

sehr einfach in eins für Löcher über. Die Teilchenfunktion Ψ sei als Linearkombination von Teilchenfunktionen Ψ_j (jede aufgebaut aus Ein-Teilchen-Zuständen der Schale) angesetzt; das Säkularproblem lautet dann

$$(\Psi_j, (H_t - E) \Psi) = 0 \quad (15)$$

für alle Ψ_j . Die zugehörige Löcherfunktion Φ ist eine Linearkombination der Löcherfunktionen Φ_j mit konjugiert-komplexen Entwicklungskoeffizienten; wegen Gl. (6) und (7) folgt aus Gl. (14)

$$(\Phi, (H_t - E) \Phi_j) = 0, \quad (16)$$

wobei H_t der durch obige Vorschriften aus H_t gewonnene Löcher-HAMILTON-Operator ist. Da H_t hermitesch und E reell ist, kann man aber statt dessen auch schreiben

$$(\Phi_j, (H_t - E) \Phi) = 0, \quad (17)$$

so daß sich ein Säkularproblem für Löcher von einem für Teilchen nur durch den jeweiligen HAMILTON-Operator unterscheidet.

Isotopenüberführung in geschmolzenem Rubidiummetall bei verschiedenen Temperaturen

Von A. LODDING

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforsch. 14 a, 7—9 [1959]; eingegangen am 25. Oktober 1958)

Der Isotopieeffekt beim Fließen von Gleichstrom in geschmolzenem Rubidium wurde bei vier Temperaturen untersucht. Der Masseneffekt μ zeigte eine deutliche Temperaturabhängigkeit, indem er zwischen 50 °C und 100 °C anstieg, oberhalb 150 °C aber wieder abfiel.

Zur Deutung des sogenannten HAEFFNER-Effekts sind Messungen seines Temperaturverhaltens in verschiedenen Metallen notwendig. Bisher hat man in dieser Hinsicht Indium¹, Gallium², Zinn³, Cadmium³ und Quecksilber⁴ untersucht. Mit Ausnahme von Cadmium ergaben sämtliche Metalle einen deutlichen Anstieg von μ (= relativer Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten/relativer Massenunterschied der Isotope). Bei Cadmium waren die Masseneffekte bei 370 °C und 540 °C innerhalb der Fehlergrenzen gleich. In der vorliegenden Arbeit wurde μ für Rubidium bei 48 °C, 98 °C, 142 °C und 265 °C gemessen.

1. Experimentelles

Das Rubidiummetall (Dr. FRANKE, > 99% Reinheit) wurde unter Vakuum umgeschmolzen und in einem engen Glasrohr untergebracht. Nach Abkühlen auf etwa -70 °C wurde ein Stück des mit Metall gefüllten Rohres unter Toluol abgeschnitten und schnell in die Apparatur geworfen, worauf sogleich evakuiert wurde.

Die Apparatur bestand aus einer ca. 20 cm langen

senkrechten Glaskapillare (ca. 0,6 mm Innendurchmesser) mit einer eingeschmolzenen Wolframkathode am unteren Ende, oben mit einem weiten Glasrohr verbunden, in das ein 1 mm dicker Wolframstab als Anode durch einen Gummistopfen eingeführt war.

Das Füllen der Kapillaren erfolgte, wie früher^{3,5} beschrieben, durch Vakuum. Für 265 °C wurde eine Nitratmischung als Temperaturbad verwendet, sonst Paraffinöl. Die Badtemperatur wurde durch Kontaktthermometer konstant gehalten. Die Temperatur der Metallsäule wurde aus dem Wärmeleitvermögen des Pyrex-Glases berechnet. Zur Messung der transportierten Ladungsmenge dienten geeichte Knallgas-Gleichstrommesser. Die Versuchsdaten zeigt Tab. 1.

Versuch	Temperatur (°C)	Versuchsdauer (h)	Durchschn.-strom (A)	Ladungsmenge (Ah)
A	48 ± 5	305	10,8	3299 ± 50
B	98 ± 5	244	10,8	2642 ± 50
C	142 ± 6	237	10,4	2472 ± 50
D	265 ± 12	301	10,1	3042 ± 50

Tab. 1. Versuchsdaten.

Nach Abschalten des Stromes und Erstarren des Metalls wurde jede Kapillare in vier Proben (von der Anode aus mit 1, 2, 3 und 4 bezeichnet) zerlegt. Das

¹ A. LODDING, A. LUNDÉN u. H. v. UBISCH, Z. Naturforsch. 11 a, 139 [1956].

² M. GOLDMAN, G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris 243, 1414 [1956].

³ A. LODDING, Z. Naturforsch. 12 a, 569 [1957].

⁴ I. V. BOGOJAVLENSKIJ, V. N. GRIGORJEV, N. S. RUDENKO u. D. G. DOLGOPOLOV, Sov. Phys. 6, 450 [1958] und J. Exp. Theor. Phys., USSR 33, 581 [1957].

⁵ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. A. LODDING, Z. Naturforsch. 10 a, 924 [1955].



Metall wurde mit verdünnter HNO_3 aus den Kapillarstümpfen herausgelöst.

Die Metallmengen wurden durch Wiegen der Kapillarstümpfe vor und nach dem Herauslösen bestimmt. Da das Glas besonders bei höheren Temperaturen angegriffen wurde und dadurch allerlei Beimengungen mit ausgelöst wurden, schien eine genauere Bestimmung der Rubidiummengen erforderlich. Dazu wurden alle Nitratproben auf gleiche Volumina verdünnt und in einem BECKMAN-Flammenspektralphotometer untersucht. Die Meßwerte stimmten gut mit den durch Wiegen erhaltenen überein, außer im Fall des Hochtemperaturversuches, wo ca. 10% des herausgelösten Gewichts aus anderen Stoffen als Rubidium bestand. Das Spektralphotometer zeigte außerdem, daß diese Verunreinigungen zu nicht mehr als ca. 1% des Totalgewichtes aus Na- und K-Beimengungen bestanden. Die eventuell vorhanden gewesen fremden Alkaliionen dürften zur Anode gewandert sein (s. Anm.⁶). Leider ist die Zusammensetzung der Verunreinigungen nicht bekannt, aber es konnte bei der Behandlung in HNO_3 ein unlöslicher Schlamm beobachtet werden. Wahrscheinlich bestand er aus Glaspartikeln, was auch die nachträgliche Mikroskopuntersuchung andeutete.

2. Massenanalyse

Die RbNO_3 -Proben wurden in einem 60° -Massenspektrometer analysiert. Die Methode wurde schon früher⁷ für LiNO_3 beschrieben. Die Nitratmoleküle werden von den Seitenstreifen einer „3-Filament“-Ionenquelle abgedampft und am Mittelfaden gespalten. Rb-Ionen entstehen dann durch Thermoemission. Die Erwärmung der Seitenstreifen geschieht durch die Strahlung des Mittelfadens. Nach jeder Probe wird die Ionenquelle gründlich ausgeheizt.

Die Methode scheint für Rubidium sehr gut geeignet zu sein; durch passend kleinen Abstand Mittelfaden – Seitenstreifen konnte die Ionisierungstemperatur bei genügender Molekülabdampfung niedrig gehalten werden, wobei man mit Ionenströmen von der Größenordnung 10^{-10} A arbeiten konnte. Die Meßwerte konnten auch nach mehreren Wochen innerhalb 0,2% reproduziert werden.

Die Isotopenverhältnisse sind zusammen mit den Probenmengen (Metall) in Tab. 2 eingetragen. Die Normalproben sind mit 0 bezeichnet. Abb. 1 zeigt die Anreicherungskurven zweier Versuche.

3. Ergebnisse

Aus den Daten der Tab. 2 können die Masseneffekte für sämtliche Versuche in üblicher Weise⁸ berechnet werden. Sie sind aus Tab. 3 und Abb. 2 ersichtlich.

Versuch	Probe	$^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$	Menge Rb (mg)
A	0	2,636	
	1	2,636	16,3
	2	2,617	17,7
	3	2,551	19,3
	4	2,512	8,2
B	0	2,640	
	1	2,633	4,0
	2	2,599	19,8
	3	2,568	21,6
	4	2,523	16,8
C	0	2,641	
	1	2,607	18,3
	2	2,514	20,2
	3	2,417	21,5
	4	2,372	4,7
D	0	2,637	
	1	2,637	16,4
	2	2,629	23,8
	3	2,590	20,2
	4	2,507	15,5

Tab. 2. Probenanalyse. Alle Isotopenverhältnisse sind auf 0,2% genau bestimmt. Die Genauigkeit der Gewichtsangaben ist von der Größenordnung 5%. Die Proben sind von der Normalprobe 0 ausgehend numeriert.

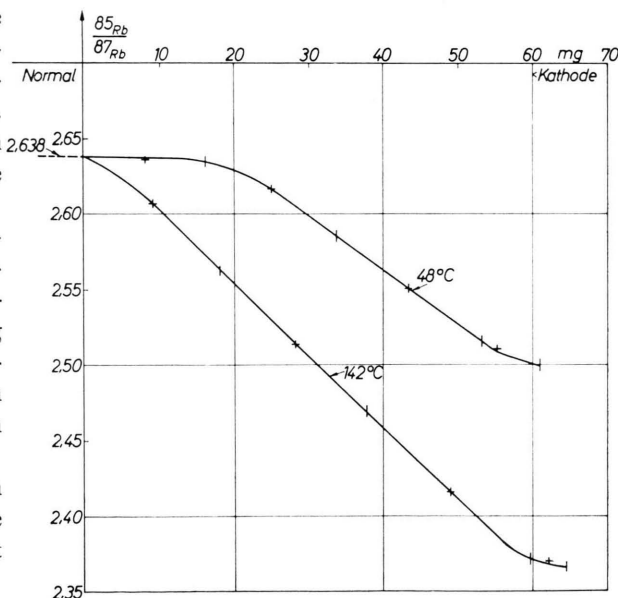


Abb. 1. Verlauf des Häufigkeitsverhältnisses $^{85}\text{Rb}/^{87}\text{Rb}$ bei Versuch A und Versuch C.

⁶ K. E. SCHWARZ, Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, J. A. Barth-Verlag, Leipzig 1940.

⁷ A. LUNDÉN, S. CHRISTOFFERSSON u. A. LODDING, Z. Naturforsch. **13 a**, 1034 [1958].

⁸ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **1**, 252 [1946].

Man sieht, daß μ anfangs sehr steil mit der Temperatur steigt. Der Wert des 142°-Versuches könnte in Wirklichkeit noch etwas höher sein, da Probe 1

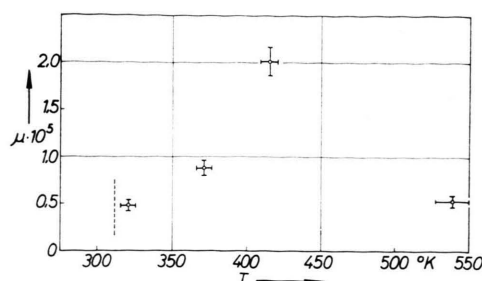


Abb. 2. Die gemessenen Masseneffekte μ in Abhängigkeit von der Temperatur.

noch Anreicherung aufweist und vielleicht angereichertes Rb aus der Kapillare herausdiffundiert ist.

Der unerwartet niedrige Wert von μ bei 265 °C deutet an, daß der Isotopieeffekt komplexer Natur ist.

Temp. °K	$\mu \cdot 10^5$
321 ± 5	0,48 ± 0,06
371 ± 5	0,88 ± 0,08
415 ± 6	2,01 ± 0,15
538 ± 12	0,54 ± 0,06

Tab. 3. Masseneffekt bei Stromdurchgang in Rubidium.

Nach KLEMM⁹ ist bei elektrolytischer Ionenwanderung der Masseneffekt durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\mu = U \left(\frac{\Delta\gamma_b}{\gamma_b} + \frac{\Delta F_b}{F_b} + \frac{\Delta B_b}{B_b} \right) / \frac{\Delta m}{m},$$

⁹ A. KLEMM, Proc. Isotope Sep., Amsterdam 1957.

¹⁰ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **13 a**, 7 [1958].

wo

U = Überföhrungszahl,

$\Delta\gamma_b/\gamma_b$ = relativer Konzentrationsunterschied der beweglichen Ionen,

$\Delta F_b/F_b$ = relativer Unterschied der kombinierten Feld- und Elektronenreibungs-Kraft,

$\Delta B_b/B_b$ = relativer Beweglichkeitsunterschied der beweglichen Ionen.

$\Delta m/m$ = relativer Massenunterschied der Ionen.

Versuche an TlCl (s. Anm.¹⁰) deuten eine negative Temperaturcharakteristik von $\frac{\Delta\gamma_b}{\gamma_b} + \frac{\Delta B_b}{B_b}$ an. Nach einer Berechnung von DE GENNES¹¹ sollte auch $\Delta F_b/F_b$ mit der Temperatur abnehmen.

Also ist das Temperaturverhalten des HAEFFNER-Effekts jedenfalls bei niedrigen Temperaturen durch das Zunehmen der Überföhrungszahl U bedingt. Die Ergebnisse für Rubidium könnten bedeuten, daß hier bei Temperaturen oberhalb 142 °C der Einfluß der Terme in der Klammer vorherrschend wird.

Allerdings wurde der Versuch bei 265 °C, wie oben erwähnt, durch Angriff des Metalls auf das Glas gestört, und die Abnahme von μ bei höheren Temperaturen bedarf wohl noch weiterer Untersuchung.

Diese Arbeit wurde vom Schwedischen Atomkomitee unterstützt. Ich bin Herrn Prof. N. RYDE für freundliches Interesse dankbar. Herr Doz. A. LUNDÉN hat mir durch Diskussion geholfen und Herr Fil. Lic. N.-H. SCHÖÖN hat mir freundlicherweise das Spektral-Photometer des Instituts für Chemie zur Verfügung gestellt. Den Herren Ing. U. SEYFAHRT und Ing. M. LÖVENBY danke ich für Hilfe bei der Probenbehandlung und der BECKMAN-Analyse.

¹¹ P. DE GENNES, J. Phys. Radium **17**, 343 [1956].