

Neue Messungen des Haeffner-Effekts in Rb, K und In

Von A. LODDING

Physikalisches Institut der Chalmers Technischen Hochschule,
Göteborg, Schweden
(Z. Naturforschg. 16 a, 1252—1253 [1961]; eingeg. am 26. Oktober 1961)

Der Isotopieeffekt bei Stromdurchgang in flüssigen Metallen¹ ist bisher von mehreren Autoren gemessen worden. Solche Messungen ergaben bei In, Li, K, Rb, Sn, Cd und Zn^{2,3} den Masseneffekt⁴ μ und bei Ga⁵ und Hg⁶ den Faktor α .

Diese Größen sind folgendermaßen definiert:

$$\mu = (M/\Delta M) (\Delta w / -v_e), \quad (1)$$

$$\alpha = (M/\Delta M) (\Delta w / v_E), \quad (2)$$

$$v_E = D e E / k T. \quad (2a)$$

Hier ist ΔM Isotopieunterschied zweier Ionenmassen, Δw entsprechender Wanderungsgeschwindigkeitsunterschied, v_e Geschwindigkeit des Elektronengases (ein Elektron pro Atom), D Selbstdiffusionskoeffizient, e Elementarladung, E Feldstärke, k BOLTZMANNSche Konstante, T absol. Temperatur.

Wenn man (wie in Anm. 5, 6) den Anreicherungsprozeß bis zum stationären Zustand fortgehen läßt, findet man für den relativen Gradienten des Trennfaktors Q überall im Trennrohr

$$g = d(\log Q)/dx = \Delta w / D_{\text{eff}}. \quad (3)$$

Hier ist D_{eff} der effektive Selbstdiffusionskoeffizient, und es ergibt sich

$$\alpha = g (k T / E e) (M / \Delta M) (D_{\text{eff}} / D). \quad (4)$$

Die obengenannten Ergebnisse in Ga und Hg wurden unter der Annahme angegeben, daß $D_{\text{eff}} = D$, was die Genauigkeit wesentlich beeinflussen dürfte. Die richtigen Werte für α liegen vermutlich etwas höher.

Die Bestimmung von μ ist unabhängig vom effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten. Der Masseneffekt ergibt sich einfach aus einem Vergleich der Isotopenzusammensetzung im Trennrohr vor und nach dem Versuch, sowie aus der gemessenen transportierten Ladung⁴. Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Auswertung ist aber, daß die Versuchsdauer so kurz ist, daß sich der Konzentrationsgradient nicht bis zur Mitte der Apparatur erstreckt. Die kritische Zeit ist (siehe z. B. Anm. 7),

$$\tau = l^2 / \pi D_{\text{eff}}, \quad (5)$$

wobei l die halbe Trennrohrlänge ist.

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

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

³ A. LODDING, Z. Naturforschg. 14 a, 934 [1959].

⁴ A. KLEMM, Z. Naturforschg. 1, 252 [1946].

⁵ M. GOLDMAN, G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris 243, 1414 [1956].

⁶ I. V. BOGOYAVLENSKI, V. N. GRIGORIEV u. N. S. RUDENKO, Sov.

Um μ aus den Anreicherungsversuchen berechnen zu können, muß die Versuchsdauer kleiner als τ sein. Sonst wird der erhaltene Wert zu klein.

Bei den obengenannten Versuchen^{2,3} war $l \approx 20$ cm. Wo der Selbstdiffusionskoeffizient nicht bekannt war (d. h. überall mit Ausnahme von In und Sn), wurde in Übereinstimmung mit allen bisherigen Selbstdiffusionsmessungen in flüssigen Metallen (siehe z. B. Anm.⁸) angenommen, daß $D_{\text{eff}} \lesssim 7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$. Dies gab $\tau \approx 20$ Tage. Die Versuchsdauer war deshalb gewöhnlich etwa 7—15 Tage.

Es geht jetzt aus neuen Messungen an Rb, K und In⁹ hervor, daß die effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten viel größer sind, als erwartet werden konnte. Bei den Alkali-Metallen liegt D_{eff} in den aktuellen Temperaturbereichen sogar bei $2,5 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Es muß daraus geschlossen werden, daß in allen bisherigen Messungen von μ die kritische Zeit τ weit überschritten worden ist.

Um quantitative Ergebnisse zu bekommen, wurden jetzt an Rb, K und In neue Versuche durchgeführt. Die Versuchszeiten waren für die Alkali-Metalle nur etwa 1 Tag, für Indium etwa 5 Tage.

Metall	Temperatur °K	$\mu \cdot 10^5$
Rb	693 ± 25	17,7 ± 4,0
	680 ± 25	15,6 ± 4,0
	622 ± 11	10,2 ± 1,3
	507 ± 9	7,7 ± 0,8
	447 ± 8	4,8 ± 0,5
	423 ± 8	4,2 ± 0,4
	372 ± 5	2,8 ± 0,2
	349 ± 4	2,8 ± 0,6
K	500 ± 4	3,7 ± 0,3
	439 ± 4	2,1 ± 0,15
	371 ± 7	1,4 ± 0,15
	354 ± 4	1,1 ± 0,08
In	853 ± 25	8,4 ± 1,2
	729 ± 7	4,2 ± 0,4
	726 ± 7	4,1 ± 0,4
	580 ± 10	2,8 ± 0,3
	517 ± 5	2,0 ± 0,2
	467 ± 6	1,35 ± 0,15

Tab. 1. Ergebnisse neuer Messungen des HAEFFNER-Effekts.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 dargestellt. Bei allen Metallen sind die neuen Werte höher als die früher angegebenen, und μ wächst etwa mit der dritten Potenz der absoluten Temperatur.

Phys. 37 (10) 884 [1960] und J. Exp. Theor. Phys. USSR 37, 1241 [1959].

⁷ A. KLEMM, Physikertagung, Wiesbaden 1955.

⁸ A. LUNDÉN, Proc. Chalm. Univ. Techn. no 241, Göteborg 1961.

⁹ A. LODDING, Z. Naturforschg., im Druck.

¹⁰ A. LODDING, A. LUNDÉN u. H. v. UBISCH, Z. Naturforschg. 11 a, 139 [1956].



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 digitized 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.

Hiermit erweisen sich die Ergebnisse früherer Untersuchungen^{2, 3, 10} als ungenau. In den Alkali-Metallen³ wurde durch Rückdiffusion ein Maximum in der μ -T-Kurve vorgetäuscht. Der Autor versuchte den fiktiven Buckel mit Hilfe quasi-kristalliner Betrachtungen zu erklären. Die erhaltene Gleichung scheint jetzt den Vorgang in flüssigen Metallen weniger genau wiederzugeben. Dagegen stimmt sie formell überein mit der seither von anderen Autoren¹¹ abgeleiteten Gleichung für Selbstüberführung in festen Metallen.

¹¹ H. B. HUNTINGTON u. A. R. GRONE, J. Phys. Chem. Solids **20**, 76 [1961].

Über die neuen Isotopieüberführungsuntersuchungen wird in einer anderen Arbeit¹² ausführlicher berichtet werden, wobei auch die Phänomenologie diskutiert werden wird.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Statens Råd för Atomforskning finanziell unterstützt. — Herrn Prof. N. RYDE danke ich für freundliches Interesse. Die Herren Ing. M. LÖVENBY und H. OLSSON haben bei den Versuchen mitgewirkt.

¹² A. LODDING, Dissertation, Göteborg 1962.

Nachweis der Koordinationsänderung bei der Borsäureanomalie

Von G. BECHERER, O. BRÜMMER und G. HERMS

Institut für experimentelle Physik der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und
Physikalischsches Institut der Universität Rostock
(Z. Naturforschg. **16 a**, 1253—1255 [1961]; eingeg. am 21. September 1961)

In neuerer Zeit ist von verschiedenen Seiten vor einer Überschätzung der üblichen röntgenographischen Untersuchungsmethode amorpher Stoffe gewarnt worden^{1—3}. Die Frage der Genauigkeit der RÖNTGEN-Methode spielt eine Rolle beim Problem der Borsäureanomalie.

Das anomale Verhalten des Glasbildners B_2O_3 bei Zugabe eines Alkalimetalloxydes (wie z. B. Na_2O) wurde auf Grund der experimentellen Arbeiten von BISCOE und WARREN⁴ auf einen Anstieg der Koordinationszahl des Borions von 3 auf 4 zurückgeführt. Im Gegensatz dazu erklären GRJOTHEIM und KROGH-MOE^{5, 6} die Borsäureanomalie durch ein Absinken der Koordinationszahl des Borions von 4 auf 3 bei Zunahme des Alkaligehaltes. Diese Ansicht wird gestützt durch die Beobachtung einer Abstandsverkürzung der BO-Bindung im Li-Boratglas⁷ sowie durch die Tatsache, daß selbst die WARRENSchen Intensitätswerte der Na-Boratgläser eine Abstandsverkürzung liefern, wenn die echten Elektronenverteilungsfunktionen FINBAKS⁸ verwendet werden.

Eine Wiederholung der WARRENSchen Untersuchungen schien sowohl zur Prüfung der Leistungsfähigkeit der RÖNTGEN-Methode als auch zur Klärung der strukturellen Probleme angebracht zu sein. Dabei sollten einige Einwände berücksichtigt werden, die gegen die WARRENSchen Arbeiten vorgebracht wurden. An Stelle der von FAJANS und BARBER⁹ kritisierten, aus der

Schmelze gezogenen Stäbchenpräparate wurden geschliffene und polierte Plättchen aus normal abgekühltem Glase benutzt. Um dem GRJOTHEIMSchen Einwand (s. Anm.^{2, 3}) bezüglich der Unkenntnis des Ionisierungszustandes begegnen zu können, wurde die unabhängige Streukurve nicht wie bei WARREN mit Hilfe der Atomformamplituden der Atome, sondern mit Hilfe der Atomformamplituden der Ionen berechnet.

Es wurden 3 Natriumboratgläser mit 4, 16 und 26 Mol-% Na_2O untersucht. Der Streuverlauf wurde mit monochromatischer Cu- und Mo-Strahlung in evakuier-ten DEBYE-SCHERRER-Kammern von 57,5 mm Durchmes-ser aufgenommen. Zur Steigerung der Genauigkeit wur-den mehrere Aufnahmen angefertigt (je 3 Aufnahmen mit Cu-Strahlung, bis zu 6 mit Mo-Strahlung) und die Intensitätswerte gemittelt. Bei den Mo-Aufnahmen wurde überdies der gesamte Streuverlauf beider Aufnahmeseiten herangezogen, ausgenommen die unmittelbare Umgebung des Präparatschattens. Dieser Gebiete wegen wurden die Plättchenpräparate unter zwei ver-schiedenen Anstellwinkeln (annähernd 30° und 60°) gegen den Primärstrahl gestellt. Die Aufnahmen wur-den gruppenweise und gemeinsam mit zeitvariierten Schwärzungsskalen unter stets gleichen Bedingungen entwickelt. Bei der Schlußmittelung zeigten sich nur geringe Abweichungen infolge zufälliger Fehler und keine Anzeichen für solche systematischen Fehler, die infolge der Schrägstellung des Präparates beide Auf-nahmeseiten (bzw. Aufnahmen mit verschiedenem An-stellwinkel) in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Dies wäre z. B. der Fall bei unrichtiger Erfassung der Absorption. Die Normierung erfolgte durch Anpassen der Intensitätskurve an die unabhängige Streukurve bei großen Werten der Winkelvariablen s (bis $s=17$). Bei der Berechnung der Verteilungsfunktionen wurden 3 verschiedene Integrationslängen ($s=8,2$, $s=10,22$ und $s \approx 16$) zugrunde gelegt.

¹ J. A. PRINS, Z. Naturforschg. **6 a**, 277 [1951].
² O. BØRGEN, K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, K. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **27**, Nr. 18 [1954].

³ K. GRJOTHEIM, Glass Industry **4**, 201 [1958].
⁴ J. BISCOE u. B. E. WARREN, J. Amer. Ceram. Soc. **21**, 287 [1938].

⁵ K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, Naturwiss. **41**, 526 [1954].
⁶ K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, K. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **27**, Nr. 18 [1954].
⁷ K. GRJOTHEIM u. J. KROGH-MOE, K. Norske Vidensk. Selsk. Forh. **29**, Nr. 6 [1956].
⁸ CHR. FINBAK, Acta Chem. Scand. **3**, 1279 u. 1293 [1949].
⁹ K. FAJANS u. S. W. BARBER, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2761 [1952].