

Die Temperaturabhängigkeit des Isotopieeffektes bei Stromdurchgang in geschmolzenem Indiummetall

VON ALEX LODDING, ARNOLD LUNDÉN und HANS VON ÜBISCH

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg, und der Physikalischen Abteilung der AB. Atomenergi, Stockholm
(Z. Naturforschg. 11 a, 139–142 [1956]; eingegangen am 25. November 1955)

Bei verschiedenen Temperaturen wurde Gleichstrom durch Kapillaren mit geschmolzenem Indium geleitet, wobei ^{115}In an der Kathode und ^{113}In an der Anode angereichert wurde. Dieser sog. HAEFFNER-Effekt zeigte eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Die Zunahme des Masseneffektes μ (10^{-5} bei 210°C ; $6 \cdot 10^{-5}$ bei 820°C) mit der Temperatur war von der theoretisch vorhergesagten Größenordnung.

Der von HAEFFNER^{1,2} in flüssigem Quecksilber gefundene Effekt, daß sich bei Durchleitung eines Gleichstromes die schweren Isotope bei der Kathode und die leichten bei der Anode anreichern, ist nach weiteren Untersuchungen auch in geschmolzenem Gallium³ und Kalium⁴ festgestellt worden.

Nach KLEMM⁵ ist die Erklärung des Effekts in der Verschiedenheit der Beweglichkeiten isotoper fehlgeordneter Ionen zu finden. Der HAEFFNER-Effekt sollte deshalb durch Gitterunordnung im Metall gefördert werden und also mit der Temperatur wachsen.

Indium ist für eine Untersuchung einer solchen vermuteten Temperaturabhängigkeit gut geeignet. Das Metall ist zwischen 155°C und 1450°C flüssig. Unsere Versuche wurden bei vier verschiedenen Temperaturen durchgeführt: Versuch A bei 210°C ; Versuch B bei 530°C ; Versuch C bei 830°C ; und Versuch D (in erstarrtem Metall) bei 123°C .

1. Apparatur

Jedes der vier Elektrolysegefäße bestand im Prinzip aus zwei senkrechten, oben mit einem weiten Rohr verbundenen Kapillaren, die unten durch eingeschmolzene Wolframelektroden abgeschlossen waren. Ein ähnliches Gefäß ist schon⁴ in Zusammenhang mit dem HAEFFNER-Effekt in Kalium beschrieben worden. Das Füllen der Kapillaren geschah auch hier dadurch, daß ein Stück Metall (ca. 10 g) in dem weiten Rohr unter Vakuum geschmolzen wurde, so daß die oberen Öffnungen der Kapillaren von der Schmelze verschlossen wurden; durch Wiederherstellen des atmosphärischen Druckes von oben wurden dann die Kapillaren praktisch ganz

mit Metall gefüllt. Bei Versuch D wurde nach dem Füllen die Temperatur langsam gesenkt, so daß die Indiumsäulen in den Kapillaren ohne Abbruch erstarrten.

Das Metall (99,9% reines Indium von H o p k i n & W i l l i a m s) konnte beim Schmelzen ordentlich abgasen.

a) Für Versuch A, B und D wurde die Apparatur aus Pyrexglas hergestellt. Die 0,5 mm dicken, 2 cm in die 20 cm langen Kapillaren hineinreichenden Wolframdrahtelektroden wurden nach außen hin durch angeschweißte Nickeldrähte verlängert, um mechanische Beanspruchung des spröden Wolframdrahts bei dem Austritt aus dem Glas zu vermeiden. Die Elektrolysegefäße waren in Temperaturbäder gesenkt. Bei Versuch A und D war die Badflüssigkeit Paraffinöl, und die Temperatur wurde mittels eines Kontaktthermometers konstant gehalten. Bei Versuch B diente eine Salzmischung (85 Gewichtsteile NaNO_3 , 101 Gewichtsteile KNO_3) als Bad und ein elektronischer Regler (Wheelco) mit Thermolement zur Temperaturregelung. Wegen des elektrischen Leitvermögens des Bades mußten hier beide Elektrodenanschlüsse vollständig in Glas gekapselt werden. Die Badgefäße saßen in senkrechten, mit Kanthaldraht gewickelten Öfen aus Pyrex.

b) Für Versuch C waren der obere Teil der Apparatur und die Kapillaren aus durchsichtigem Quarz; die Wolframeinschmelzungen waren aus Pyrex. Für die Verbindung bedurfte es acht Zwischengläser. Dadurch wurden nachher in der Nachbarschaft der Elektroden die Indiummengen etwas größer als erwünscht. Die Pyrex-Quarz-Verbindung befand sich beim Versuch ca. 1 cm unterhalb des Ofenendes. Der Wolframdraht war dicker (0,7 mm) und reichte 5,5 cm in die 25 cm langen Kapillaren hinein. Die Apparatur saß in einem schmalen senkrechten Ofen aus Vycor-Glas, der so gewickelt war, daß, wie man feststellen konnte, die Temperatur entlang den Kapillaren um weniger als 10°C variierte. Es gab kein Temperaturbad. Die Temperatur

¹ E. HAEFFNER, Nature, Lond. **172**, 775 [1953].

² s. Anm. ⁹.

³ G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 162 [1954].

⁴ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. A. LODDING, Z. Naturforschg. **10 a**, 924 [1955].

⁵ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **9 a**, 1031 [1954].



wurde mit einem Thermolement und mit einem optischen Pyrometer gemessen und manuell konstant gehalten.

Die wichtigeren Versuchsdaten sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Versuch	A	B	C	D
Temperatur, °C	210 ± 5	530 ± 10	820 ± 20	123 ± 5
Kapillardurchmesser, mm	0,605	0,555	0,987	0,566
Durchschnittsstrom, Amp	9,4	8,8	16,3	9,1
Stromdichte, Amp/cm ²	3270	3640	2110	3600
Versuchsdauer, Tage	31	33	15	32
Transportierte Ladung, Ah	6980 ± 20	6690 ± 20	5780 ± 100	7020 ± 20

Tab. 1. Versuchsdaten.

2. Chemische Behandlung der Proben

Nach dem Abstellen des Stromes wurde jedes Gefäß in ungefähr zehn Proben zerlegt. Das Metall aus dem weiten Rohr mit natürlicher Isotopenhäufigkeit wurde als Normalprobe (Probe 00) genommen. Die Kapillaren wurden in ca. 4 cm lange Proben geteilt, die von der Kathode ausgehend numeriert wurden. Jede Probe wurde dann in kleinere Stücke zerschnitten, gewogen und in eine in Abb. 1 wiedergegebene Apparatur eingeschmolzen, wo das Metall in InCl_3 überführt wurde⁶. Dabei wurde trockenes Chlorgas zuerst einige Minuten bei Zimmertemperatur und dann eine Viertelstunde unter langsamer Erhitzung auf etwa 550° C durchgeleitet. Das Indium schmolz und floß bei ca. 200° C aus den Kapillarenstücken heraus. Das gebildete InCl_3 sublimierte und sammelte sich in dem mit Eis gekühlten Teil, der dann abgeschmolzen wurde. Die jetzt leeren Kapillaren wurden gewogen, woraus sich die Indiummenge der Probe ergab.

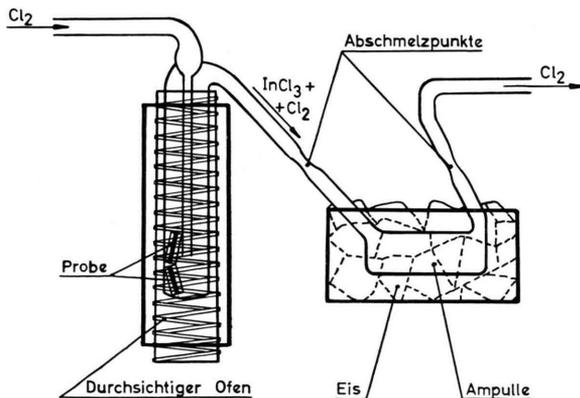


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung der Indium-Mengen und zur Darstellung von InCl_3 .

3. Massenspektrometrische Untersuchung

Die Analyse wurde mit einem NIERschen Massenspektrometer der A. B. Atomenergi durchgeführt. InCl_3 wurde in der Ionenquelle aus einem

⁶ W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **152**, 253 [1926].

rostfreien Stahlriegelchen verdampft und durch Elektronenstoß ionisiert. Um den Einfluß vorher analysierter Proben einzuschränken, wurde mit möglichst schwachen Ionenströmen gearbeitet (für ^{115}In ca.

$8 \cdot 10^{-11}$ Amp, und das Spektrometer wurde zwischen den Messungen sorgfältig ausgeheizt. Es war notwendig, auch während der Messungen eine Heiztemperatur von ca. 300° beizubehalten, um Fokusänderungen zu verhindern.

Das TAYLORSche⁷ Verfahren zur Präzisionsmessung von Isotopenhäufigkeiten wurde angewandt. Der Massenbereich 111 – 115 des Spektrums wurde automatisch dauernd mittels Veränderung des Magnetstroms hin und zurück durchfahren. Durch Umschaltung der Meßempfindlichkeit wurden die Spitzen 113 und 115 auf dem Schreiber auf gleiche Höhe eingestellt. Die zusammen mit der Spitze 113 verstärkte Spitze 111 wurde zur Berechnung der Hintergrundkorrektur für Kohlenwasserstoffreste im Spektrometer verwendet.

Die wichtigsten Fehlerquellen waren

a) die Auflösung, die bei jeder Meßserie konstant gehalten wurde, und deren Größe den Fehler in der Absolutmessung jeder Serie bestimmte. (Dies ist der Anlaß der scheinbaren Unterschiede zwischen den Häufigkeitsniveaus der einzelnen Serien; die Relativmessungen bleiben davon unberührt.)

b) Das Hintergrundspektrum, für welches man besonders bei den späteren Serien (C und D) ziemlich gut korrigieren konnte.

c) Ungenauigkeit der Ablesung und der Nullpunktseinstellung.

Die Genauigkeit jedes einzelnen Punktes wurde mit Rücksicht auf diese Faktoren und die Anzahl Messungen abgeschätzt.

4. Ergebnisse

Die Messungsergebnisse sind für Versuche A, B und C in Tab. 2 und Abb. 2 dargestellt. Der Ver-

⁷ C. TAYLOR, Ark. Fys. **3**, 201 [1954].

Probe Nr.	Indium mg	Länge cm	¹¹⁵ In/ ¹¹³ In
Versuch A			
1*	0,070	~ 4	22,5 ± 0,1
2	0,0855	3,9	22,5 ± 0,1
3	0,0897	4,2	22,4 ± 0,1
4	0,0881	4,0	22,2 ± 0,1
5	0,1096	5,1	22,1 ± 0,1
00			22,15 ± 0,1
6	0,1063	5,3	22,0 ± 0,1
7	0,0794	3,8	21,8 ± 0,1
8	0,0855	4,1	21,8 ± 0,1
9	0,0850	4,0	21,7 ± 0,1
10*	0,064	~ 4	21,6 ± 0,1
Versuch B			
1*	0,045	~ 4	23,9 ± 0,1
2	0,0720	4,2	23,8 ± 0,15
3	0,0468	2,7	23,4 ± 0,15
4	0,0798	4,6	22,7 ± 0,1
5	0,0980	5,8	22,35 ± 0,15
00			22,15 ± 0,1
6	0,0776	4,7	22,1 ± 0,15
7	0,0626	3,8	22,0 ± 0,1
8	0,0614	3,7	21,05 ± 0,1
9	0,0638	3,9	20,6 ± 0,1
10*	0,045	~ 4	20,2 ± 0,1
Versuch C			
1*	0,438	~ 2	22,19 ± 0,06
2*	0,1143	4,1	22,20 ± 0,04
3*	0,1826	4,2	22,28 ± 0,05
4	0,2195	4,2	22,22 ± 0,05
5	0,1947	3,8	22,13 ± 0,05
6	0,1765	3,4	22,04 ± 0,05
7	0,2052	4,0	22,00 ± 0,07
00			22,00 ± 0,04
8	0,2158	4,1	21,99 ± 0,05
9	0,2160	4,1	21,49 ± 0,05
10	0,2601	5,0	21,36 ± 0,05
11*	0,1925	4,8	21,17 ± 0,03
12*	0,053	4,2	21,33 ± 0,05
13*	0,2502	~ 1	21,36 ± 0,03

Tab. 2. Probeanalyse.
(Die Wolfram enthaltenden Proben sind mit einem Stern markiert.)

such D ergab ¹¹⁵In/¹¹³In = 22,1 ± 0,05 für sämtliche Proben. Das Aussehen der Kurve C beruht auf den

großen Metallvolumina bei den Elektroden. Das Abflachen der Kurven A und B an den Elektroden wird durch die Stromübernahme des Wolframs erklärt. Da bei den Versuchen A und B die an die Neutralprobe (Probe 00) grenzenden Proben 5 und 6 fast die normalen Häufigkeiten haben, kann man annehmen, daß kein Indium aus dem eine Anreicherung enthaltenden Teil der Kapillaren durch Selbstdiffusion verloren gegangen ist. Bei Versuch C, der kürzere Zeit dauerte, zeigen die entsprechenden Proben 7 und 8 eine ganz normale Häufigkeit. Wir können darum Masseneffekte für sämtliche Versuche berechnen⁸. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Versuch	A	B	C	D
Kathodenschenkel	0,64 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	2,6 · 10 ⁻⁵	≲ 5 · 10 ⁻⁷
Anodenschenkel	1,35 · 10 ⁻⁵	2,5 · 10 ⁻⁵	6,7 · 10 ⁻⁵	≲ 5 · 10 ⁻⁷
Mittelwert (gewichtet)	1 · 10 ⁻⁵	2,5 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁵	≲ 5 · 10 ⁻⁷

Tab. 3. Die gemessenen Masseneffekte.

Wegen der bei Versuch A verhältnismäßig kleinen Anreicherung wird hier der relative Fehler zu etwa 40% berechnet; bei Versuch B dagegen ergibt eine Fehlerberechnung weniger als 20%. Die Übereinstimmung der μ-Werte der beiden Schenkel ist bei diesen Versuchen gut. Bei Versuch C ist es nicht so einfach, die beiden μ-Werte zusammenzustellen. Die massenspektrometrische Meßgenauigkeit allein gibt einen relativen Fehler von 31% für den Kathoden- und 8% für den Anodenschenkel. Dazu kommt aber (siehe oben), daß besonders an der Kathode (Probe

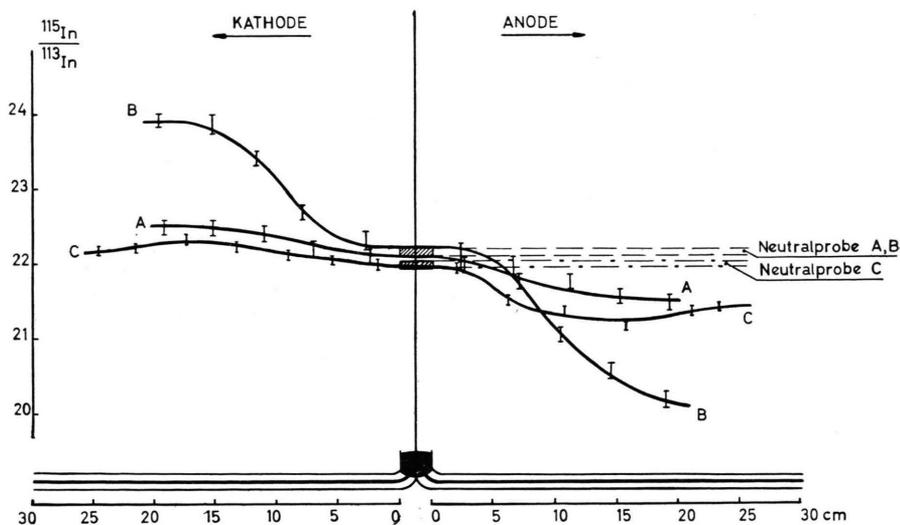


Abb. 2. Isotopen-Häufigkeitsverhältnisse der Indium-Proben.
Abszisse: Abstand von Probe 00.

⁸ A. KLEMM, Z. Naturforschg. 252 [1946].

C:1) eine verhältnismäßig große Menge Indium neben dem Wolframdraht saß und gewissermaßen nicht am Stromtransport teilnahm. Weiter sind bei Versuch C durch die nicht ganz dichte Einschmelzung der Kathode kleine Mengen Indium wahrscheinlich verlorengegangen. Der μ -Wert des Anodenschenkels ist also als viel zuverlässiger als der des Kathodenschenkels zu betrachten. Der letztere kann nur als ein unterer Grenzwert dienen.

Bei Versuch D wurde für sämtliche Proben (1 bis 10) die Häufigkeit $22,1 \pm 0,05$ gemessen. Als obere Grenze des Masseneffektes bei 123° ergibt sich dann $5 \cdot 10^{-7}$. (HAEFFNER hat in festem Uran bei hoher Temperatur einen meßbaren Isotopieeffekt gefunden⁹.)

5. Diskussion

Der Begriff der Selbstüberführung könnte nach KLEMM^{5,10} von festen Körpern auf Flüssigkeiten ausgedehnt werden. Demnach enthält eine Metallschmelze teils bewegliche (ungeordnete, platzwechselnde) Atome, teils unbewegliche (gittergebundene) Atome. Die Ionen der beweglichen Bereiche nehmen gewissermaßen an dem Stromtransport teil, eine Selbstüberführungszahl U^+ aufweisend. Die diese Überführung hervorrufenden Faktoren, wie Elektronenreibung und Ionisationsgrad, sind beinahe massenunabhängig. Dagegen findet eine vorzugsmäßige Verschiebung der leichteren und deshalb beweglicheren Isotope in der Richtung der Selbstüberführung statt. Die Ergebnisse aller bisherigen Untersuchungen des HAEFFNER-Effektes zeigen an, daß die Selbstüberführung in flüssigen Metallen anodenwärts gerichtet ist ($U^+ < 0$).

Die hier beschriebenen Versuche bestätigen, daß die mit der Temperatur zunehmende Zahl ungeordneter, beweglicher Atome und die dadurch wachsende Selbstüberführung direkt als eine Temperatur-

abhängigkeit des HAEFFNER-Effektes beobachtet werden könnte.

Als ein Maß für die Gitterunordnung genommen, können hier die entsprechenden Diffusionskonstanten mit unseren μ -Werten verglichen werden. Die Proportionalität (s. Tab. 4) scheint einen Zusammenhang zwischen dem Mechanismus der Selbstdiffusion und jenem der Selbstüberführung anzudeuten. Dies stimmt mit früheren¹⁰ Vergleichen von D und U (in Salzen und festen Metallen gemessen¹³⁻¹⁶) überein.

$T^\circ\text{C}$	210	530	820	123
D cm ² /s	$2,35 \cdot 10^{-5}$ s. Anm. ^{11a}	$6,40 \cdot 10^{-5}$ s. Anm. ¹¹	$9,55 \cdot 10^{-5}$ s. Anm. ¹¹	$\sim 10^{-10}$ s. Anm. ¹²
μ	$1 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$< 10^{-6}$
D/μ cm ² /s	2,4	2,6	1,7	

Tab. 4.

SEITH und WEVER¹⁴ haben für eine durch große Atombeweglichkeit ausgezeichnete Legierung (β Cu-Al) die Selbstüberführungszahl zu $U^+ \sim -10^{-6}$ bestimmt. Wenn wir dieselbe Größenordnung für U^+ in Indium kurz vor dem Eintreten des Schmelzprozesses annehmen, gibt uns eine Betrachtung der kontinuierlichen Veränderung von D während des Schmelzens $U^+ \sim -10^{-3}$ bei ca. 160° C. Unsere Versuche ergeben, daß U^+ in dem Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt und dem Eintreten des Siedens um noch eine Zehnerpotenz steigt. Ob hier die Anwendung von D als Maß für die Gitterunordnung berechtigt ist, bedarf doch wohl weiterer Bestätigung.

Herrn Professor N. RYDE möchten wir für sein freundliches Interesse danken. Wir sind auch der Leitung der A.B. Atomenergi für die Ermöglichung der Massenanalysen und dem Schwedischen Atomkomitee für finanzielle Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Von Herrn Ing. S.-E. SÄLG haben wir bei der Massenanalyse wertvolle Hilfe erhalten.

⁹ E. HAEFFNER, TH. SJÖBORG u. S. LINDHE, Z. Naturforschg. **11 a**, 71 [1956].

¹⁰ A. KLEMM, Vortrag in Wiesbaden, Sept. 1955.

¹¹ A. LODDING, Z. Naturforschg., im Druck.

^{11a} G. CARERI, A. PAOLETTI u. F. SALVETTI, NUOVO Cim. **11**, 399 [1954].

¹² R. E. ECKERT u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. **20**, 13 [1952].

¹³ F. R. DUKE u. R. LAITY, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4046 [1954]; J. Phys. Chem. **59**, 549 [1955].

¹⁴ W. SEITH u. H. WEVER, Z. Elektrochem. **57**, 891 [1953].

¹⁵ E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8 a**, 400 [1953].

¹⁶ W. HERR u. A. KLEMM, Z. Naturforschg., im Druck.