

Relaxationszeit, die sich durch den diamagnetischen Zusatz verkürzte, verlängert sich die transversale Relaxationszeit.

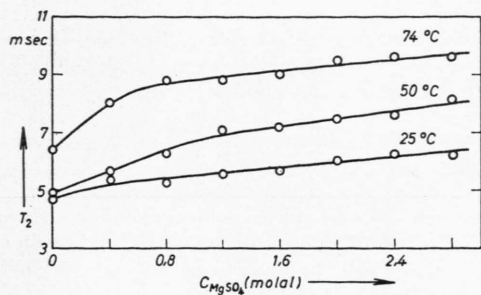


Abb. 3. Abhängigkeit der transversalen Protonenrelaxationszeit T_2 einer $5 \cdot 10^{-3}$ -molalen wäßrigen Lösung von MnSO_4 von der Konzentration C_{MgSO_4} des Magnesiumsulfatzusatzes bei einer Resonanzfrequenz von 16 MHz und Proben temperaturen von 25 °C, 50 °C und 74 °C.

Nach der SOLOMON-BLOEMBERGENSchen Theorie³ wird die transversale Relaxationszeit bei Vernachlässigung des Translationsanteils durch die folgende Gleichung dargestellt:

$$\frac{1}{T_2} = \frac{n N_I}{N} \frac{1}{15 r^6} \gamma^2 \gamma_s^2 \hbar^2 S(S+1) \cdot 7 \tau \left(1 + \frac{13/7}{1 + (\omega_s \tau)^2} \right) + \frac{n N_I}{N} \frac{1}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar} \right)^2 \cdot \left(\tau_A + \frac{\tau_A}{1 + (\omega_s \tau_A)^2} \right). \quad (4)$$

Die Bezeichnungen sind dieselben wie bei Gl. (3), jedoch tritt noch zusätzlich die Kopplungskonstante A und die Korrelationszeit τ_A der skalaren Wechselwir-

kung auf. Für τ_A gilt:

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_s} + \frac{1}{\tau_H}, \quad (5)$$

wobei mit τ_s die Elektronenrelaxationszeit des paramagnetischen Ions und mit τ_H die mittlere Haftzeit eines Wassermoleküls am paramagnetischen Ion bezeichnet wird.

Analog zu der Argumentation hinsichtlich der Größe n/r^6 ist es plausibel anzunehmen, daß A/\hbar durch den diamagnetischen Zusatz nicht geändert wird. Die mit dieser Annahme errechneten Korrelationszeiten τ_A der skalaren Wechselwirkung sind in Tab. 2 zusammengestellt.

C_{MgSO_4} (molal)	$\tau_A \cdot 10^9$ (sec)		
0	2,5	2,7	2,1
2,8	1,5	1,3	1,2
T (°K)	298	323	347

Tab. 2.

Man sieht, daß τ_A um mehrere Größenordnungen länger ist als τ und daß es außerdem durch den MgSO_4 -Zusatz verkürzt wird. Damit ist bewiesen, daß τ tatsächlich die Korrelationszeit der Rotation des hydratisierten Metallkomplexes darstellt. Elektronenresonanzmessungen⁴ im X-Band ergaben bei 25 °C eine Verkürzung der Elektronenrelaxationszeit von $2,9 \cdot 10^{-9}$ sec in reiner Mangansulfatlösung auf $1,6 \cdot 10^{-9}$ sec bei dem stärksten diamagnetischen Zusatz. Das zeigt, daß τ_A bei tiefen Temperaturen im wesentlichen durch die Elektronenrelaxationszeit τ_s des paramagnetischen Ions bestimmt wird, während bei hohen Temperaturen die mittlere Haftzeit τ_H , die durch die diamagnetischen Ionen un geändert bleibt, mit wirksam ist.

⁴ Für die Durchführung dieser Messungen danken wir Herrn Dipl.-Phys. WINDSCH und Mitarbeitern.

Isotopentrennung bei viskoser Strömung von geschmolzenem Lithium

Von A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 18 a, 775—776 [1963]; eingegangen am 28. Mai 1963)

Um zu untersuchen, ob es möglich ist, das Mischungsverhältnis der Lithiumisotope einfach dadurch zu ändern, daß man das geschmolzene Metall durch ein feinporiges Filter drückt, wurde folgendes Experiment angestellt: Ein Edelstahlrohr (Werkstoff Nr. 4401) von 110 cm Länge, 2 mm Innen- und 4 mm Außendurchmesser wurde am einen Ende zugeschweißt und durch vielfache Wiederholung des Arbeitszyklus „Schütten, Klopfen, Stopfen“ zu 58 Volumen-% mit Eisenpulver der Sorte HFF der Firma BASF gefüllt. Die Teilchen dieses Pulvers sind kugelförmig, haben eine glatte Ober-

fläche und zeigen im Querschnitt eine durch die Herstellung aus Carbonyleisen bedingte Zwiebelchenstruktur. Der Durchmesser der Teilchen variiert zwischen 1,5 und 2,5 μ . Die chemische Zusammensetzung ist: mindestens 98,3% Fe und maximal 0,1% Ni, 0,03% Mo, 0,6% C, 0,3% O₂ und 0,8% N₂. Das Pulver ist mechanisch hart, und die kugelige Gestalt der Teilchen bleibt auch bei Anwendung sehr hoher Preßdrücke erhalten.

Das mit dem Eisenpulver gefüllte Rohr (Trennrohr) wurde in einen Nippel eingeschweißt, der mit seinem Außengewinde unter Verwendung eines kupfernen Dichtungsringes in horizontaler Lage an ein eisernes Preßwerkzeug druckdicht angeschraubt werden konnte. Das Preßwerkzeug bestand aus einem unten geschlossenen, vertikal stehenden Preßzylinder von 20 mm Innendurchmesser mit Verbindungskanal zum Trennrohr am verjüngten Grunde der Bohrung und einem Preßkolben von 20 mm Durchmesser und 60 mm Länge, der 50 mm



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 digitalized 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.

tief in den Preßzylinder gesenkt werden konnte. Am unteren Viertel trug der Preßzylinder eine elektrische Heizwicklung. Auch hatte er oben und unten eine Bohrung zur Aufnahme von Thermoelementen. Der Preßzylinder wurde mit der berechneten Menge flüssigen Lithiums gefüllt und auf einer Asbestplatte in eine kleine hydraulische Presse gesetzt. Die Heizung wurde so eingestellt, daß die Temperatur im Preßwerkzeug unten über dem Schmelzpunkt des Lithiums (180 °C) und oben darunter lag. Dadurch war der Spalt zwischen Preßkolben und Preßzylinder während des Pressens durch festes Lithium abgedichtet. Über das Trennrohr war ein elektrisch beheiztes Glasrohr geschoben. Ein zwischen Glasrohr und Trennrohr eingeführtes Thermoelement zeigte 210 °C als Temperatur des Trennrohres an.

Durch Niederdrücken des Pumpschwengels der hydraulischen Presse mit konstanter Geschwindigkeit konnte eine gewünschte mittlere Geschwindigkeit \bar{v} des Lithiums im Trennrohr erzeugt werden. Diese wurde nach der Faustregel $\bar{v} = D/r$ gewählt, wo $D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ und $r = 1 \mu$ gesetzt wurde, und betrug 1 mm/s. Nachdem das Lithium 90 cm weit im Trennrohr vorgedrungen war — also nach 15 min —, wurde der Versuch

Stück <i>i</i>	Länge l_i (cm)	$\frac{\gamma_i(1-\gamma_0)}{(1-\gamma_i)\gamma_0}$
1	1,6	1,0680
2	1,7	1,0565
3	12,0	1,0152
4	74,9	1,0000
	$l = 90,2 \text{ cm}$	$\gamma_0 = 0,075$

Tab. 1.

abgebrochen, die Heizung ausgeschaltet und das Trennrohr in Stücke zersägt.

Das Lithium wurde mit Wasser aus den Stücken herausgelöst und als LiCl in die Thermionenquelle eines Atlas-Massenspektrometers eingeführt. Tab. 1 zeigt die Längen l_i der Stücke (korrigiert auf Längen ohne Sägeschnittverlust) und die gemessenen ^6Li -Molenbrüche γ_i . Aus diesen Daten wurde nach der Formel

$$\{\bar{v}(^6\text{Li}) - \bar{v}(^7\text{Li})\}/\bar{v} = \sum_i \frac{l_i}{l} \left(\frac{\gamma_i}{\gamma_0} - \frac{1-\gamma_i}{1-\gamma_0} \right)$$

(l = Länge des von Li erfüllten Trennrohrteils, γ_0 = ^6Li -Molenbruch des natürlichen Isotopengemisches) der relative Unterschied der mittleren Geschwindigkeiten berechnet, mit denen ^6Li und ^7Li bei der gewählten Temperatur (210 °C), Korngröße (2μ) und Geschwindigkeit (1 mm/s) in das Trennrohr eingedrungen sind. Es ergibt sich

$$\{\bar{v}(^6\text{Li}) - \bar{v}(^7\text{Li})\}/\bar{v} = (4,3 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}.$$

An der Front war ^6Li um 7% angereichert.

Zur Erklärung des Effektes ist einerseits die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß die ^7Li -Konzentration im Gleichgewicht zwischen flüssigem Lithium und festem Eisen mit Annäherung an das Eisen zunimmt, andererseits sind kinetische Rand-Effekte zu diskutieren. Es ist in diesem Zusammenhang interessant, daß ^7Li bei 210 °C eine 1,4-mal größere Viskosität besitzt als ^6Li ¹.

Herrn stud. chem. E. KOCH und Herrn G. JOSTEN danke ich für ihre Mitwirkung bei dieser Untersuchung. Das Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung hat die Arbeit finanziell unterstützt.

¹ N. T. BAN, C. M. RANDALL u. D. J. MONTGOMERY, Phys. Rev. **128**, 6 [1962].

BERICHTIGUNG

Zu U. DOLEGA, Theorie des pn-Kontaktes zwischen Halbleitern mit verschiedenen Kristallgittern, Band **18 a**, 653 [1963].

Gl. (9.7) auf S. 664 muß lauten:

$$i = \frac{\mathfrak{B}}{R_0} \sqrt{\frac{b_n n_D \varepsilon_p}{b_p n_A \varepsilon_n}} \exp \left\{ \frac{V_D(1-Q^{-1})}{2 \mathfrak{B}(1+Q^{-1})} \right\} \sqrt{1 + \frac{U}{V_D}}.$$