

Absorption durch Zentren zurückzuführen sein, die aus zwei und mehr Anionfehlstellen bestehen.

6. Durch Tempern stark verfärbter NaCl/Ag-Kristalle wird die Kolloidbande des Ag im NaCl bei 4325 Å erzeugt. Die Lage dieser Bande läßt sich nach der MIESCHEN Theorie in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Lage berechnen. Diese Kolloide sind äußerst stabil. Sie verschwinden beim Tempern erst, wenn der Kristall schmilzt.

7. Lumineszenz und Radiophotolumineszenz von

NaCl/Ag werden durch Elektronenbestrahlung zerstört.

Herrn Prof. Dr. W. HANLE danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, die großzügige Förderung und sein stetes Interesse. Herrn Priv.-Doz. Dr. A. SCHMILLEN bin ich für wertvolle Diskussionen, Fräulein Dipl.-Phys. L. BLENK für ihre Unterstützung bei den spektralphotometrischen Messungen sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten und der Vereinigung Deutscher Elektrizitätswerke VDEW, Landesgruppe Hessen, für wertvolle Zuwendungen sehr zu Dank verpflichtet.

Haeffner-Effekt in Zinn, Cadmium und Zink

VON ALEX LODDING

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforschg. 12 a, 569—573 [1957]; eingegangen am 2. April 1957)

Gleichstrom wurde durch Kapillaren mit geschmolzenen Metallen geleitet. Dabei reicherten sich die leichten Isotope an der Anode an. Es ergab sich, daß der Masseneffekt μ bei Zinn mit der Temperatur steigt. Bei Cadmium konnte zwischen 370 °C und 540 °C keine solche Temperaturabhängigkeit entdeckt werden.

Der Isotopieeffekt bei Stromdurchgang in geschmolzenen Metallen ist bisher in Quecksilber^{1, 2}, Gallium^{3, 4}, Kalium⁵, Indium⁶ und Lithium⁷ untersucht worden. Um eine befriedigende theoretische Deutung geben zu können, sind weitere experimentelle Ergebnisse erforderlich. In der vorliegenden Arbeit wird der Effekt in Zinn bei 285 °C und 590 °C, in Cadmium bei 370 °C und 540 °C und in Zink bei 510 °C untersucht.

1. Apparatur

Mit einer Ausnahme war die Apparatur (Abb. 1) bei sämtlichen Versuchen aus Pyrex-Glas hergestellt. Sie bestand aus zwei ca. 20 cm langen waagerechten Kapillaren ($\varnothing \approx 0,55$ mm), die in der Mitte durch ein weites, mit einer Sauganordnung versehenes Rohr verbunden waren, und an deren Enden sich eingeschmolzene Wolframelektroden befanden. Das Metall wurde im weiten Rohr unter Vakuum geschmolzen und dann durch Wiederherstellen des Atmosphärendruckes (Schutzgas: N₂) in die Kapillaren gedrückt. Die Apparatur befand sich in einem Temperaturbad (Nitratmischung, mittels Tauchkörper erwärmt). Der Elek-

troden Draht war 0,5 mm dick, reichte 2–3 cm in die Kapillaren hinein und war mit einem 1 mm dicken Austritts Draht aus Kupfer verschweißt. Die Anschlüsse waren ganz in Glas gekapselt. In das weite Rohr der Apparatur wurde ein 1 mm Wolframdraht eingeschmolzen, der in die Metallschmelze tauchte und im Notfall als Elektrode dienen konnte, falls es Stromunterbrechung in einem der Schenkel geben sollte (diese Anordnung wurde bei dem Zn-Versuch wirksam).

Die einzige Apparatur, die sich von der obigen unterschied, war die für Zinn bei 590 °C verwendete. Sie war aus Quarz und hatte nur einen, senkrechten Schenkel von 25 cm Länge und ca. 0,5 mm Innendurchmesser. Der Kathodenstrahl war 0,35 mm dick und reichte 4 cm in die Kapillare hinein. Er war vakuumdicht in Pyrex eingeschmolzen, das mit acht Zwischengläsern an Quarz angeschmolzen war. Deshalb konnte ein großes Endvolumen hier nicht vermieden werden. Die Apparatur saß in einem Temperaturbad (NaNO₃–KNO₃) und wurde in einem kanthal-gewickelten Ofen aus Supremax erwärmt. Die Quarzapparatur wurde verwendet, weil Pyrex bei Temperaturen in der Nähe von 500 °C von den Metallen, besonders von Zinn, ziemlich stark angegriffen wurde.

Bei dem Versuch mit Zink entstand nach vier Tagen eine Gasblase im Kathodenschenkel. Deshalb wurde nur die halbe Apparatur nützlich.

Tab. 1 zeigt die wichtigsten Versuchsdaten.

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

² E. HAEFFNER, Th. SJÖBORG u. S. LINDHE, Z. Naturforschg. **11 a**, 71 [1956].

³ G. NIEF u. E. ROTH, C. R. Acad. Sci., Paris **239**, 162 [1954].

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

⁵ A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. A. LODDING, Z. Naturforschg. **11 a**, 924 [1956].

⁶ A. LODDING, A. LUNDÉN u. H. v. UBISCH, Z. Naturforschg. **11 a**, 139 [1956].

⁷ A. LUNDÉN, A. LODDING u. W. FISCHER, Z. Naturforschg. **12 a**, 268 [1957].



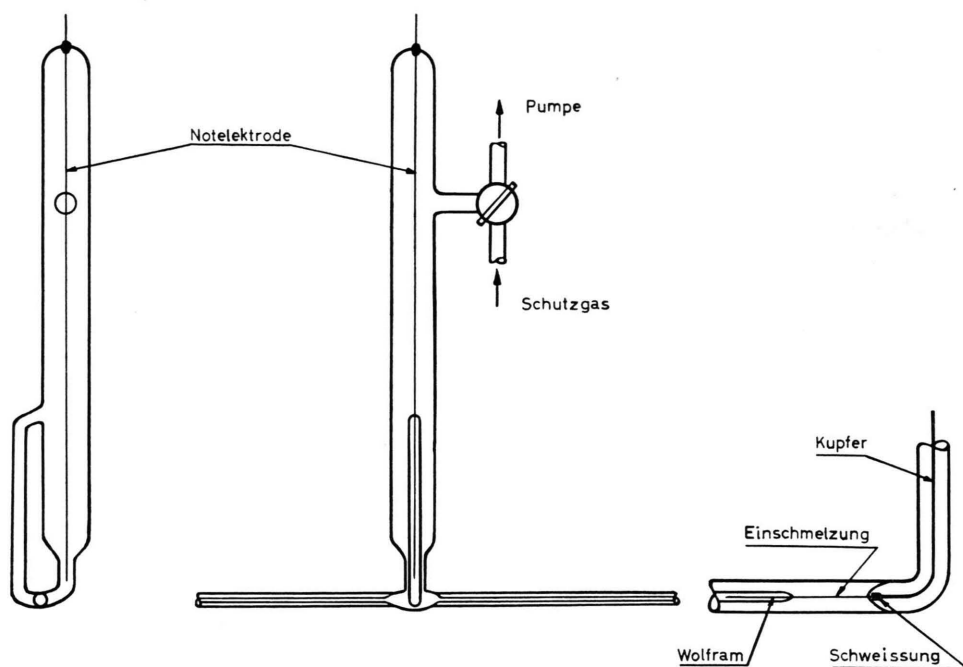


Abb. 1. Elektrolysiergefäß. Links: Seitenansicht, rechts: Elektrodenteil.

2. Behandlung der Proben

Nach der Elektrolyse wurden die Kapillaren in Proben von einigen cm Länge zerteilt. Cadmium und Zink wurden dann durch Erhitzen unter Vakuum aus den Kapillarstümpfen ausgetrieben. Das Zinn wurde in Apparaturen aus Supremax-Glas, die den früher in Zusammenhang mit Indium beschriebenen⁶ ähnelten, bei ca. 600 °C durch einen Strom von trockenem HCl-Gas in SnCl₂ überführt. Die Metallmenge jeder Probe wurde durch Wiegen vor und nach der Behandlung festgestellt.

3. Massenspektrometrie

Die Proben wurden in einem 60°-Massenspektrometer der A. B. Atomenergi analysiert. Die zu untersuchenden Substanzen (Zn-, Cd-Metall, SnCl₂) wurden aus einem rostfreien Tiegelchen verdampft, der im Ionisierungsraum einer Nierschen Elektronenstoßionenquelle saß. *A) Zink:* Die Intensitäten der

Massen 64 und 68 wurden hier nach der TAYLORschen⁸ Methode verglichen. Wegen störendem Hintergrund bei der höheren Masse mußte das Massenspektrometer bei jeder Probe sorgfältig ausgeheizt werden. Höchstens eine Probe pro Tag konnte vermessen werden. *B) Cadmium:* Die Massen 106 und 116 wurden verglichen. Um nicht die ganze Ionquelle mit Cadmium zu belegen, wurde mit möglichst kleinen Ionenströmen gearbeitet (für Masse 106 ca. 10⁻¹¹ Amp.). *C) Zinn:* Die Massen 112 und 124 wurden verglichen. Versuch I (270 °C) wurde ohne besondere Schwierigkeiten analysiert. Vor der Analyse des Versuchs II (590 °C) wurden die Hg-Pumpen des Massenspektrometers aus anderen Gründen durch Öldiffusionspumpen ersetzt, weshalb langes Ausheizen und Pumpen für die Herabsetzung des Hintergrundes der Masse 112 notwendig war.

Versuch	Temp. (°C)	Durchschnittsstrom (Amp)	Stromdichte (Amp/cm ²)	Versuchsdauer (Tage)	Transportierte Ladung (C)
Zinn I	285 ± 5	10,3	4150	17	4200 ± 50
Zinn II	590 ± 20	10,0	5500	27	6400 ± 100
Cadmium I	370 ± 10	10,1	4650	21	5100 ± 70
Cadmium II	540 ± 20	12,5	3950	15	4460 ± 70
Zink	510 ± 10	10,5	4050	11	2760 ± 50

Tab. 1. Versuchsdaten.

⁸ C. TAYLOR, Ark. Fys. 8, 201 [1954].

4. Ergebnisse

Aus Tab. 2 ist ersichtlich, daß alle an die Neutralproben grenzenden Proben innerhalb der berechneten Fehler noch normale Isotopen-Häufigkeiten haben. Daraus kann man schließen, daß kein angereichertes Material aus den Kapillaren herausdiffundiert ist. Wir können also in der üblichen Weise⁹ den Masseneffekt

$$\mu = (\Delta w/w)/(\Delta M/M)$$

berechnen. Hier ist Δw die relative Wanderungsgeschwindigkeit zweier Isotope mit einer Massendifferenz von ΔM , und w ist die Geschwindigkeit der Ionen in bezug auf das Elektronengas unter der Annahme, daß die Anzahl freier Elektronen pro Metall-Atom $z=1$ ist. BRESLER und PIKUS¹⁰ drücken den Isotopieeffekt durch $\kappa = (\Delta w/v_E)/(\Delta M/M)$ aus, wo v_E die „EINSTEINSche“ Geschwindigkeit ist:

$$v_E = e E \frac{D}{k T}.$$

e = Elektronenladung (As), E = Feldstärke (V/cm), D = Selbstdiffusionskoeffizient (cm^2/s), k = BOLTZMANN-Konstante ($\text{J}/^\circ\text{K}$), T = Temperatur ($^\circ\text{K}$).

Eine kurze Berechnung gibt

$$\frac{\mu}{\kappa} = \frac{e E D}{w k T} = \frac{L e^2}{k} \cdot \frac{\varrho \gamma D}{M T} \quad (1)$$

L = LOSCHMIDTSche Zahl ($1/\text{Mol}$), ϱ = Spezifischer Widerstand (Ωcm), γ = Dichte des Metalls (g/cm^3), M = Atomgewicht des Metalls (g pro Mol).

In Tab. 3 sind μ und κ für sämtliche Versuche zusammengestellt. Der Vollständigkeit halber sind auch die Resultate früherer Messungen des HAEFFNER-Effekts in die Tabelle aufgenommen. Die mit einem Stern markierten Werte sind von μ auf κ , oder umgekehrt, umgerechnet. Wo der Diffusionskoeffizient

unbekannt war, wurde in dieser Berechnung (zwei Sterne) angenommen, daß $D = k T / 6 \pi \eta r_m$, wo η die Viskosität ist und r_m der metallische Atom-Radius nach PAULING¹¹. (Diese Formel hat mit den gemessenen Werten^{12, 14} einigermaßen gute Übereinstimmung gegeben.) Die Diffusionskoeffizienten

Versuch	Probe	Länge (mm)	Metallgewicht (mg)	Häufigkeitsverhältnis
Zinn I	1*	50	58	$^{124}\text{Sn}/^{112}\text{Sn} = 7,22 \pm 0,0$
	2	46	88,1	$6,95 \pm 0,10$
	3	44	85,5	$6,60 \pm 0,15$
	4	35	66,3	$6,23 \pm 0,15$
	00	Neutralprobe		$6,19 \pm 0,10$
	5	28	52,9	$6,12 \pm 0,15$
	6	43	79,9	$5,75 \pm 0,15$
	7	40	72,2	$5,83 \pm 0,15$
	8*	51	77	$5,43 \pm 0,10$
Zinn II	1*	Endbehälter	355	$^{124}\text{Sn}/^{112}\text{Sn} = 6,98 \pm 0,05$
	2*		12	$6,90 \pm 0,15$
	3		69,3	$6,87 \pm 0,05$
	4		63,2	$6,54 \pm 0,15$
	5		98,5	$6,50 \pm 0,05$
	6		70,7	$6,14 \pm 0,05$
	00	Neutralprobe		$6,05 \pm 0,05$
Cadmium I	1*	56	83	$^{116}\text{Cd}/^{106}\text{Cd} = 6,97 \pm 0,05$
	2	41	82,4	$6,76 \pm 0,08$
	3	41	81,5	$6,52 \pm 0,04$
	4	34	62,0	$6,34 \pm 0,07$
	5	19	32,0	$6,16 \pm 0,05$
	00	Neutralprobe		$6,14 \pm 0,02$
	6	30	57,0	$6,12 \pm 0,04$
	7	40	77,5	$5,92 \pm 0,06$
	8	35	64,6	$5,76 \pm 0,06$
	9	36	68,2	$5,54 \pm 0,04$
	10*	32	50	$5,32 \pm 0,05$
Cadmium II	1*	46	72	$^{116}\text{Cd}/^{106}\text{Cd} = 6,73 \pm 0,04$
	2	37	90,6	$6,66 \pm 0,07$
	3	46	113,6	$6,37 \pm 0,04$
	4	40	96,2	$6,14 \pm 0,06$
	00	Neutralprobe		$6,14 \pm 0,02$
	5	29	76,2	$6,14 \pm 0,06$
	6	37	92,5	$6,00 \pm 0,05$
	7	41	102,7	$5,76 \pm 0,05$
Zink	8*	64	115	$5,43 \pm 0,10$
	00	Neutralprobe		$^{64}\text{Zn}/^{68}\text{Zn} = 2,655 \pm 0,01$
	1	22	37,6	$2,658 \pm 0,01$
	2	37	63,8	$2,662 \pm 0,01$
	3	34	58,2	$2,666 \pm 0,01$
	4	36	61,8	$2,691 \pm 0,01$
	5	24	42,5	$2,725 \pm 0,01$
	6*	15	1	$2,75 \pm 0,01$

Tab. 2. Probenanalyse (Probe 1, 2, . . . usw. sind von der Kathode ausgehend numeriert. Die Wolfram enthaltenden Proben sind mit einem Stern bezeichnet).

⁹ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **1 a**, 252 [1946].

¹⁰ C. E. BRESLER u. G. E. PIKUS, Žurn. Techn. Fiziki **XXVI**, 109 [1956].

¹¹ L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, Ithaca 1939.

¹² R. E. HOFFMAN, J. Chem. Phys. **20**, 1567 [1952].

Metall	T °K	$\varrho \cdot 10^6$ Ω cm	γ g/cm ³	$D \cdot 10^5$ cm ² /s	$\mu \cdot 10^5$	$\alpha \cdot 10$	Zitat Nr.
Sn	558 ± 5	48,9	6,92	3,5	1,13 ± 0,35	0,57*	
	863 ± 20	56,3	6,72	12,0	2,53 ± 0,25	0,52*	
Cd	643 ± 10	33,7	7,97	1,35	1,20 ± 0,20	2,16**	
	813 ± 20	34,4	7,78	2,25	1,24 ± 0,20	1,68**	
Zn	783 ± 10	35,4	6,86	1,55	0,58 ± 0,15	0,71**	
Hg	323 ± 2	98,4	13,47	1,8	4,0 ± 0,5	0,96*	2
Ga	325 ± 5	29	6,0	0,85	0,69**	0,96 ± 0,10	4
	338 ± 5	(30)	6,0	0,90	0,95**	1,24 ± 0,15	
	488 ± 5	(37)	5,9	1,70	2,35**	1,94 ± 0,20	
	499 ± 5	(38)	5,9	1,75	2,51**	2,01 ± 0,25	
	560 ± 5	(40)	5,9	2,45	4,26**	2,59 ± 0,30	
In	483 ± 5	31,4	7,0	2,35	1,0 ± 0,3	0,96*	6
	803 ± 10	(44)	6,8	6,40	2,5 ± 0,4	1,17*	
	1093 ± 20	(55)	(6,6)	9,55	6,0 ± 1,5	1,92*	
K	431 ± 5	19,3	0,80	3,9	0,9 ± 0,15	2,27**	5
Li	561 ± 5	33,0	0,50	5,75	3,4 ± 0,5	1,26**	7

Tab. 3. Die gemessenen Isotopieeffekte.

(Ein Stern: aus Formel (1) ausgerechnet. Zwei Sterne: D nicht gemessen. In Klammern: willkürlich angenommene Werte.)

für Hg, In und Sn sind bzw. von HOFFMAN¹², LODDING¹³ und CARERI und PAOLETTI¹⁴ gemessen. Die Werte von ϱ , γ und η wurden dem Liquid Metals Handbook¹⁵ entnommen.

5. Diskussion

Aus Tab. 3 geht hervor, daß sowohl μ wie auch α für sämtliche Metalle von der gleichen Größenordnung sind. μ wächst mit der Temperatur bei Indium, Gallium und Zinn, bleibt aber bei Cadmium zwischen 370 °C und 540 °C innerhalb unserer Fehlergrenzen unverändert. Bei Indium und Gallium zeigt auch α eine deutliche Steigerung mit der Temperatur. Für Cadmium und Zinn bleibt α einigermaßen konstant oder sinkt möglicherweise langsam ab.

Bisher ist der HAEFFNER-Effekt von KLEMM¹⁶, DE GENNES¹⁷ und BRESLER und PIKUS¹⁰ theoretisch diskutiert worden. BRESLER und PIKUS schlagen vor, daß der Isotopieeffekt auf dem Unterschied der EINSTEINSchen Reibung kT/D beruhen könnte, weil das schwere Ion kleiner sei als das leichte und deshalb unter dem Einfluß der elektrischen Kraft leichter durch die Schmelze dringe. Diese Darstellung

stimmt nicht mit dem Befund, daß die leichten Isotope schneller diffundieren, überein und ist deshalb nicht stichhaltig.

DE GENNES behandelt die Wechselwirkung der Elektronen mit EINSTEIN-Atomen, die in einem Käfig von Nachbaratomen schwingen. Zu diesem Bild werden zwei Approximationen eingeführt: 1. Das Störungspotential ist der Abweichung des Ions von der Mittellage im Käfig proportional; 2. Man führt eine wohldefinierte mittlere Wegstrecke für die Elektronen ein. Die Behandlung führt zu

$$\alpha = \frac{z}{12} \cdot \frac{\Theta^2}{T^2}, \quad (2)$$

wo Θ = charakteristische Temperatur für die Schmelze = $\hbar \omega/k$, ω = mittlere Schwingungs-Frequenz, z = Zahl der Ladungen pro Ion. Es erscheint schwer, dieses Ergebnis mit den Daten, besonders jenen für Gallium und Indium, zu vereinigen. Qualitativ findet DE GENNES, daß das leichte Isotop wegen der größeren Amplitude der thermischen Schwingungen die Elektronenbewegung mehr stört und deshalb vorzugsweise von den Elektronen mitgerückt wird.

Nach KLEMM gibt es in geschmolzenen Metallen mehr oder weniger bewegliche Ionen. Einfachheits-

¹³ A. LODDING, Z. Naturforschg. **11 a**, 200 [1956].

¹⁴ G. CARERI u. A. PAOLETTI, Nuovo Cim. **X2**, 574 [1955].

¹⁵ Liquid Metals Handbook, Navexos P.733 (Rev.) Jan. 1954, S. 40–43.

¹⁶ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **9 a**, 1031 [1954].

¹⁷ P. G. DE GENNES, J. Phys. Radium **17**, 343 [1956].

halber wird das Metall als eine Mischung von beweglichen (Index b) und unbeweglichen (Index u) Ionen und Elektronen (Index n) betrachtet.

Für μ erhält KLEMM¹⁸ den Ausdruck

$$\mu = \frac{c_b F_b B_b}{w} a. \quad (3)$$

Dabei ist $c_b = c_b / (c_b + c_u)$ die Relativkonzentration und B_b die auf die Kraft-Einheit bezogene Beweglichkeit der beweglichen Ionen. F_b ist die auf das bewegliche Ion einwirkende elektrische und Elektronenreibungskraft. a ist ein Ausdruck für den Isotopie-Effekt:

$$a = \left(\frac{\Delta c_b}{c_b} + \frac{\Delta F_b}{F_b} + \frac{\Delta B_b}{B_b} \right) / \frac{\Delta m}{m}. \quad (4)$$

KLEMM nimmt an, daß a in geschmolzenen Metallen von derselben Größenordnung ist wie in geschmolzenen Salzen, nämlich $a \approx -0,1$. Nach HERZOG und KLEMM¹⁹ wird $-a$ bei geschmolzenem TlCl für die Cl-Isotope wahrscheinlich mit zunehmender Temperatur kleiner.

Für α folgt nun aus (1) und (3):

$$\alpha = \frac{c_b F_b B_b}{e E D / k T} a. \quad (5)$$

Um diesen Ausdruck zu diskutieren, setzen wir näherungsweise $B_b = D_b / k T$ und erhalten, da definitionsgemäß $D = c_b D_b + c_u D_u$ und $D_u = 0$:

$$\alpha = \frac{F_b}{e E} a. \quad (6)$$

Da $-a$ jedenfalls nicht mit der Temperatur wächst, wahrscheinlich aber mit der Temperatur kleiner

wird, folgt aus der experimentellen Temperaturabhängigkeit von α (Tab. 3), daß $-F_b / e E$ bei geschmolzenen Metallen, insbesondere bei Indium und Gallium, mit der Temperatur wächst.

F_b setzt sich wie erwähnt aus der elektrischen Kraft $z e E$ und der dem Betrag nach größeren Elektronenreibungskraft F_{bn} zusammen. Da man letztere proportional zur Zahl z der freien Elektronen pro Ion ansetzen wird, kann man schreiben

$$-F_b / e E = z(\varphi_{bn} - 1), \quad (7)$$

wobei $\varphi_{bn} = -F_{bn} / z e E$ die reduzierte Reibung zwischen einem beweglichen Ion und einem freien Elektron darstellt. Es ist nicht ohne weiteres anzunehmen, daß sich z mit der Temperatur wesentlich ändert. Der Anstieg von $-F_b$ mit der Temperatur rührt wahrscheinlich daher, daß die Wärmebewegung der beweglichen Ionen und damit φ_{bn} mit der Temperatur größer wird.

Weitere Messungen des HAEFFNER-Effekts und der Selbstdiffusion dürften für das Verstehen von Transportvorgängen in flüssigen Metallen nützlich sein.

Die Arbeit wurde vom Schwedischen Atomkomitee unterstützt. Ich möchte Herrn Prof. N. RYDE für sein freundliches Interesse und Herrn Dr. H. v. UBISCH und der Leitung der A. B. Atomenergi für die Ermöglichung der Massenanalysen herzlich danken. Herr Dr. A. KLEMM, Mainz, und Herr Dr. A. LUNDÉN haben mir durch Diskussionen wertvolle Hilfe geleistet. Herr Ing. S.-E. SÄLG und Herr Ing. R. EKHOLM haben einige Massenanalysen selbst durchgeführt und mir bei den anderen geholfen. Frl. CIVILING. S. CHRISTOFFERSON bin ich für die chemische Behandlung der Proben dankbar.

¹⁸ A. KLEMM, International Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957.

¹⁹ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch., im Druck.