

absolute Übereinstimmung ist allerdings reiner Zufall, denn wenngleich die einzelnen Reaktionsprodukte der Höhenstrahlung in den Meteoriten nun auf etwa 5% genau bekannt sind, so stecken in den Werten für die Erzeugungsquerschnitte doch Fehler bis etwa 20%. Etwa in dieser Größe liegt auch die Unsicherheit bezüglich der Massenverluste der Meteorite beim Durchgang durch die Erdatmosphäre. Doch ist auf jeden Fall hiermit ein weiterer Beweis dafür geliefert, daß es möglich ist, mit Hilfe der Meteorite recht zuverlässige Angaben bezüglich der Intensität der Höhenstrahlung zu gewinnen. Von besonderem Interesse wären Messungen an sehr kleinen Meteoriten (unter etwa 1 kg), da für diese die Sekundär-

prozesse vernachlässigbar werden und somit sofort Aussagen über das Vorhandensein von Primärteilchen mit Energien unter 1 GeV möglich würden.

Besonderen Dank möchten wir auch an dieser Stelle für die Überlassung der Meteoritproben aussprechen. Die Proben vom Meteoriten Treysa erhielten wir von Professor H. WINKLER (Marburg); Carbo entstammte der Sammlung Professor PANETHS und Clark County erwarben wir von Dr. H. H. NININGER.

Für ihre Mithilfe bei der Durchführung der Experimente danken wir Fräulein U. SCHEERER.

Die Arbeit wurde unterstützt durch Sachbeihilfen des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft.

Das Temperaturverhalten des Isotopieeffektes bei Stromdurchgang in flüssigen Alkalimetallen

Von A. LODDING

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforsch. **14 a**, 934—937 [1959]; eingegangen am 2. Mai 1959)

Die Temperaturabhängigkeit des sog. HAEFFNER-Effektes wurde in Kalium zwischen 79 °C und 335 °C untersucht. Es ergab sich ein Anstieg des Masseneffektes μ bis ca. 250 °C; oberhalb 300 °C fiel μ jedoch wieder ab. Dies stimmt mit dem früher untersuchten und durch neue Messungen bestätigten Verhalten von Rubidium überein.

Die Isotopenüberführung in flüssigen Metallen nimmt im allgemeinen mit der Temperatur zu (In, Ga, Sn, Hg)¹⁻⁵. Jedoch wurde kürzlich⁶ ein Hinweis dafür erhalten, daß sie in Rb ein Maximum durchläuft. Zur Prüfung dieses Befundes wurden weitere Versuche an K und Rb vorgenommen, die in der Tat Temperaturen maximaler Isotopenüberführung ergaben, und zwar für K bei ca. 270 °C und für Rb bei ca. 180 °C.

1. Experimentelles

Das Metall (Reinheit: >99,9%) wurde in Kapillaranordnungen Gleichstrom ausgesetzt. Die Versuchsanordnung war der früher⁶ für Rb angewandten ähnlich. Bei einem Versuch mit K und einem Versuch mit Rb hatte jedoch die Apparatur auch einen

Anodenschenkel. Der letztere Versuch wurde nach 2 Tagen durch einen Abbruch in der Metallsäule bei der Anode beendet. Weitere 2 „Zweischenkel-Versuche“ mit Rb und 5 „Zweischenkel-Versuche“ (über 150 °C) mit K mißlangen nach noch kürzerer Zeit durch Bruch an der Anode. Dies kann vielleicht der Elektrosmose (siehe Anm. 7) zugeschrieben werden. Möglicherweise spielt auch die mit einem BECKMAN-Flammenphotometer festgestellte Tatsache eine Rolle, daß das beigemengte Natrium zur Anode überführt wird. Es könnte dort das Glas mehr als Rb oder K angreifen.

Bei Temperaturen oberhalb ca. 180 °C bei Rb und ca. 220 °C bei K wurden die Kapillarwände sichtbar angegriffen. Bei dem Herauslösen des Metalls aus den Rohrstümpfen nach den Versuchen folgte ein in HNO₃ unlöslicher Schlamm mit.

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

² A. LODDING, *Z. Naturforsch.* **12 a**, 569 [1957].

³ A. KLEMM, *Proc. Isotope Sep.*, Amsterdam 1957.

⁴ A. KLEMM, *Z. Naturforsch.* **9 a**, 1031 [1954].

⁵ A. LODDING, A. LUNDÉN u. H. v. UBISCH, *Z. Naturforsch.* **11 a**, 139 [1956]. — M. GOLDMAN, G. NIEF u. E. ROTH, *C. R. Acad.*

Sci., Paris **243**, 1414 [1956]. — 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].

⁶ A. LODDING, *Z. Naturforsch.* **14 a**, 7 [1959].

⁷ A. KLEMM, *Z. Naturforsch.* **13 a**, 1039 [1958].



Metall	Temperatur (°C)	Gemittelter Strom (A)	Stromdichte (A/cm ²)	Transp. Ladung (C)
K	79 ± 5	9,7	3300	2910 ± 50
K	93 ± 7	8,9	3500	2160 ± 50
K	178 ± 8	10,0	3450	2240 ± 50
K	280 ± 12	9,5	3250	2350 ± 50
K	335 ± 15	8,4	3250	3010 ± 50
Rb	174 ± 10	10,1	2550	1760 ± 40
Rb	206 ± 10	9,8	2450	650 ± 30
Rb	233 ± 15	9,8	2450	1840 ± 40

Tab. 1. Versuchsdaten.

Die wichtigsten Versuchsdaten sind in Tab. 1 dargestellt.

2. Massenanalyse

Auch hier war die Methode der früher⁶ beschriebenen ähnlich. Den Kalium-Peaks war jedoch ein beträchtlicher „Ripple“ überlagert, was es notwendig machte, mit großen Ionenströmen (ca. 10⁻⁹ A) zu arbeiten, und was gewisse Schwierigkeiten durch Memory-Erscheinungen und rasches Verschwinden von Proben mit sich brachte. Wahrscheinlich war die Grobkörnigkeit des Salzbelages an den Seitenstreifen der thermischen Ionenquelle der Anlaß der Überlagerung. Neue Glühfäden der Ionenquelle enthielten Kalium, was gründliches Ausheizen erforderte. Die Reproduzierbarkeit für Kalium war besser als 0,25%, für Rubidium besser als 0,15%.

Tab. 2 zeigt die Probenmengen und die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse, woraus die Masseneffekte berechnet wurden⁸.

Die Probenmengen wurden auf zweierlei Weisen gemessen: mittels Wägung der Kapillaren vor und nach dem Herauslösen und mittels Spektralphotometer-Analyse der zu gleichen Volumina verdünnten Mengen des Nitrats der Proben. Die nach diesen beiden Methoden bestimmten Probenmengen stimmten für Versuche bei niedrigen Temperaturen gut überein. Bei Versuchen, wo Glasangriff beobachtet wurde, gab die erste Methode einen höheren Wert (bis 10–15%), weil hier auch der unlösliche Schlamm mitgewogen worden war. In Tab. 2 sind nur die nach der zweiten Methode erhaltenen Probenmengen eingetragen.

3. Ergebnisse

In Tab. 3 sind die Werte von μ und ν für Kalium und Rubidium bei verschiedenen Temperaturen eingetragen. Diese Größen sind folgendermaßen definiert:

$$\mu = \frac{\Delta w/w}{\Delta M/M}, \quad \nu = \frac{\Delta w/v_E}{\Delta M/M}; \quad v_E = eED/kT.$$

⁸ A. KLEMM, Z. Naturforschg. 1 a, 252 [1946].

	Probe Nr.	Menge (mg)	Isotopen-Häufigkeitsverhältnis
K 79°	0		14,190
	-1	7,80	14,150
	-2	10,10	14,083
	-3	9,30	13,809
	-4	7,25	13,688
K 93°	+4	5,65	14,966
	+3	7,15	14,931
	+2	8,65	14,578
	+1	7,30	14,314
	0		14,180
	-1	6,55	14,097
	-2	9,40	13,831
	-3	7,75	13,434
	-4	5,25	13,232
	K 178°	0	
-1		7,90	13,994
-2		9,50	13,463
-3		9,50	13,075
-4		4,15	12,872
K 280°	0		14,190
	-1	9,10	14,178
	-2	11,35	13,559
	-3	10,20	12,399
	-4	7,65	11,861
K 335°	0		14,190
	-1	8,85	14,139
	-2	12,75	13,971
	-3	13,10	13,781
	-4	4,25	13,537
Rb 174°	0		2,647
	-1	22,70	2,643
	-2	27,00	2,602
	-3	24,75	2,544
	-4	11,05	2,494
Rb 233°	0		2,647
	-1	27,55	2,640
	-2	30,15	2,633
	-3	21,85	2,619
	-4	11,50	2,675
Rb 206°	+4	9,90	2,630
	+3	23,70	2,674
	+2	26,55	2,669
	+1	24,75	2,645
	0		2,641
	-1	25,45	2,639
	-2	27,90	2,619
	-3	26,10	2,596
	-4	13,30	2,579

Tab. 2. Probenanalyse. Die Proben sind von der Neutralprobe 0 ausgehend numeriert. Die Genauigkeit der (relativen) Häufigkeitsverhältnisse ist besser als 0,25%. Der Fehler der Mengenangaben ist $\approx 5\%$.

Hier ist Δw die Wanderungsgeschwindigkeitsdifferenz zweier Isotope mit einer Massendifferenz ΔM .

Metall	Temp. (°K)	$\mu \cdot 10^5$	$z \cdot 10$
K	352 ± 5	0,29 ± 0,04	0,78
K	366 ± 7	0,66 ± 0,06	1,13
K*	366 ± 7	0,59 ± 0,06	1,01
K**	431 ± 5	0,90 ± 0,09	1,25
K	451 ± 8	1,13 ± 0,11	1,40
K	553 ± 12	2,03 ± 0,17	1,44
K	608 ± 15	0,38 ± 0,06	0,23
Rb**	321 ± 5	0,48 ± 0,06	1,48
Rb**	371 ± 5	0,88 ± 0,08	1,69
Rb**	415 ± 6	2,01 ± 0,15	2,90
Rb	447 ± 10	1,75 ± 0,15	2,22
Rb	479 ± 15	2,01 ± 0,21	2,16
Rb*	479 ± 15	1,65 ± 0,20	1,77
Rb	506 ± 15	0,65 ± 0,07	0,65
Rb**	538 ± 12	0,54 ± 0,06	0,44

Tab. 3. Masseneffekt. Die Fehlergrenzen von μ sind nur mit Rücksicht auf die Ungenauigkeit der Gewichtsmessung, der Massenanalyse und der Ladungsmengenmessung abgeschätzt. Den Anodenschenkel betreffende Messungen sind mit einem Stern markiert, Messungen aus früheren Arbeiten^{11, 6} mit zwei Sternen.

w ist die Geschwindigkeit der Ionen in bezug auf das Elektronengas unter der Annahme eines freien Elektrons pro Atom. D ist der Selbstdiffusionskoeffizient, T die abs. Temperatur, k die BOLTZMANN-Konstante, E die Feldstärke, e die Elektronenladung. Es besteht die Beziehung

$$\frac{\mu}{z} = \frac{L e^2 \varrho \gamma D}{k M T}, \quad (1)$$

wo ϱ der spezifische Widerstand, γ die Dichte, M das Atomgewicht und L die LOSCHMIDTSche (AVOGADROS) Zahl ist.

Die Werte von z in der Tabelle sind aus μ durch Gl. (1) ausgerechnet. D ist in flüssigem K und Rb leider noch nicht gemessen und wurde hier mit Hilfe der EINSTEINSchen Formel $D = kT/6\pi\eta r_m$ näherungsweise berechnet. Der Ionenradius r_m nach PAULING⁹ ist eingesetzt; die Viskosität η sowie auch ϱ und γ sind dem Liquid Metals Handbook¹⁰ entnommen. Die Veränderung von γ in Rb mit der Temperatur ist geschätzt.

Aus Abb. 1 geht die Temperaturabhängigkeit von μ hervor. Die Punkte für den nach 2 Tagen abgebrochenen Rb 206°-Versuch sind mit „A“ markiert. Ein früher¹¹ erhaltener Wert für Kalium ist mit eingetragen und mit „B“ bezeichnet. Er zeigt eine sehr gute Übereinstimmung (siehe jedoch Anm. 12). Die

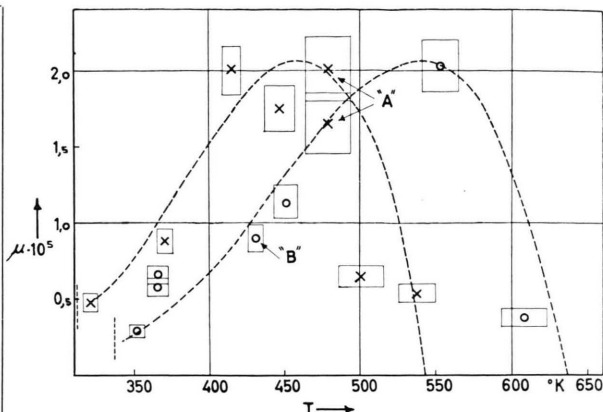


Abb. 1. Masseneffekt in Rb und K in Abhängigkeit von der Temperatur. Die gestrichelten Kurven entsprechen der Gl. (7), mit Parametern nach Tab. 4. Ringbezeichnete Punkte: Kalium. Kreuzbezeichnet: Rubidium.

Rb-Werte für 321, 371, 415 und 538 °K in der Abbildung entstammen der früher erwähnten Arbeit⁶ über Rubidium.

4. Diskussion

Nach einem Modell für die Beschreibung des HAEFFNER-Effektes⁴ besteht ein Metall der Wertigkeit z mit 2 Isotopen aus 4 Komponenten:

- 1) Komponente 1 b:
leichtes Isotop im beweglichen Zustand,
- 2) Komponente 2 b:
schweres Isotop im beweglichen Zustand,
- 3) Komponente u:
Isotope im unbeweglichen Zustand,
- 4) Komponente n:
Leitungselektronen.

Die Molenbrüche dieser Komponenten sind c_{1b} , c_{2b} , c_u und c_n . Die Absolutbeträge ihrer effektiven Ladungen in Vielfachen der Elementarladung sind $\zeta_{1b}z$, $\zeta_{2b}z$, $\zeta_u z$ und ζ_n . Die Reibung zwischen den Komponenten wird durch Reibungskoeffizienten r_{1b2b} , r_{1bu} usw. beschrieben.

Der Masseneffekt μ ergibt sich zu

$$\mu = U a, \quad (2)$$

wo die Selbstüberföhrungszahl U durch

$$U = \frac{z c_b (\zeta_b r_{un} - \zeta_u r_{bn})}{(c_b \zeta_b + c_u \zeta_u) r_{bu}} \quad (3)$$

⁹ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca 1939.

¹⁰ Liquid Metals Handbook, Navexos P. 733 (Rev.) Jan. 1954, S. 42–43.

¹¹ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. A. LODDING, Z. Naturforschg. **10 a**, 924 [1955].

¹² Der in der Arbeit unter Anm. 2 angegebene Wert für Kalium, $z=0,227$, wurde durch Einsetzen eines falschen Viskositätswertes unrichtig und soll $z=0,125$ lauten.

und der Isotopieeffekt a durch

$$a = \frac{r_{2b}u - r_{1b}u}{r_{bu}} \left/ \left(1 + \frac{c_b}{c_u} \frac{r_{1b}2b}{r_{bu}} \right) \frac{\Delta M}{M} \right. \quad (4)$$

gegeben ist.

Den Ausdruck für die Selbstüberführungszahl vereinfachen wir durch die Annahme $\zeta_b = \zeta_u$, so daß

$$U = -z \frac{c_b}{c_b + c_u} \cdot \frac{r_{bn} - r_{un}}{r_{bu}} \quad (5)$$

Nach dem Gitter-Platzwechselmodell¹³ hängt das Konzentrationsverhältnis $c_b/(c_b + c_u)$ über einen BOLTZMANN-Faktor und die Beweglichkeit $1/r_{bu}$ über einen durch T dividierten BOLTZMANN-Faktor von der Temperatur T ab, also

$$\frac{c_b}{c_b + c_u} \cdot \frac{1}{r_{bu}} \sim \frac{1}{T} \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\bar{u}}}{kT} \right], \quad (6)$$

wo $\varepsilon_{\bar{u}}$ die Aktivierungsenergie für Selbstüberführung ist.

Der Reibungskoeffizient r_{bn} kann als temperaturunabhängig angesehen werden, weil die Reibung der Elektronen an den beweglichen Ionen im wesentlichen auf deren Fehlordnung beruht und nicht auf der thermischen Bewegung der Ionen. Der Reibungskoeffizient r_{un} , der im wesentlichen den elektrischen Widerstand ausmacht, ist wie letzterer etwa proportional zur mittleren Energie der Gitterionen, d. h. $\sim kT$. Der Isotopieeffekt a ist kinetischer Natur und deshalb ziemlich temperaturunabhängig.

Somit sollte die Temperaturabhängigkeit von μ durch eine Gleichung der Form

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{\varepsilon_b}{kT} - 1 \right) \exp \left[-\frac{\varepsilon_{\bar{u}}}{kT} \right] \quad (7)$$

mit temperaturunabhängigen Parametern μ_0 , ε_b und $\varepsilon_{\bar{u}}$ darstellbar sein.

Durch Einsetzen der in Tab. 4 verzeichneten Werte für die drei Parameter erhält man die in Abb. 1 eingetragenen Kurven, welche die experimentellen Befunde recht gut wiedergeben. Die Zunahme von μ mit der Temperatur rührt offenbar von dem Expo-

	$\mu_0 \cdot 10^2$	$\varepsilon_{\bar{u}}$ eV	ε_b eV	ε_D eV
K	8,7	0,31	0,055	0,10
Rb	8,7	0,27	0,048	0,085

Tab. 4. Aktivierungsenergien und Parameter. μ_0 , $\varepsilon_{\bar{u}}$ und ε_b entsprechen den gestrichelten Kurven in Abb. 1. ε_D ist aus Viskositätsmessungen abgeschätzt. Daß μ_0 für beide Metalle gleich wird, ist als zufällig anzusehen.

ponentialfaktor her, die bei hohen Temperaturen beobachtete Abnahme von dem Glied ε_b/kT .

Für D wird man setzen

$$D = D_0 \exp \left[-\frac{\varepsilon_D}{kT} \right], \quad (8)$$

wo ε_D die Aktivierungsenergie für Selbstdiffusion ist, und dies ergibt mit (7) und (1), wenn wir noch $\varrho \sim T$ setzen,

$$\varkappa = \varkappa_0 \left(\frac{\varepsilon_b}{kT} - 1 \right) \exp \left[-\frac{(\varepsilon_{\bar{u}} - \varepsilon_D)}{kT} \right], \quad (9)$$

wo \varkappa_0 temperaturunabhängig ist.

Die beobachtete Zunahme von \varkappa mit der Temperatur (Tab. 3) ist hier durch den Faktor

$$\exp \left[-(\varepsilon_{\bar{u}} - \varepsilon_D)/kT \right]$$

zu erklären. Demnach ist $\varepsilon_{\bar{u}} > \varepsilon_D$ (siehe Tab. 4). Die höhere Aktivierungsenergie der Selbstüberführung könnte daher rühren, daß die Selbstdiffusion vorzugsweise durch einen Ringmechanismus¹⁴ stattfindet, der zur Selbstüberführung nichts beitragen kann.

Ich bin Herrn Prof. N. RYDE für anregendes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Herrn Doz. A. LUNDÉN danke ich für Durchlesen des Manuskripts. Herr Ing. M. LÖVENBY und Herr Ing. E. SEYFARTH haben den größten Teil der chemischen Analysenarbeit durchgeführt. Herr Ing. J. KIEDING hat bei den Massenanalysen mitgewirkt. Dem ADB-Institut verdanke ich die Anwendung des Alwac-III E-Computers; Herr H. FÜHRER hat das Programm vorbereitet.

Die Arbeit wurde vom Schwedischen Atomkomitee finanziell unterstützt.

¹³ Vgl. z. B. A. J. DEKKER, Solid State Physics, Prentice-Hall, 1957, Kap. 3 und 7.

¹⁴ Vgl. C. ZENER, Acta Crystallogr. 3, 346 [1950].