</sup> und Houtermans<sup>12</sup>. Spiers<sup>14</sup>, der keine Fehlern Grenze für seine Bestimmung ( $3,0 \gamma/\text{g sec}$ ) angibt, vergleicht in der Ionisationskammer die  $\gamma$ -Strahlung des Kaliums mit der der Pechblende und des Natrium 24. Inwieweit Korrekturen bezüglich der verschiedenen  $\gamma$ -Energien durchgeführt wurden, lässt sich aus den Angaben von Spiers<sup>14</sup> nicht entnehmen. Auch Houtermans et al.<sup>12</sup> nehmen als Vergleichspräparat außer

<sup>11</sup> G. P. Sawyer u. M. L. Wiedenbeck, Phys. Rev. **76**, 1535 [1949]; **79**, 490 [1950].

<sup>12</sup> F. G. Houtermans, O. Haxel u. J. Heintze, Z. Phys. **128**, 657 [1950].

<sup>13</sup> R. J. Hayden u. G. J. Wasserburg, Phys. Rev. **97**, 86 [1955].

$\text{Co}^{60}$  Natrium 24. Ihr größtmöglicher Wert von  $3,1 \pm 0,3$  liegt noch innerhalb unserer Fehlergrenzen. Nur die von Shillibeer et al.<sup>1a</sup> sowie Hayden und Wasserburg<sup>13</sup> gefundenen Werte befinden sich nicht in Einklang mit unseren Messungen. Die Übereinstimmung der Ergebnisse der vorliegenden Intensitätsvergleiche untereinander und mit den direkten Aktivitätsbestimmungen anderer Autoren kann als recht befriedigend angesehen werden.

Herrn Professor Dr. W. Gentner sind wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und für die Zurverfügungstellung von Mitteln zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir Herrn Professor Dr. P. Jensen † und Herrn A. Mauer mann im Max-Planck-Institut für Chemie (Mainz) für die Durchführung der Bestrahlung des Praseodyms, der Gewerkschaft Baden Kalisalzbergwerk, Buggingen, für die Kaliumanalysen und Herrn Prof. Dr. A. Fäßler für die röntgenspektrographische Reinheitsprüfung des Praseodyms.

<sup>14</sup> F. W. Spiers, Nature, Lond. **165**, 356 [1950].

\* Das sich nach unserer  $\gamma$ -Aktivität ergebende Verzweigungsverhältnis stimmt auch recht gut mit dem Wert von A. McNair (A. McNair, R. N. Glover u. H. W. Wilson, Phys. Rev. **99**, 771 [1955]) überein, die aus Vergleichen mit  $\text{Co}^{60}$  und  $\text{Na}^{24}$  einen Wert von  $\gamma_K/\beta_K = 0,124 \pm 0,002$  bzw.  $0,121 \pm 0,004$  erhalten.

## Der Isotopieeffekt bei Stromdurchgang in geschmolzenem Kaliummetall

Von ARNOLD LUNDÉN, CARL REUTERSWÄRD und ALEX LODDING

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg,  
und dem Institut für Physik, Uppsala Universitet, Uppsala  
(Z. Naturforschg. **10a**, 924—926 [1955]; eingegangen am 5. September 1955)

Gleichstrom der Stromdichte  $2900 \text{ A/cm}^2$  wurde 14,8 Tage lang durch eine 40 cm lange Kapillare mit geschmolzenem Kalium geleitet, wodurch  $^{41}\text{K}$  an der Kathode und  $^{39}\text{K}$  an der Anode angereichert wurde. Der Trennfaktor zwischen Anode und Kathode war 1,12, der Masseneffekt  $\mu \geq 9 \cdot 10^{-6}$ .

**H**aeffner<sup>1</sup> hat gezeigt, daß in flüssigem Quecksilber bei Durchleiten von Gleichstrom hoher Stromdichte ein Isotopieeffekt auftritt, wobei die schweren Isotope in der Richtung des negativen Anschlusses (Kathode) befördert werden. Einen Effekt derselben Größenordnung und Richtung haben Nief und Roth<sup>2</sup> bei Gallium gefunden. Klemm<sup>3</sup> hat eine theoretische Erklärung des Effektes gegeben. Wir haben nun festgestellt, daß dieser Effekt auch in geschmolzenem Kaliummetall vorhanden ist.

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

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

Das Gefäß (vgl. Abb. 1) aus Pyrexglas bestand aus zwei senkrechten Kapillaren (Länge 200 mm, Innendurchmesser 0,60 mm), die oben mit einem weiten Rohr verbunden waren. Die unten in den Kapillaren eingeschmolzenen Wolframdrähte dienten als Elektroden. Ein Stück möglichst oxydfreies Kaliummetall wurde in das weite Rohr eingeführt und unter Vakuum geschmolzen. Beim Schmelzen schloß das Metall, eine dünne Oxydschicht auf der Gefäßwand zurücklassend, die oberen Kapillarenden ab. Bei dem Wiederherstellen des Atmosphärendruckes von oben (mit Stickstoff) wurden dann die Kapillaren von Kalium ganz gefüllt, und man bekam Kontakt zwischen den beiden Elektroden. Das Gefäß wurde

<sup>3</sup> A. Klemm, Z. Naturforschg. **9a**, 1031 [1954].



in ein mit Paraffinöl gefülltes Reagenzglas eingetaucht, das in einem durchsichtigen Ofen saß. Die Temperatur im Ölbad wurde mittels eines Kontaktthermometers bei  $140^\circ\text{C}$  konstant gehalten (in der Mitte des Bades gemessen). Von oben nach unten den Kapillaren entlang variierte die Temperatur um weniger als  $3^\circ\text{C}$ . Die Temperatur der Kaliumsäule war wegen der elektrischen Leistung höher und wurde zu  $158 \pm 5^\circ\text{C}$  berechnet<sup>4</sup>. Gleichstrom von 8,25 A (mittlere Stromstärke) wurde 355 Stunden durch das Gefäß geleitet. Die Stromdichte in den Kapillarrohren war  $2900\text{ A/cm}^2$ . Die Ladungsmenge  $2930 \pm 50\text{ Ah}$  wurde mit einem Ah-meter gemessen. Die Spannung war etwa 5,3 V.

Nach dem Abstellen des Stromes wurde das erkaltete Gefäß in 11 Proben zerlegt (vgl. Abb. 1), wobei jeder Schenkel 5 Proben ergab. (Probe 1–5 bzw. 6–10.) Probe 00 wurde aus der großen Kaliummenge des weiten Rohres (etwa 1 g) genommen, wo die natürliche Isotopenhäufigkeit vermutlich erhalten blieb. Jede Probe wurde in ein paar Stücke zerschnitten, schnell gewogen und in einen Becher mit stark verdünnter Salzsäure gelegt. Nachdem alles Kalium gelöst war, wurden die Glasstücke noch einmal gewogen. Nach Eindampfen der Lösung wurde auch das erhaltene Kaliumchlorid gewogen, wodurch die Kaliummenge nochmals bestimmt wurde. Die beiden Bestimmungen stimmten gut überein. In Tab. 1 sind die gewichteten Mittelwerte angeführt.

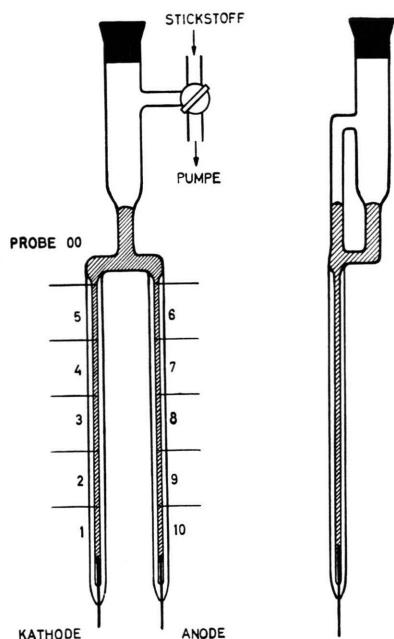


Abb. 1. Das Gefäß (schematisch) und seine Zerlegung in elf Proben.

Die Isotopenanalyse wurde mit der schon früher verwendeten Apparatur<sup>5</sup> vorgenommen. Um den Ein-

fluß von vorhergegangenen Proben zu beschränken, wurden die Messungen bei schwächeren Ionenströmen ( $< 10^{-10}\text{ A}$ ) und in möglichst kurzer Zeitspanne (ca. 30 Min.) durchgeführt, wodurch die Verunreinigung des Analysators verringert wurde. Die Ionenquelle wurde außerhalb des Instruments mit der Probe versehen und mittels einer Vakuumsschleuse in dieses hineingesteckt, was ein schnelles Auswechseln der Proben und eine hohe Ausnutzung des Massenspektrometers gewährleistet. So konnten 6 Proben je Arbeitstag vermessen werden.

Das Meßverfahren war dasjenige von Taylor<sup>6</sup>, indem eine automatische Registriervorrichtung abwechselnd die Spitzen 39 und 41 des Massenspektrums aufzeichnete, wobei durch ein gleichzeitiges Umschalten der Meßempfindlichkeit die Spitzen auf ungefähr gleiche Höhe eingestellt wurden. Das Spektrogramm ermöglicht sowohl das Messen der Spitzenhöhen als auch eine Kontrolle der Aufnahmedingungen (Meßstrom, Zeit, Auflösung, Symmetrie der Spitzen).

Probe	Kalium mg	Länge mm	Gehalt an $^{41}\text{K}$ %
1	9,7	—	$7,025 \pm 0,01$
2	13,5	55,7	$7,02 \pm 0,015$
3	9,4	38,3	$6,88 \pm 0,015$
4	9,4	38,6	$6,775 \pm 0,015$
5	9,4	38,7	$6,67 \pm 0,015$
00	—	—	$6,695 \pm 0,01$
6	9,9	42,8	$6,60 \pm 0,01$
7	9,3	40,0	$6,485 \pm 0,01$
8	10,0	41,8	$6,395 \pm 0,01$
9	10,5	43,6	$6,335 \pm 0,01$
10	14,3	—	$6,30 \pm 0,01$

Tab. 1. Meßergebnisse.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Der statistisch wahrscheinliche Fehler beträgt etwa 0,2%. Keine Einwirkung von vorausgegangenen Proben konnte festgestellt werden. In Abb. 2 sind die gemessenen Häufigkeiten als Funktion des Abstandes (gemessen in mg K) von der Probe 00 eingezeichnet. Die eingezeichneten Punkte entsprechen der Mitte der Probe.

In den Proben 1–4 ist das schwere Isotop und in den Proben 6–10 das leichte Isotop angereichert worden, d. h. der Effekt ist von derselben Richtung wie bei den früher untersuchten Elementen. Der ge-

<sup>4</sup> K. F. Schwarz, Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Leipzig 1940.

<sup>5</sup> A. Lundén, C. Reuterswärd u. N. Sjöberg, Z. Naturforschg. **10a**, 279 [1955].

<sup>6</sup> C. Taylor, Ark. Fys. **8**, 201 [1954].

ringe Häufigkeits-Unterschied in den Proben 1 und 2 bzw. 9 und 10 kommt daher, daß in den Proben 1 bzw. 10 ein Gradient der Häufigkeit nur in dem von Wolframdraht freien Teil der Kapillare entstehen konnte. In Probe 5 ist die natürliche Häufigkeit vorhanden, in Probe 6 eine Anreicherung. Im Anodenschinkel (Proben 6–10) scheint eine stärkere Anreicherung als im Kathodenschinkel vorhanden zu sein. Es ist schwer, eine solche Asymmetrie theoretisch zu erklären. Wahrscheinlich beruht sie auf einem systematischen Meßfehler. Zum Beispiel können chemische Verunreinigungen einer Probe einen Einfluß auf die gemessene Häufigkeit haben, und irgend-

welche Verunreinigungen könnten entweder in der großen Probe 00 oder den kleinen Proben vorliegen. Ein solcher Einfluß könnte wohl relativ 1% erreichen. Eine Rechnung, die alle erhaltenen Häufigkeitswerte gleichmäßig berücksichtigt, zeigt, daß die Anreicherungen in den beiden Schenkeln in der Tat praktisch symmetrisch sind, und daß der Häufigkeitswert der Probe 00 in der Tabelle um 0,04 oder 0,05 zu hoch ist.

Es ist möglich, einen „Masseneffekt“ ganz formal wie bei den Anreicherungen in Salzschmelzen zu berechnen<sup>7</sup>, wenn man annimmt, daß Kaliummetall „einwertig“ ist, und daß kein Kalium während des Versuches aus dem Teil der Kapillare, wo eine Anreicherung eines Isotopes stattgefunden hat, durch Selbstdiffusion verlorengegangen ist. (Diese letzte Annahme gilt nicht streng, da die an Probe 00 grenzenden Proben 5 und 6 eine gewisse Anreicherung zeigen.) Das Ergebnis einer derartigen Berechnung hängt aber sehr davon ab, welchen Häufigkeitswert man für die Probe 00 verwendet. Mit dem Wert 6,645 dieser Probe bekommt man  $\mu \geq 9 \cdot 10^{-6}$  für beide Schenkel. Der Masseneffekt ist also etwa  $10^{-5}$ . Eine entsprechende Berechnung für Haeffners Versuch gibt fast denselben Wert für Quecksilber<sup>3</sup>. Der Isotopieeffekt ist also von derselben Größe für Kalium und Quecksilber. Der Trennfaktor in bezug auf natürliches Gemisch für Probe 1 bzw. Probe 10 ist 1,06.

Wir sind dem schwedischen Atomkomitee für finanzielle Unterstützung und den Herren Professoren N. Ryde, P. Ohlin und K. Siegbahn, an deren Instituten in Göteborg und Uppsala die Arbeit durchgeführt ist, für ihr freundliches Interesse zu Dank verpflichtet.

<sup>7</sup> A. Klemm, Z. Naturforsch. 1, 252 [1946].

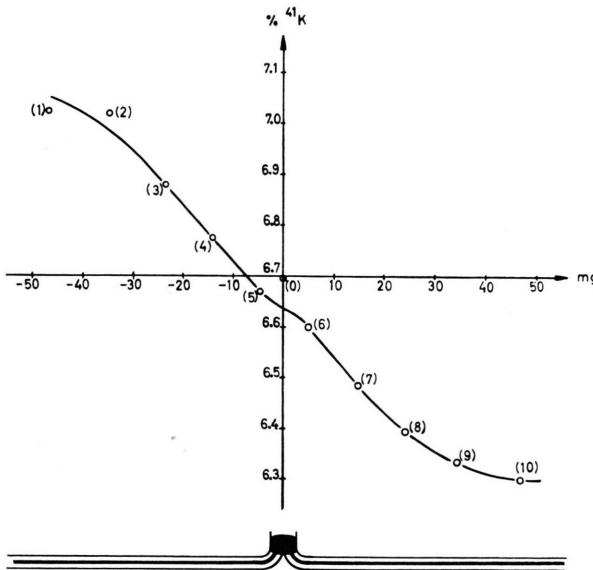


Abb. 2. Die gemessenen Häufigkeiten als Funktion des Abstandes in den Kapillaren. Links Kathoden- und rechts Anodenschinkel. Die Abstände sind in mg Kalium angegeben.