

Die Übereinstimmung der Werte von D_S und $f^2 D_{KG}$ ist erstaunlich gut. Trotz der Willkür in der Wahl von h scheint das verwendete Modell geeignet zu sein, den Unterschied von 10^8 in D_S und D_{KG} richtig wiederzugeben.

Weiterhin haben Versuche gezeigt, daß schnelles Abkühlen erhitzter Proben und nachfolgendes Messen bei niedriger Temperatur zu erhöhten Diffusionskonstanten führt, die durch eine Aktivierungsenergie von 25 kcal/Mol ausgezeichnet sind (Abb. 7). Wie die Analyse im $t^{1/2}$ -F-Diagramm ergab, waren die Defektvolumina durch diese Behandlung zum Teil

wieder gefüllt worden, so daß bei niederen Temperaturen erneut die schon beobachteten Erscheinungen auftraten.

Dem Institutedirektor, Herrn Prof. W. GENTNER, möchte ich herzlich für die Unterstützung und Beratung danken, die mir bei der Durchführung dieser Arbeit zuteil wurde. Ich verdanke Herrn Prof. C. WAGNER (Göttingen) manche wertvolle Anregung und kritische Beurteilung wichtiger Fragen. Für die freundliche Überlassung von Sr-dotierten KCl-Kristallen danke ich Herrn Prof. R. HILSCH (Göttingen). Ich möchte der T.H. München für alle Bestrahlungen danken.

Selbstdiffusion in geschmolzenem Kaliummetall

Von J. ROHLIN und A. LODDING

Aus dem Institut für Physik der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforschg. 17 a, 1081—1085 [1962]; eingegangen am 11. September 1962)

Der Selbstdiffusionskoeffizient von flüssigem Kalium ist zwischen 67°C und 217°C mittels einer Kapillar-Reservoir-Methode gemessen worden. Die aus den Meßwerten berechnete mittlere Arrhenius-Gerade gab $D = 1,7 \cdot 10^{-3} \exp(-2550/R T) \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Ergebnisse weisen eine signifikante Abhängigkeit vom Kapillardurchmesser auf.

Die Diskussion über den Mechanismus der Selbstdiffusion in Flüssigkeiten ist während der letzten Jahre lebhaft gewesen. Mehrere Modelle sind vorgeschlagen worden. Leider ist die Möglichkeit, die Richtigkeit der Theorien zu prüfen, durch ungenügende experimentelle Daten beschränkt. Bisher ist Selbstdiffusion in mehreren Metallen gemessen worden, die Genauigkeit der Messungen und die Weite des untersuchten Temperaturbereiches ist aber, mit wenigen Ausnahmen, zu klein gewesen, um theoretische Folgerungen zu erlauben. Es bestehen außerdem Zweifel über die Anwendbarkeit der bisher verwendeten Meßmethoden. Fast überall sind Methoden angewendet worden, bei denen radioaktiv indizierte Flüssigkeiten in oder aus engen Kapillaren diffundieren; es ist aber (bei Indium) eine Abhängigkeit der erhaltenen Werte vom Kapillarendurchmesser beobachtet worden¹. Die Ergebnisse verschiedener Autoren an gleichen Metallen unterscheiden sich und deshalb ist eine systematische Untersuchung dieser Abhängigkeit erwünscht.

Bei der vorliegenden Arbeit bestand ursprünglich nur die Absicht, zu untersuchen, inwiefern sich die „effektive Selbstdiffusion“ bei Stromdurchgang in flüssigem Kalium² von der wahren Selbstdiffusion unterscheidet, und wie weit also der HAEFFNER-Effekt für Selbstdiffusionsmessungen brauchbar ist³. Weiter konnte aber auch die Richtigkeit der Selbstdiffusionstheorie nach SWALIN⁴ geprüft werden; bei Kalium liegt D nach dieser Theorie viel höher als bei anderen untersuchten Metallen. Schließlich konnte erneut gezeigt werden, wie die Meßwerte bei der konventionellen Methode vom Durchmesser der Proben abhängen.

1. Experimentelles

Die Versuchsanordnung war im Prinzip mehreren früher angewandten^{5, 6} ähnlich. Eine Kapillare der Länge l , an einem Ende geschlossen, enthielt radioaktiv indiziertes Metall. Während der Zeit t wurde die Kapillare unter der Oberfläche eines inaktiven Metallbades gehalten, wobei das aktive Metall durch das of-

¹ G. CARERI, A. PAOLETTI u. M. VICENTINI, Nuovo Cim. **10**, 1088 [1958].

² A. LODDING, Gothenburg Stud. Phys. **1** [1961].

³ A. LODDING u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **17 a**, 1085 [1962]; nachstehend.

⁴ R. A. SWALIN, Acta Met. **7**, 736 [1959]. — C. H. MA u. R. A. SWALIN, J. Chem. Phys. **36**, 3014 [1962].

⁵ J. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc., Suppl. 381 [1949].

⁶ A. LODDING, Z. Naturforschg. **11 a**, 200 [1956].



fene Ende herausdiffundieren konnte. Aus dem Vergleich der radioaktiven Gesamtintensität der Kapillare nach und vor der Diffusion konnte der Selbstdiffusionskoeffizient berechnet werden. Wenn I und I_0 die auf den gleichen Zeitpunkt des Zerfalls bezogenen Schluß- bzw. Anfangsintensitäten bezeichnen, gilt

$$\frac{I}{I_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 l^2}\right). \quad (1)$$

Die Schwierigkeiten der vorliegenden Untersuchung hingen hauptsächlich mit der chemischen Reaktivität des Kaliummetalls und der ziemlich kurzen Halbwertszeit von ^{42}K (etwa 12,5 Stunden) zusammen.

a) Das Präparat und das Füllen der Kapillaren

Kaliummetall wurde von der Oxydhaut befreit und durch zweifaches Umgießen unter Vakuum weiter gereinigt. Etwa 2 cm^3 wurden dann in eine Quarzampulle herüberdestilliert. Die geschlossene Ampulle wurde im thermischen Reaktor der A. B. Atomenergi, Stockholm, einige Stunden lang einem Neutronenfluß von $2 \cdot 10^{12} \text{ n}$ pro $\text{cm}^2 \text{ s}$ ausgesetzt. Beim Öffnen der Ampulle vor dem Füllen der Kapillaren betrug die Strahlungsintensität etwa 200 mR/h in 1 dm Abstand. Die Ampulle war beim Öffnen wegen der Explosionsgefahr in einer Bleihülle eingekapselt. Die geöffnete Ampulle wurde schnell in die Argon enthaltende Füllapparatur eingeführt, die geschlossen und evakuiert wurde. Die Füllapparatur aus Pyrex, einer früher für Indium 6 beschriebenen ähnlich, bestand aus einem etwa 20 mm weiten Zentralrohr, das sich am einen Ende in 6 ca. 60 mm lange Kapillararme verzweigte. Das andere Ende wurde an einen Vakuumbehälter angeschlossen. Bei etwa 10^{-4} Torr wurde der Hahn zur Pumpe geschlossen, damit die radioaktiven Dämpfe beim Schmelzen nicht in die Pumpe und Zimmeratmosphäre drangen; die Apparatur wurde mit Zentralrohr und Kapillaren waagrecht auf ca. 250°C erwärmt, und das geschmolzene Metall wurde abgegast. Dann wurde die Apparatur senkrecht gestellt, wobei das Metall die Kapillaröffnungen bedeckte. Durch Öffnen eines Ventils wurde Argon unter Atmosphärendruck in die Apparatur hineingelassen, wobei das Kalium in die Kapillaren hineingedrückt wurde. Das System wurde dann langsam abgekühlt.

b) Aktivitätsmessungen

Ein 200 Kanal-Szintillationsspektrometer mit einem großen $\text{NaJ}(\text{Tl})$ -Kristall ($5'' \times 4''$) wurde verwendet. Die Kristalldimensionen waren, verglichen mit denjenigen der Kapillaren, so groß, daß kleine Unterschiede der Position des Strahlers keinen Einfluß auf die Empfindlichkeit des Aktivitätsnachweises hatten. Die Kapillaren waren während der Messung immer in einem Halter angebracht, dessen Lage gegenüber dem Kristall fest war. Für jede Probe wurden fünf Messungen ausgeführt: erst wurde die Aktivität des ganzen, frisch von der Füllapparatur abgeschnittenen Kapillararmes gemessen; dann wurde ein Stück dieses Armes (Kor-

rektionsstück, siehe unten) abgeschnitten und seine Aktivität gemessen; nach der Diffusion wurde die Restaktivität der Versuchsprobe gemessen; außerdem wurde vor und nach der Diffusion die Aktivität einer Vergleichsprobe gemessen, um das natürliche Abklingen der Radioaktivität zu berücksichtigen. Dies war für jede Probe notwendig, da die Empfindlichkeit des Spektrometers gewisse Schwankungen aufwies. Auch die Stärke des Strahlers hatte einen Einfluß auf die Zählempfindlichkeit, obwohl das Instrument eine automatische Korrektion für *dead-time* enthielt. Dies machte es notwendig, immer eine Vergleichsprobe von etwa der Stärke der Diffusionsprobe zu verwenden. Die Zeit jeder Messung wurde wegen der Kürze der Halbwertszeit sorgfältig notiert.

c) Diffusionsapparatur und Durchführung der Versuche

Das Prinzip der Apparatur geht aus Abb. 1 hervor. Ein unten abgeschmolzenes Rohr aus Pyrex, Innen-durchmesser 40 mm, Länge 400 mm, war oben mit einem Schliff versehen. Ein Seitenarm diente als Pumpleitung bzw. Gaseinlaß, ein zweiter wurde für das

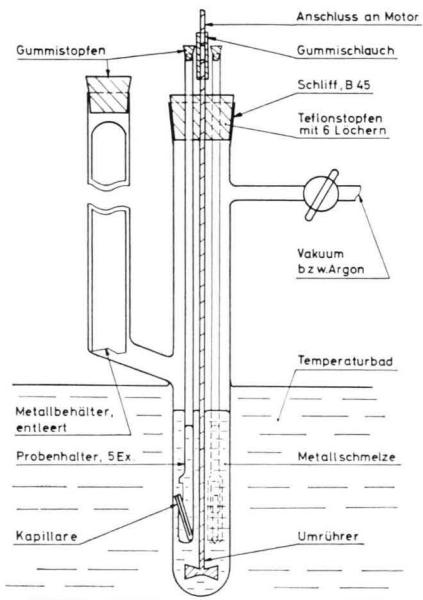


Abb. 1. Apparatur für Selbstdiffusionsmessungen in flüssigem Kalium.

Schmelzen des inaktiven Metalls verwendet. Ein in den Schliff passender Teflonstopfen hatte 6 Löcher für die dicht-bewegliche Durchführung der 5 Probenhalter und des Rührers. Die Probenhalter waren oben offene Pyrexrohre, unten verschlossen und etwas erweitert. Der weite Teil hatte eine längliche Öffnung, die etwa 20 mm vom unteren Ende anfangt und 40 mm lang und 6 mm weit war, sowie auch eine kleine Öffnung am unteren Ende, wodurch die Metallschmelze nach dem Versuch herauslaufen konnte. Vor dem Versuch wurde die mit Stopfen verschlossene Apparatur mehrmals evakuiert

und mit Argon gefüllt. In den unteren Seitenarm wurde dann ein unten offenes Glasrohr eingeführt, das etwa 200 cm^3 Kalium, nach den oben beschriebenen Methoden gereinigt, enthielt. Nach weiterem Spülen mit Argon wurde dieses Metall erwärmt und geschmolzen, so daß es den in einem stabilisierten Temperaturbad untergebrachten Diffusionsraum erfüllte.

Um zu erreichen, daß die Mündung der Diffusionsprobe nicht durch Oxyd und Hydroxyd verunreinigt wird, wurde jede Probe auf folgende Weise behandelt: die etwa 60 mm lange Kapillare wurde von der Füllapparatur abgeschnitten und ihre Aktivität gemessen; vor Gebrauch wurde dann noch ein Stück der Kapillare (Korrektionsstück) entfernt und der Rest, also die Probe, unter Argonstrom schnell in den Probenträger geworfen, so daß die frische Schnittfläche aus der Halteröffnung in den Diffusionsraum hineinragte. Die Probe wurde so weit ins Metallbad gesenkt, daß sich die Kapillarenöffnung etwa 2 cm unter der Oberfläche befand. Die obere Halteröffnung wurde mit einem Gummistopfen verschlossen.

Die Aktivität der Probe vor der Diffusion wurde als Aktivitätsdifferenz der unverkürzten Kapillare und des Korrektionsstückes erhalten. Während eines Diffusionsversuches waren fünf Proben gleichzeitig im Bade untergebracht. Durch den Rührer wurde das Metallbad in Bewegung gehalten (etwa 5 U/min). Nach der Diffusion (6 bis 12 Stunden) wurden die Probenhalter aus der Flüssigkeit herausgezogen und erst nach dem Erstarren des Kaliummetalles die Proben aus den Haltern entfernt und ihre Aktivitäten gemessen. Für jeden Versuch mußte eine komplette neue Apparatur angefertigt werden.

2. Ergebnisse

Tab. 1 enthält die bei vier verschiedenen Temperaturen und drei verschiedenen Kapillardurchmessern erhaltenen D -Werte. Die Fehlergrenzen sind

| Temp. ($^{\circ}\text{K}$) | Kapill. \varnothing (mm) | $D \cdot 10^5$ (cm^2/s) |
|------------------------------|----------------------------|---|
| 340 ± 5 | 0,8 | $3,52 \pm 0,53$ |
| | 0,6 | $3,35 \pm 0,51$ |
| | 0,6 | $3,15 \pm 0,48$ |
| 345 ± 2 | 0,8 | $3,48 \pm 0,43$ |
| | 0,6 | $3,11 \pm 0,52$ |
| | 0,4 | $2,79 \pm 0,58$ |
| 412 ± 5 | 0,8 | $7,85 \pm 0,35$ |
| | 0,8 | $8,48 \pm 0,33$ |
| | 0,6 | $6,44 \pm 0,59$ |
| | 0,4 | $5,44 \pm 0,71$ |
| 490 ± 5 | 0,8 | $11,28 \pm 0,77$ |
| | 0,8 | $12,54 \pm 0,83$ |
| | 0,6 | $10,77 \pm 0,81$ |
| | 0,4 | $10,86 \pm 0,96$ |
| | 0,4 | $9,61 \pm 1,02$ |

Tab. 1. Ergebnisse der Selbstdiffusionsmessungen in flüssigem Kalium.

aus den Fehlern der Parameter in Gl. (1) zusammengesetzt. Hier war der Fehler in t unbedeutend und derjenige in l^2 nur etwa 1,5%. Der Hauptfehler röhrt von den Aktivitätsmessungen mit den Korrekturen für Halbwertszeit und Ausdehnung beim Schmelzen und Erwärmen zur Nenntemperatur. Die Angaben in Tab. 1 können als Standardfehler angesehen werden.

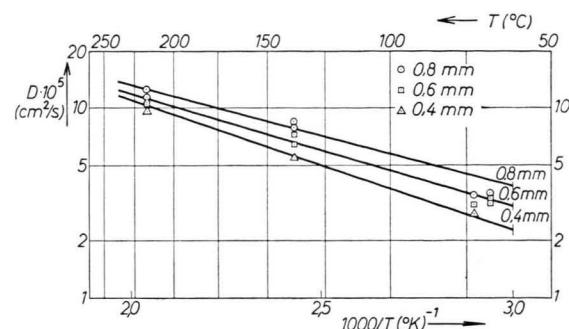


Abb. 2. Ergebnisse der Selbstdiffusionsmessungen bei verschiedenen Kapillardurchmessern.

Bei der Konstruktion der ARRHENIUS-Geraden (Abb. 2) wurde die Methode kleinster Quadrate verwendet, wobei die einzelnen Punkte den Quadraten der Standardfehler umgekehrt proportional gewichtet wurden (siehe z. B. Anm.⁷). Tab. 2 gibt die Parameter D_0 und Q für die drei ARRHENIUS-Geraden in Abb. 2, sowie auch für die aus sämtlichen Meßwerten, unabhängig von Kapillardurchmessern, berechnete Gerade. Die hier angegebenen Abweichungen sind Standardfehler.

| | $D_0 \cdot 10^3$ (cm^2/s) | Q (cal/mol) |
|------------------|---|----------------|
| 0,8 mm — Kapill. | $1,56 \pm 0,80$ | 2450 ± 400 |
| 0,6 mm — Kapill. | $1,79 \pm 0,45$ | 2700 ± 200 |
| 0,4 mm — Kapill. | $2,53 \pm 0,90$ | 3140 ± 310 |
| Alle Proben | $1,67 \pm 0,55$ | 2550 ± 270 |

Tab. 2. Parameter der Gleichung $D = D_0 \exp(-Q/R T)$, für verschiedene Kapillardurchmesser und für sämtliche Meßpunkte.

3. Diskussion

a) Vergleich mit Theorien

Nach einem Modell von SWALIN⁴ sollte D durch folgende Formel ausgedrückt werden können:

$$D = a(T^2/K), \quad (2)$$

⁷ A. HALD, Statistical Theory with Engineering Applications, John Wiley & Sons, Inc., New York 1960.

wo $a \approx 3,6 \cdot 10^{-6}$, $T = \text{abs. Temperatur}$ und $K = \text{die aus Kompressibilitätsdaten}^8 \text{ erhältliche Kraftkonstante.}$

Demnach sollte die $\log D - T^{-1}$ -Kurve nicht eine Gerade sein, sondern eine Einbuchtung nach unten besitzen, mit einer effektiven „Aktivierungsenergie“ $2 R T$. Die Kraftkonstante ist bei Alkalimetallen besonders klein, und D sollte entsprechend groß sein. Tab. 3 zeigt die nach der Theorie von SWALIN berechneten Werte für D bei zwei Temperaturen, sowie auch die aus dem mittleren Gradienten der theoretischen Kurve für diesen Temperaturbereich berechnete „Aktivierungsenergie“. Wegen der Enge des Temperaturintervalls kann nicht entschieden werden, ob sich der Gradient mit der Temperatur ändert. Ein Vergleich in Tab. 3 mit den experimentell erhaltenen Daten zeigt, daß die Theorie viel zu hohe D -Werte für Kalium voraussagt und daß auch die T^2 -Proportionalität den Experimenten nicht entspricht.

EYRING und REE⁹ haben die klassische STOKES-EINSTEIN-Beziehung in folgender Form aufgestellt:

$$D = \frac{k T}{\xi (V/N)^{1/3} \eta}, \quad (3)$$

wo $k = \text{BOLTZMANN-Konstante}$, $V = \text{das Molekularvolumen}$, $N = \text{AVOGADRO-Zahl}$, $\eta = \text{die Viskosität}$ und $\xi = \text{ein geometrischer Faktor, der für dichtgepackte Struktur} = 6 \text{ ist, für einfache Flüssigkeiten etwas kleiner.}$

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, gibt Gl. (3) D -Werte, die größtenordnungsmäßig mit den beobachteten Daten übereinstimmen. Dies ist auch z. B. bei Hg¹⁰, In⁶ und Na¹¹ der Fall.

b) Vergleich mit anderen Messungen

Die Ergebnisse zeigen besondere Ähnlichkeiten mit denjenigen für Natrium¹¹, für welches Metall

MEYER und NACHTRIEB zwischen ca. 100 °C und 230 °C die Beziehung

$D = (1,10 \pm 0,37) 10^{-3} \exp[-(2430 \pm 200)/R T]$ gefunden haben. Beide Metalle haben innerhalb der Fehlergrenzen in diesem Temperaturbereich etwa gleiche Selbstdiffusionskoeffizienten bei gleichen Temperaturen. Beide diffundieren schneller als andere Metalle bei entsprechenden Temperaturen, aber viel langsamer als es die Theorie von SWALIN verlangt.

Ein Vergleich mit den von LODDING² erhaltenen großen effektiven Selbstdiffusionskoeffizienten bei Stromdurchgang in Kapillaren mit flüssigem Kalium ($D_{\text{eff}} \approx 7 D$) zeigt, daß der Strom ein beträchtliches Konvektionsglied hervorbringt. Dies kann wahrscheinlich als magnetohydrodynamische Durchmischung erklärt werden³.

c) Einfluß des Kapillarendurchmessers

Abb. 2 und Tab. 2 zeigen, daß bei weiteren Kapillaren höhere D -Werte erhalten werden. Die ARRHENIUS-Geraden scheinen auch, obwohl der letztere Effekt innerhalb Fehlergrenzen liegt, mit wachsendem Durchmesser weniger steil zu werden. Eine statistische Behandlung nach HALD⁷ gibt eine Wahrscheinlichkeit von 10 bis 20% für Parallelität; die Tatsache, daß die drei Geraden verschieden sind, ist dagegen mit einer Signifikanz von 1 bis 5% bestimmt. Die Größenordnung und Tendenz beider Effekte stimmen mit den Erfahrungen von CARERI, PAOLETTI und VICENTINI¹ bei Indium überein.

Wenn die Unterschiede in D , von der Größenordnung 10% zwischen Kapillaren mit 0,4 mm und 0,8 mm Durchmesser, mit dem Vorkommen einer Wandschicht zusammenhängen, wo die Ionenbeweglichkeit kleiner ist als im Inneren des Metalls, müßte diese Schicht etwa $10^{-2} - 10^{-1}$ mm dick sein. Es

| | $D \cdot 10^5 (\text{cm}^2/\text{s})$ | | $Q (\text{keal/mol})$ | Anm. |
|---------------------|---------------------------------------|---------------------|-----------------------|--|
| | 67°C | 217°C | | |
| Nach SWALIN | 18,9 | 39,2 | 1,60 | Gl. (2); $K = 2,2 \cdot 10^3$ |
| Nach EYRING und REE | 3,7 | 8,7 | 1,90 | Gl. (3); $\xi = 5,6$; η nach Ref. ¹² |
| Experimentaldaten | $3,9 \pm 0,3$ | $12,4 \pm 0,7$ | $2,55 \pm 0,27$ | |

Tab. 3. Vergleich der Experimentaldaten mit Theorie.

⁸ J. WASER u. L. PAULING, J. Chem. Phys. **18**, 747 [1950].

⁹ H. EYRING u. T. REE, Proc. Nat. Acad. Sci., Wash. **47**, 526 [1961].

¹⁰ R. E. MEYER, J. Phys. Chem. **65**, 567 [1961].

¹¹ R. E. MEYER u. N. H. NACHTRIEB, J. Chem. Phys. **23**, 1851 [1955].

¹² J. BUDDE, K. FISCHER, W. MENZ u. F. SAUERWALD, Z. phys. Chem., Leipzig **218**, 100 [1961].

liegt noch keine Theorie vor, die etwas solches wahrscheinlich zu machen vermag. Der Vermutung, daß der Durchmesser-Effekt durch Konvektion veranlaßt sein kann, widersprechen Erfahrungen in Indium; mit wachsendem Durchmesser scheint sich D_0 einem Grenzwert zu nähern. CARERI und Mitarbeiter berichten außerdem, daß Direktuntersuchungen „abgeschälter“ Schichten von der Oberfläche der Metallsäule den Befund bestätigen, daß die Diffusion an der Wand langsamer vor sich geht als an der Kapillarenachse. Der physikalische Mechanismus ist noch ungeklärt. Die Tatsache, daß die Ergebnisse

vom Kapillarendurchmesser abhängig sind, betont jedenfalls den Bedarf nach einer neuen Methode zur Messung der Selbstdiffusion in Flüssigkeiten.

Die Arbeit ist von „Statens Råd för Atomforskning“ und „Wilhelm och Martina Lundgrens Vetenskapsfond“ finanziell unterstützt worden. Wir danken Herrn Prof. N. RYDE für anregendes Interesse. Den Herren Tekn.lic. S.-E. ARNELL, Tekn.lic. J. DUBOIS, Fil.mag. S. MARIPUU und Frau Fil.mag. S. STERNER sind wir für freundliche Hilfe bei den Aktivitätsmessungen dankbar. Herrn Ing. H. OLSSON danken wir für wertvolle Mitwirkung bei allen Versuchen, und Herrn R. ELIASSEN für die Anfertigung aller Glasapparaturen.

Die effektive Diffusion in flüssigen Metallen bei der Isotopenüberführung

Von A. LODDING und A. KLEMM

Aus dem Institut für Physik der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg,
und dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 17 a, 1085—1088 [1962]; eingegangen am 15. September 1962)

Bei Isotopenanreicherungsversuchen an K, Rb und In mittels HAEFFNER-Effekt werden in horizontalen Kapillaren von 0,6 mm ϕ bei 10 A auffallend große effektive Diffusionskoeffizienten beobachtet. Die Ursache hierfür ist, wie durch eine Rechnung plausibel gemacht wird, wahrscheinlich die magnetohydrodynamische Konvektion. Durch Verkleinerung des Kapillarendurchmessers und Stromes sollten sich diese und andere Konvektionsarten unterdrücken lassen, und das Trennverfahren wäre dann zur Messung der Selbstdiffusion in flüssigen Metallen geeignet.

Das Verhalten binärer Isotopen-Gemische in „quadratischen“ Trennsäulen wird durch die Differentialgleichung¹

$$\frac{\partial}{\partial z} \left\{ -v_p \bar{\gamma}_1 - \Delta v \bar{\gamma}_1 (1 - \bar{\gamma}_1) + D_{\text{eff}} \frac{\partial \bar{\gamma}_1}{\partial z} \right\} = \frac{\partial \bar{\gamma}_1}{\partial t} \quad (1)$$

beherrscht, wo v_p die Geschwindigkeit des Gemisches, $\Delta v = v_1 - v_2$ die Relativgeschwindigkeit der Gemischskomponenten 1 und 2 zu Beginn des Trennvorganges, D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient, $\gamma_1 = 1 - \gamma_2$ der Molenbruch der Komponente 1, z die Koordinate längs der Säule und t die Zeit ist. Der Querstrich bedeutet Mittelung über den Rohrquerschnitt. Die Parameter Δv und D_{eff} kann man bestimmen, indem man z. B. eine Trennsäule an beiden Enden ($z=0$ und $z=l$) schließt ($v_p=0$), und einerseits Δv auf Grund der Beziehung²

$$\Delta v = \left(\frac{N_2}{N_{20}} - \frac{N_1}{N_{10}} \right) \frac{z'}{t'} \quad (2)$$

mißt, wo N_{i0} bzw. N_i die Molmengen sind, die sich zwischen den Orten $z=0$ und $z=z'$ ($\sqrt{\pi D_{\text{eff}} t'} < z'$

$< l/2$) zu Beginn der Trennung ($t=0$) bzw. zur Zeit $t=t'$ befinden, und andererseits $\Delta v/D_{\text{eff}}$ auf Grund der Beziehung

$$\frac{\Delta v}{D_{\text{eff}}} = \frac{\partial}{\partial z} \ln \frac{1 - \bar{\gamma}_1}{\bar{\gamma}_1} \quad \text{für } t > l^2/D_{\text{eff}} \quad (3)$$

mißt.

In der vorliegenden Arbeit sollen einige Erfahrungen und Überlegungen zum effektiven Diffusionskoeffizienten D_{eff} bei der Isotopentrennung durch Ionenwanderung in geschmolzenen Metallen mitgeteilt werden. Bei diesem Trennverfahren wird das geschmolzene Metall in einer Kapillare eingeschlossen und elektrolysiert, wobei sich die leichten Isotope an der Anode und die schweren an der Kathode anreichern. Der kleinstmögliche Wert von D_{eff} ist offenbar der Selbstdiffusionskoeffizient D des Metalls. Er wird erreicht, wenn keinerlei Konvektion im Trennrohr vorhanden ist. In diesem Fall ist das Trennverfahren auch als Methode zur Bestimmung von D geeignet. Da kleine D_{eff} -Werte die Trennschärfe erhöhen, hat HAEFFNER³, um die Konvektion

¹ K. COHEN, The Theory of Isotope Separation, McGraw-Hill Book Co., New York 1951.

² A. KLEMM, Z. Naturforsch. 1, 252 [1946].

³ E. HAEFFNER, TH. SJÖBORG u. S. LINDHE, Z. Naturforsch. 11 a, 71 [1956].