

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. ELIASSON 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 Gemischkomponenten 1 und 2 zu Beginn des Trennvorganges, D_{eff} der effektive Diffusionskoeffizient, $\bar{\gamma}_1 = 1 - \bar{\gamma}_2$ 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].



klein zu halten, Kapillaren von 1 mm Durchmesser verwendet und mit Glaskugeln von 0,1 mm Durchmesser gefüllt. Die nachfolgenden Forscher⁴⁻⁶ haben engere Kapillaren (0,2 bis 0,8 mm Durchmesser) ohne Kugelfüllung verwendet.

Eine explizite experimentelle Bestimmung von D_{eff} ist erst neuerdings erfolgt⁷. Flüssiges Metall (K, Rb und In) wurde in horizontal liegenden Kapillaren von 0,6 mm Durchmesser (Veridia-Präzisionsrohr) mit 3500 A/cm² elektrolysiert. Für In ergaben sich dabei D_{eff} -Werte, die um etwa einen Faktor 3 höher liegen als D -Werte, die mit der üblichen Kapillaren-Methode und radioaktivem Isotop gemessen worden sind^{8,9}. Bei K beträgt der Faktor nach¹⁰ sogar beinahe 7.

Da die Rohre horizontal lagen und Temperaturunterschiede in der Badflüssigkeit sehr klein waren, ist es nicht möglich, derartig große D_{eff} -Werte durch thermische Konvektion zu erklären. Eine gewisse Durchmischung, die beim Erstarren der Metalle vor dem Zerlegen der Kapillaren unvermeidlich ist, wurde zur Gewinnung von D_{eff} schon herauskorrigiert. Wir haben daher untersucht, ob für die Erklärung der großen D_{eff} -Werte die Elektroosmose oder eine magnetohydrodynamische Durchmischung verantwortlich gemacht werden kann. Die Rechnungen konnten dabei an diejenigen von WESTHAVER¹¹ zur Isotopenüberführung in wäßrigen Lösungen anschließen.

Da D_{eff} in (1) vom Molenbruch $\bar{\gamma}_1$, von der Geschwindigkeit v_p und von der Zeit t unabhängig ist, genügt es, den einfachen Fall $\bar{\gamma}_1 \ll 1$, $v_p = 0$, $\partial \bar{\gamma}_1 / \partial t = 0$ zu betrachten. Dann ist

$$\overline{v_1 c_1} - D_{\text{eff}} \partial c_1 / \partial z = 0, \quad (4)$$

wo v_1 die Geschwindigkeit und c_1 die Konzentration des Isotops 1 ist. Wir betrachten nun speziell ein Rohr vom Radius r_0 . Die Mittelbildung über den Rohrquerschnitt wirkt sich in (4) nur bei v_1 aus, so daß

$$\frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} v_1 r dr c_1 - D_{\text{eff}} \frac{\partial c_1}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

Zur Erhöhung der Anpassungsfähigkeit der Theo-

rien führen wir mit WESTHAVER einen longitudinalen (D_l) und einen transversalen (D_t) Diffusionskoeffizienten ein. Beide Koeffizienten sind normalerweise mit D identisch. Es gilt dann

$$\int_0^{r_0} \left(v_1 c_1 - D_l \frac{\partial c_1}{\partial z} \right) r dr = 0, \quad (6)$$

woraus durch partielle Integration

$$\int_0^{r_0} v_1 r dr c_1 - \int_0^{r_0} \int_0^r v_1 r' dr' \frac{\partial c_1}{\partial r} dr - \frac{r_0^2}{2} D_l \frac{\partial c_1}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

folgt. Schließlich kann man mit Einführung der transversalen Konvektionsgeschwindigkeit v_t die lokale Stationaritätsbedingung

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(v_1 c_1 - D_l \frac{\partial c_1}{\partial z} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left(v_t c_1 - D_t \frac{\partial c_1}{\partial r} \right) = 0 \quad (8)$$

aufstellen. Unter Vernachlässigung des zweiten und dritten Gliedes ergibt die Integration von (8)

$$\int_0^r v_1 r dr \frac{\partial c_1}{\partial z} - D_t r \frac{\partial c_1}{\partial r} = 0. \quad (9)$$

Indem man in (7) $\partial c_1 / \partial r$ mittels (9) eliminiert und dann (7) mit (5) vergleicht, erhält man

$$D_{\text{eff}} = D_l + \frac{2}{r_0^2} \int_0^{r_0} \left(\int_0^r v r' dr' \right) \frac{1}{D_t r} dr. \quad (10)$$

Dabei ist der Index 1 bei v_1 weggelassen, weil (10) in der betrachteten Näherung für jedes Isotop gilt. v ist die longitudinale Konvektionsgeschwindigkeit relativ zum Rohr.

Wenn die Konvektion von Elektroosmose herrührt, dann ist

$$v = v' [2 (r/r_0)^2 - 1], \quad (11)$$

wo

$$v' = b I / \pi r_0^2 \kappa \quad (12)$$

und b = äußere Beweglichkeit, I = Stromstärke, κ = spez. Leitfähigkeit. Man erhält durch Einsetzen von (11) und (12) in (10)

$$D_{\text{eff}} = D_l + \frac{I^2 b^2}{48 \pi^2 r_0^2 \kappa^2 D_t}. \quad (13)$$

Die magnetohydrodynamische Konvektion beruht auf der LORENTZ-Kraft im vom Strom erzeugten Ma-

⁴ M. GOLDMAN, G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1414 [1956].

⁵ J. V. BOGOYAVLENSKI, V. N. GRIGORIEV u. N. S. RUDENKO, J. Exp. Theor. Phys., USSR **10**, 884 [1960].

⁶ A. LODDING, Z. Naturforschg. **16a**, 1252 [1961].

⁷ A. LODDING, Dissertation, Gothenburg Stud. Phys. **1** [1961].

⁸ A. LODDING, Z. Naturforschg. **11a**, 200 [1956].

⁹ G. CARERI, A. PAOLETTI u. M. VICENTINI, Nuovo Cim. **10**, 1088 [1958].

¹⁰ J. ROHLIN u. A. LODDING, Z. Naturforschg. **17a**, 1081 [1962]; voranstehend.

¹¹ J. W. WESTHAVER, J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 169 [1947].

gnetfeld. Diese Konvektion tritt nicht auf, wenn der Leiter ideal zylindrisch ist. Wir interessieren uns für die Konvektion in einem Leiter mit leichten Einschnürungen und Aufbauchungen. Zur Abschätzung ihrer Größe betrachten wir einen konischen Leiter (Polarkoordinaten $\varrho, \vartheta, \varphi$). Der Strom I fließe auf der Geraden $\vartheta = \pi$ zur Spitze des Kegels, und von dort aus radial innerhalb des Kegelmantels $\vartheta = \vartheta_0$. Dann sind die Komponenten der Stromdichte im Kegel

$$i_\varrho = I/2 \pi \varrho^2 (1 - \cos \vartheta_0), \quad i_\vartheta = 0, \quad i_\varphi = 0, \quad (14 \text{ a, b, c})$$

und die Komponenten des Magnetfeldes im Kegel

$$H_\varrho = 0, \quad H_\vartheta = 0, \quad H_\varphi = \frac{I(1 - \cos \vartheta)}{5 \varrho (1 - \cos \vartheta_0) \sin \vartheta}, \quad (15 \text{ a, b, c})$$

wo I in A, ϱ in cm und H in Gauß gemessen ist. Die Komponenten der LORENTZ-Kraft in dyn/cm³ ergeben sich zu

$$K_\varrho = 0, \quad K_\vartheta = -\frac{I^2(1 - \cos \vartheta)}{100 \pi \varrho^3 (1 - \cos \vartheta_0)^2 \sin \vartheta}, \quad K_\varphi = 0. \quad (16 \text{ a, b, c})$$

Infolge der LORENTZ-Kraft stellt sich ein Geschwindigkeitsfeld ein, dessen Komponenten v_ϱ und v_ϑ den NAVIER-STOKESschen Gleichungen und der Inkompressibilitätsbedingung genügen. v_φ ist Null. Am Kegelmantel haftet die Flüssigkeit.

Da wir uns nur für leichte Abweichungen von der Zylinderform des Leiters interessieren, beschränken wir uns auf den Fall $\vartheta \leq \vartheta_0 \ll 1$. Dann geht Gl. (16 b) über in

$$K_\vartheta = -\frac{I^2 \vartheta}{50 \pi \varrho^3 \vartheta_0^4}, \quad (17)$$

v_ϑ wird vernachlässigbar klein, die NAVIER-STOKESschen Gleichungen reduzieren sich auf

$$-\frac{\partial p}{\partial \varrho} + \frac{\eta}{\varrho^2 \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\vartheta \frac{\partial v_\varrho}{\partial \vartheta} \right) = 0, \quad (18 \text{ a, b})$$

$$K_\vartheta - \frac{1}{\varrho} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = 0$$

(p = Druck, η = Zähigkeit) und die Inkompressibilitätsbedingung auf

$$\int_0^{\vartheta_0} v_\varrho \vartheta \, d\vartheta = 0. \quad (19)$$

Aus (17) und (18 b) folgt

$$p = -\frac{I^2 \vartheta^2}{100 \pi \varrho^2 \vartheta_0^4} + p', \quad (20)$$

wo p' nur von ϱ abhängt. v_ϱ setzen wir als Polynom

niedriger Potenzen von ϑ/ϑ_0 an, wobei aus Symmetriegründen nur gerade Potenzen in Frage kommen. Wegen $v_\varrho = 0$ für $\vartheta = \vartheta_0$ und wegen (19) heißt der einfachste Ansatz

$$v_\varrho = v' [1 - 4(\vartheta/\vartheta_0)^2 + 3(\vartheta/\vartheta_0)^4], \quad (21)$$

wo v' nur von ϱ abhängt. Aus (18 a), (20) und (21) folgt

$$v' = I^2 / (2400 \pi \eta \varrho). \quad (22)$$

Geht man zu Zylinderkoordinaten

$$r \approx \varrho \vartheta, \quad z \approx \varrho, \quad \varphi = \varphi \quad (23)$$

über und führt die Konizität

$$\delta = \frac{1}{r_0} \frac{dr_0}{dz} \approx \frac{1}{\varrho} \quad (24)$$

ein, so ergibt sich für die Komponenten des genäherten Geschwindigkeitsfeldes

$$v_z = \frac{I^2 \delta}{2400 \pi \eta} \left[1 - 4 \left(\frac{r}{r_0} \right)^2 + 3 \left(\frac{r}{r_0} \right)^4 \right],$$

$$v_r = 0, \quad v_\varphi = 0. \quad (25 \text{ a, b, c})$$

Einsetzen von v_z nach (25 a) für v in (10) ergibt schließlich

$$D_{\text{eff}} = D_1 + \frac{r_0^2 I^4 \delta^2}{3,456 \cdot 10^8 \pi^2 \eta^2 D_t}, \quad (26)$$

wo D in cm²/s, r_0 in cm, I in A, δ in cm⁻¹ und η in Poise gemessen ist.

Wenn man nun in (13) und (26) die an K und In beobachteten und in Tab. 1 angegebenen Werte für D ($= D_1 = D_t$), D_{eff} (bei r_0 und I), κ und η einsetzt, so erhält man die ebenfalls in Tab. 1 verzeichneten Werte für die äußere Beweglichkeit b und die Konizität δ . Da die beobachtete maximale äußere Beweglichkeit von Hg nur $4 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs beträgt¹², ist es so gut wie ausgeschlossen, daß K und In die errechneten, in Tab. 1 angegebenen großen b -Werte tatsächlich besitzen, und die Elektroosmose scheidet demnach als Erklärung für die großen D_{eff} -Werte aus. Andererseits liegen die errechneten effektiven Konizitäten von ca. 1% pro cm bei Kapillaren von 0,6 mm Durchmesser nicht außerhalb des Möglichen. Es ist zu bedenken, daß auch Krümmungen und Abplattungen der Kapillare, der Übergang von der Kapillare zum Reservoir am einen Ende der Kapillare und eventuell äußere Magnetfeld-einflüsse Anlaß zu entsprechenden Strömungen geben.

¹² H. KNOF u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **14 a**, 1020 [1959].

		K	Anm.	In	Anm.
T	$^{\circ}\text{C}$	100		200	
D	cm^2/s	$4,4 \cdot 10^{-5}$	10	$2,25 \cdot 10^{-5}$	8
D_{eff}	cm^2/s	$2,8 \cdot 10^{-4}$	7	$7,5 \cdot 10^{-5}$	7
r_o	cm	$3 \cdot 10^{-2}$	7	$3 \cdot 10^{-2}$	7
J	A	10,1	7	10,1	7
ω	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$	$6,43 \cdot 10^4$	13	$3,24 \cdot 10^4$	13
η	Poise	$4,58 \cdot 10^{-3}$	14	$1,68 \cdot 10^{-2}$	15
b	cm^2/Vs	0,42		0,071	
δ	cm^{-1}	$0,90 \cdot 10^{-2}$		$1,09 \cdot 10^{-2}$	

Tab. 1. Zur Auswertung der Gln. (13) und (26) für Kalium und Indium.

Wir kommen zu dem Ergebnis, daß wahrscheinlich magnetohydrodynamische Konvektion bei Kapilla-

ren von Durchmessern der Größenordnung 0,6 mm und Strömen von ≈ 10 A den wesentlichen Beitrag zu D_{eff} liefert. Dieser Beitrag verschwindet mit der 4-ten Potenz des Stromes und der 2-ten Potenz des Kapillarenradius, und er dürfte daher bei engeren Kapillaren keine Rolle spielen, soweit deren Konizität nicht groß ist. Kleinere Beiträge zu D_{eff} liefern die thermische Konvektion und die Elektroosmose. Es bedarf weiterer Untersuchungen, um festzustellen, ob sich diese Konvektionsarten so weit unterdrücken oder berechnen lassen, daß die Isotopenüberführung in flüssigen Metallen als Methode zur Messung von Selbstdiffusionskoeffizienten in flüssigen Metallen geeignet wird.

¹³ Liquid Metals Handbook, Navexos P 733 (Rev.), 1954, S. 42–43.

¹⁴ J. BUDDE, K. FISCHER, W. MENZ u. F. SAUERWALD, Z. phys. Chem. (Leipzig) **218**, 100 [1961].

¹⁵ M. F. CULPIN, Proc. Phys. Soc., Lond. B **70**, 1069 [1957].

Tritium und Deuterium im atmosphärischen Wasserstoff

Von BERNHARD GONSIOR *

II. Physikalisches Institut der Universität Heidelberg

und IRVING FRIEDMAN

U. S. Geological Survey, Washington D. C./U. S. A.

(Z. Naturforsch. **17 a**, 1088–1091 [1962]; eingegangen am 19. September 1962)

T and D measurements on a set of atmospheric hydrogen samples of 1957 and 1958 are reported, the samples being taken nearly continuously with only a few days distance from each other. Appreciable variations are found, which are only partly due to local admixture of industrial H_2 . Especially one peak a factor of ten higher than normal was found, which is very probably due to direct injection of unburnt tritium in a nuclear explosion.

FALTINGS und HARTECK¹ konnten im Jahre 1950 zeigen, daß der Tritiumgehalt in atmosphärischem Wasserstoff um mehrere Größenordnungen höher liegt als im Regenwasser (s. a. GROSSE et al.²). Kürzlich wurden eine Reihe von weiteren Arbeiten über den Tritium- und Deuteriumgehalt von atmosphärischem Wasserstoff veröffentlicht^{3–7}, in denen der hohe Tritiumgehalt, sein Anstieg in den letzten Jahren und seine beträchtlichen Schwankungen zum Teil auf verschiedene Weise gedeutet werden. Zumindest die Tatsache eines Aktivitätsanstiegs um 1

bis 2 Zehnerpotenzen zwischen 1950 und 1960 scheint jedoch gesichert, selbst angesichts der Diskrepanz der Meßwerte für den ursprünglichen von künstlichem Tritium unbeeinflussten Wert, nämlich $3,5 \cdot 10^4$ T.U. (siehe Anm.⁸) für 1948⁷ bzw. $3,8 \cdot 10^3$ T.U. für 1950¹. Im folgenden soll über Tritium- und Deuteriummessungen an einer dichteren zeitlichen Folge von Proben aus den Jahren 1957 und 1958 berichtet werden. Der mittlere Tritiumgehalt liegt für diese Zeit bei etwa $3 \cdot 10^5$ T.U. und weist starke Schwankungen auf.

* Jetzt: Institut für Kernphysik der Universität Köln.

¹ V. FALTINGS u. P. HARTECK, Z. Naturforsch. **5 a**, 438 [1950].

² A. v. GROSSE, A. D. KIRSCHENBAUM, J. L. KULP u. W. S. BROECKER, Phys. Rev. **93**, 250 [1954].

³ B. GONSIOR, Naturwiss. **46**, 201 [1959].

⁴ F. BEGEMANN u. I. FRIEDMAN, Z. Naturforsch. **14 a**, 1024 [1959].

⁵ K. F. BISHOP u. B. T. TAYLOR, Nature, Lond. **185**, 26 [1960].

⁶ B. GONSIOR, Dissertation, Heidelberg 1960.

⁷ A. E. BAINBRIDGE, H. F. SUESS, I. FRIEDMAN, K. F. BISHOP, B. T. TAYLOR u. A. F. J. EGGLETON, Nature, Lond. **192**, 648 [1961].

⁸ 1 T.U. = eine Tritiumkonzentration von $[T]/[H] = 10^{-18}$.