

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 9 (1936)
Heft: IV

Artikel: Trennung der Quecksilber-Isotope nach einer photomechanischen Methode
Autor: Zuber, K.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-110628>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 22.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Trennung der Quecksilber-Isotope nach einer photochemischen Methode¹⁾

von K. Zuber.

(13. III. 36.)

Zusammenfassung: Bestrahlt man ein Gemisch von Hg-Dampf und Sauerstoff mit der Resonanzlinie 2537 Å. E., so tritt Oxydation des Quecksilbers ein. Da sich das Oxyd nur nach vorheriger Anregung der Quecksilberatome bildet, schlägt Mrozowski vor, einzelne Isotopensorten anzuregen. Besteht die Reaktion allein aus dem photochemischen Primärprozess $Hg^* + O_2 = HgO + O$, so sollten sich im Oxyd nur die vorher angeregten Isotopen wiederfinden. Es ergibt sich:
1. Das Gemisch Hg und O_2 ist für eine Trennung nicht geeignet. Notwendig ist ein Zusatz von Stickstoff. 2. Die Trennung ist immer nur teilweise, wofür sekundäre Reaktionen als Ursache angesehen werden. 3. Durch Wiederholen des Versuches lässt sich die Trennung verbessern. Es konnten Proben hergestellt werden, bei denen das Verhältnis der einzelnen Isotope um den Faktor vier verschieden war.

I. Einleitung.

§ 1. Die Darstellung grösserer Mengen eines Isotopes ist bis jetzt nur bei einigen wenigen Elementen gelungen. Dazu wurden Methoden verwendet, welche auf der Verschiedenheit der Diffusionsgeschwindigkeiten oder der spezifischen Ladungen der einzelnen Isotope beruhen. Mit einem speziell konstruierten Massenspektrographen haben OLIPHANT, SHIRE und CROWTHER²⁾ die beiden Li-Isotope in Mengen von der Grössenordnung 10^{-8} g hergestellt. Diese Menge genügte, um die Kernreaktion $Li + H$ mit jedem Isotop einzeln zu untersuchen. HERTZ³⁾ und Mitarbeiter⁴⁾ haben die Diffusionsmethode soweit entwickelt, dass damit die Reindarstellung von Ne^{20} und Ne^{22} möglich wurde.

Die Schwierigkeiten der Trennung nehmen bei beiden Methoden zu, wenn es sich um Elemente hoher Ordnungszahl handelt. So darf in der Anordnung von OLIPHANT und Mitarbeitern die Geschwindigkeit der Ionen eines Li-Isotopes bis zu 7% variieren,

¹⁾ K. ZUBER, Helv. Phys. Acta **8**, 487, 1935. Nature **136**, 796, 1935.

²⁾ M. L. OLIPHANT, E. S. SHIRE und B. M. CROWTHER, Proc. Roy. Soc. **146**, 922, 1934.

³⁾ G. HERTZ, Z. f. Phys. **79**, 108, 1932.

⁴⁾ H. HARMSEN, Z. f. Phys. **82**, 589, 1933. H. HARMSEN, G. HERTZ und W. SCHÜTZE, Z. f. Phys. **90**, 703, 1934.

ohne zu stören. Beim Hg, dessen wichtigste Isotope in der Tabelle 1¹⁾ angeführt sind, wäre bei einem Unterschied der Geschwindigkeit von 3 % die Trennung unmöglich. BRÖNSTED und HEVESY²⁾ und später HARKINS und MORTIMER³⁾ haben versucht, die Hg-Isotope mit Destillations- und Diffusionsmethoden zu trennen. Sie erhielten Proben, deren Verbindungsgewichte zwischen 200, 517 und 200, 706 lagen (normales Hg 200, 61). Die Trennung war somit immer nur partiell.

Tabelle 1.

A. G.	198	199	200	201	202	204
%	9,89	16,45	23,77	13,67	29,27	6,85

MROZOWSKI⁴⁾ hat vor einiger Zeit vorgeschlagen, die Hg-Isotope nach einer photochemischen Methode, welche auf folgender Reaktion beruht, zu trennen: Bestrahlt man ein Gemisch von Hg-Dampf und Sauerstoff mit der Resonanzlinie des Quecksilbers 2537 Å.E. (2^3P_1 — 1^1S_0), so wird das Quecksilber oxydiert⁵⁾. Die Reaktion findet nur statt, wenn die Hg-Atome in dem 2^3P_1 -Zustand angeregt sind. MROZOWSKI schlägt vor, nur einzelne Quecksilber-Isotope anzuregen, was möglich ist, wenn man ein von ihm⁶⁾ entwickeltes Filter verwendet. Das Oxyd sollte dann nur aus den angeregten Sorten bestehen.

Eine vollständige Trennung ist aber nur zu erwarten, wenn auf den photochemischen Primär-Prozess keine sekundären Reaktionen folgen, da an diesen dann alle Isotope in gleicher Weise teilnehmen. Falls sie vorkommen, so wird der Trennungsgrad um so schlechter sein, je grösser im Mittel die Anzahl der sekundären Reaktionen pro Primär-Prozess ist. In der Literatur⁵⁾ finden sich keine sicheren Angaben über die Anzahl der Sekundär-Reaktionen. Man wird sich daher zunächst fragen, ob die aus einem Quecksilverbogen ausgestrahlte Energie überhaupt ausreicht, um den im Reaktionsgefäß befindlichen Quecksilberdampf einzig auf Grund des Primärprozesses in nicht zu langer Zeit zu oxydieren. Die Rechnung ergibt, dass nur ein sehr kleiner

¹⁾ F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. **126**, 511, 1930.

²⁾ J. N. BRÖNSTED und G. v. HEVESY, Z. f. Phys. Chem. **99**, 189, 1921.

³⁾ W. D. HARKINS und B. MORTIMER, Phil. Mag. **6**, 601, 1928.

⁴⁾ S. MROZOWSKI, Z. f. Phys. **78**, 826, 1932.

⁵⁾ R. W. WOOD und E. GAVIOLA, Phil. Mag. **6**, 271, 1928, A. J. LEIPUNSKY und A. W. SAGULIN, Z. f. Phys. Chem. (B) **1**, 362, 1928. W. A. NOYES jun., Z. f. Phys., Chem. (B) **2**, 445, 1929.

⁶⁾ S. MROZOWSKI, Bull. Acad. Pol. I, 464, 1930.

Bruchteil der Gesamtstrahlung aus photochemisch wirksamem Licht bestehen muss, um z. B. in fünf Minuten 10 cm^3 Hg-Dampf von 10^{-3} mm Druck zu oxydieren. Es scheint daher ein Erfolg von vornherein nicht ausgeschlossen zu sein. Da die Herstellung einzelner Quecksilber-Isotope für verschiedene Probleme der Resonanzstrahlung von Bedeutung ist, hielt ich es für wünschenswert, den Vorschlag von MROZOWSKI experimentell näher zu untersuchen.

II. Anordnung und Methode.

§ 2. Die Anordnung für die Bestrahlung des Quecksilberdampf-Sauerstoffgemisches ist in Fig. 1 wiedergegeben¹⁾. Als Lichtquelle wurde eine unter Wasser brennende QuecksilberQuarzlampe verwendet. Das Licht trat aus einem Quarzfenster aus, wobei zwischen Lampe und Fenster einige Millimeter Wasser

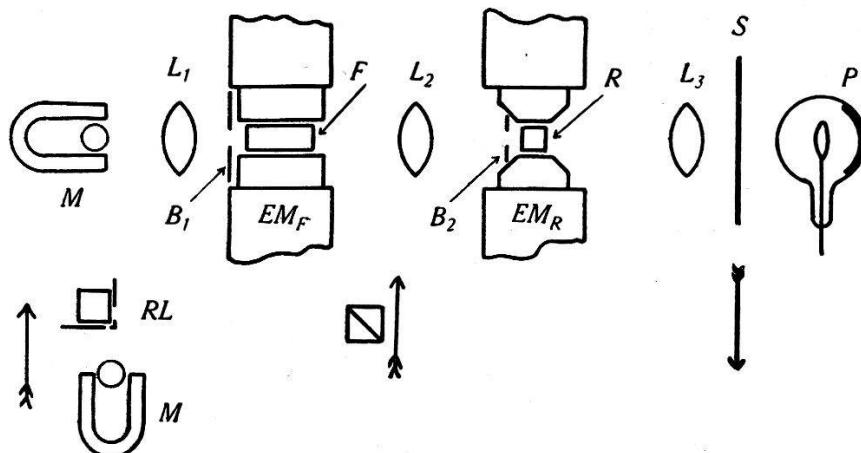


Fig. 1.

sich befanden. Die Entladung war wie üblich durch einen Magneten an die Vorderwand der Lampe gepresst. Der Bogen brannte mit etwa 3,6 Amp.

Die Linie 2537 Å.E. besitzt eine aus fünf interferometrisch auflösbar Komponenten bestehende Hyperfeinstruktur. In der

Tabelle 2.

I	II	III	IV	V
-25,4 199, 201	-10,4 198, 201	0 200	+11,5 202	+21,4 m Å.E. 199, 201, 204

Tabelle 2 sind die Komponenten durch römische Zahlen charak-

¹⁾ Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER möchte ich auch an dieser Stelle für die leihweise Überlassung eines Electromagneten bestens danken.

terisiert. Auf der zweiten Zeile stehen die Abstände von der mittleren Komponente gerechnet, wie sie MACNAIR¹⁾ angegeben hat. Darunter finden sich die Isotope, welche nach SCHÜLER und KEYSTON²⁾ den Komponenten zuzuordnen sind.

Zur Ausfilterung einzelner Komponenten der H. F. wurde das von MROZOWSKI³⁾ entwickelte Filter verwendet. Dieses besteht aus einer genügend langen Hg-Dampfschicht, welche sich in einem Magnetfeld befindet. Die Kraftlinien des Magnetfeldes verlaufen senkrecht zum Strahlengang. Je nach der Feldstärke ist die Zusammensetzung des durchgelassenen Lichtes verschieden. Bei $H = 1200$ werden nur die σ -Komponenten von III und IV durchgelassen; das Filter wirkt gleichzeitig auch als Polarisator. Mit andern Magnetfeldern ist es möglich, die Komponente I oder das Paar II und V auszufiltern. Doch benötigt man in diesen Fällen noch einen Nicol, was immer einen Intensitätsverlust bedeutet. Da es in dieser Untersuchung nur darauf ankam, den Vorschlag von MROZOWSKI auf seine Eignung zu prüfen, wurde stets nur mit den intensiven Komponenten III und IV gearbeitet. Die Filterwirkung ist von MROZOWSKI photographisch untersucht worden. Das Filter ist schon bei verschiedenen anderen Untersuchungen⁴⁾ verwendet worden.

Bei den Versuchen war die Länge der Quecksilberdampfschicht im Filter 8 cm lang (wie bei MROZOWSKI), der Dampfdruck des Quecksilbers entsprach dem Sättigungsdruck von 18° C. Bei einzelnen Versuchen war dem Quecksilberdampf noch Wasserstoff von 0,1—1 mm Druck beigemischt.

Es kamen folgende Reaktionsgefässe (*R* in Fig. 1) zur Anwendung: Bei den ersten Versuchen wurde ein zylindrisches Quarzgefäß mit angeschmolzenen Quarzplatten benutzt. Die Länge des Gefäßes betrug 11 mm. Später wurden zylindrische Glasrohre von 20 mm Länge verwendet, an welche amorphe Quarzplatten mit Picein aufgekittet waren. Es wurden nur solche Platten benutzt, bei denen die Rekristallisation so gering war, dass die Doppelbrechung nicht störend wirkte. Das Volumen dieser Gefäße einschliesslich dem Pumpansatz war etwa 10 ccm.

Die Reaktionsgefässe konnten durch eine zweistufige Stahlpumpe ausgepumpt werden. Zur Füllung wurde Bombensauerstoff,

¹⁾ W. A. MACNAIR, Phys. Rev. **31**, 986, 1928.

²⁾ H. SCHÜLER und J. E. KEYSTON, Z. f. Phys. **72**, 423, 1931.

³⁾ S. MROZOWSKI, Bull. Acad. Pol. I, 464, 1930.

⁴⁾ A. ZVIRONAS, Helv. Phys. Acta **7**, 224, 684, 1934. K. ZUBER, Helv. Acta **8**, 370, 1935.

Zimmerluft oder über P_2O_5 getrocknete Luft verwendet. Die Gase waren mit Quecksilberdampf von Zimmertemperatur gesättigt. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, dass kein flüssiges Quecksilber in den Reaktionsgefäßen war. Die Verunreinigung des Bombensauerstoffes ist nach Angabe der Fabrik geringer als 0,5% und besteht zur Hauptsache aus Stickstoff. Die Linse L_2 zwischen Filter und Reaktionsgefäß (Fig. 1) war aus amorphem Quarz.

§ 3. Zur Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Quecksilberdampfes konnte nur eine Methode verwendet werden, welche mit geringen Mengen auskommt und die nicht viel Zeit in Anspruch nimmt. Beides ist bei der Methode der Linienabsorption einzelner H. F. Komponenten der Fall, welche im folgenden besteht: aus dem Licht einer Resonanzlampe wird mit Hilfe eines Mrozowski-Filters das Komponentenpaar III und IV ausgefiltert und dessen Durchlässigkeit in dem zu untersuchenden Quecksilberdampf gemessen. Dann wird eine andere Komponente (z. B. I) ausgefiltert und deren Durchlässigkeit bestimmt. Da das Licht III und IV nur von Atomen der Sorten 200 und 202 (Tabelle 2) absorbiert wird, kann aus der Durchlässigkeit auf die entsprechende Zahl dieser Atome geschlossen werden. In unserem Falle handelt es sich um die Atome, welche am photochemischen Primärprozess teilnehmen ($N_{200, 202}$). Das entsprechende ist für die Komponente I möglich. In diesem Falle wird die Zahl der Atome mit den Atomgewichten 199 und 201 ($N_{199, 201}$) bestimmt. Ändert sich bei der Bestrahlung nur $N_{200, 202}$, nicht aber $N_{199, 201}$, so ist die Trennung ideal; wenn sich dagegen $N_{200, 202}$ und $N_{199, 201}$ im gleichen Verhältnis ändern, so ist keine Trennung eingetreten.

Die Verwendung der Komponente I, zu deren Filterung ein Nicol benötigt wird, kann umgangen werden. Legt man an das Reaktionsgefäß während der Durchlässigkeitsbestimmung ein Magnetfeld an, so kann man, da Zeeman-Aufspaltung der Absorptionslinien eintritt, die Komponenten III und IV durch beliebige Isotopen absorbieren lassen. Die Methode ist somit die folgende: Das Filterfeld ist stets 1200 Gauss, es werden die Komponenten III und IV aus dem Resonanzlicht ausgefiltert. Die Durchlässigkeit ohne Magnetfeld am Reaktionsgefäß (D_0) wird bestimmt und daraus $N_{200, 202}$ berechnet. An das Absorptionsgefäß wird dann ein Magnetfeld von 4800 Gauss angelegt, bei welchem die Komponenten III und IV nicht mehr durch die Isotopen 200 und 202, sondern durch die Isotopen 198, 199, 201 und 204 absorbiert werden. Aus der gemessenen Durchlässigkeit (D_{4800}) lässt sich dann die Zahl der entsprechenden Atome berech-

nen ($N_{198, 199, 201, 204}$). Kennt man $N_{200, 202}$ und $N_{198, 199, 201, 204}$ ¹⁾ vor und nach der Bestrahlung, so lässt sich leicht entscheiden, ob die Bestrahlung eine merkliche Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses bewirkt hat. Einige Fälle sind in der schematischen Fig. 2 dargestellt, wobei die Zusammensetzung des Hg-Dampfes vor einer Bestrahlung durch den Punkt A wiedergegeben sei. Die Punkte nach der Bestrahlung liegen auf einer Horizontalen durch A , wenn nur die am Primärprozess teilnehmenden Sorten oxydiert werden. Wird eine Bestrahlung vorgenommen, wenn am Reaktionsgefäß ein Magnetfeld von 4800 Gauss liegt, so liegen die Punkte auf einer Vertikalen durch A . Die Punkte liegen auf einer durch A und den Ursprung gelegten Geraden, wenn alle

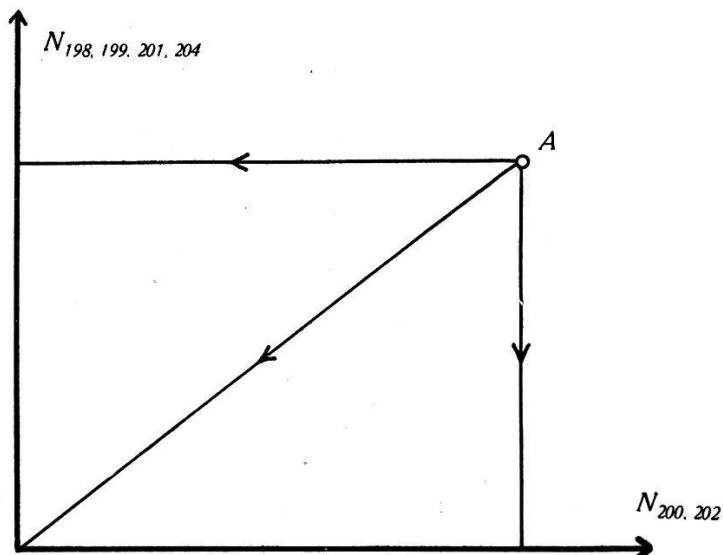


Fig. 2.

Sorten gleichmässig oxydiert werden. Es sei darauf hingewiesen, dass die letzte Aussage nur in erster Näherung richtig ist, da die Grössen $N_{200, 202}$ und $N_{198, 199, 201, 204}$ nur in erster Näherung die arithmetischen Mittelwerte der entsprechenden Atomzahlen bedeuten. Dazu kommt noch, dass bei 4800 Gauss nicht alle in Frage kommenden Zeeman-Komponenten exakt auf die Linien III und IV fallen. Für genaue quantitative Folgerungen müsste beides berücksichtigt werden. In dieser Arbeit interessierte es nur, festzustellen, ob eine beträchtliche Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses möglich sei, und daher durften diese Komplikationen übersehen werden. Es mögen aber doch zwei Kriterien angeführt werden, welche eine Anreicherung sicher feststellen lassen. Bestrahlt man zuerst ohne Magnetfeld, nachher

¹⁾ Im folgenden werden bequemlichkeitshalber nicht die Atomzahlen angegeben, sondern Grössen, welche diesen proportional sind, doch werden dieselben auch mit $N_{200, 202}$ und $N_{198, 199, 201, 204}$ bezeichnet.

mit $H = 4800$ Gauss, so werden, falls die Bestrahlung eine Anreicherung zur Folge hatte, die Punkte vor dem Einschalten des Magnetfeldes auf einer anderen Kurve liegen als nach dem Einschalten. Die beiden Kurven verlaufen umso verschiedener, je besser die Anreicherung war. Ferner ist bei normalem Quecksilberdampf D_0 bei allen Drucken kleiner als D_{4800} , und somit $N_{200, 202} > N_{198, 199, 201, 204}$. Findet sich $D_0 > D_{4800}$, so ist dies ein sicheres Zeichen für eine partielle Anreicherung. Dieses Kriterium ist besonders zuverlässig und es wurde bei den ersten Versuchen sehr streng darauf geachtet, ob es erfüllt war. Ein Versuch wurde als negativ bezeichnet, wenn nach der Bestrahlung $D_0 < D_{4800}$ gefunden wurde.

§ 4. Die Anordnung zur Bestimmung von D_0 und D_{4800} ist auch in Fig. 1 wiedergegeben. Der Quecksilberbogen konnte durch eine Wood'sche Resonanzlampe ersetzt werden, wie dies in Fig. 1 unten links angedeutet ist. Das Nicol hinter dem Filter wurde im allgemeinen nicht verwendet. Zur Intensitäts-Messung des durch Filter und Reaktionsgefäß hindurchgelassenen Lichtes diente eine Photozelle, welche sich hinter dem Verschluss S befand. Die schwachen Photoströme wurden mit einer Doppel-Gitterröhre verstärkt. Die benützte Schaltung ist früher veröffentlicht worden¹⁾. Als Verstärkerröhre diente eine Telefunkenröhre $RE\ 073\ d$, bei der zur Verbesserung der an sich nicht schlechten Gitterisolation der Sockel mit Paraffin ausgegossen wurde. Gitter und Kathode waren durch einen Krüger-Widerstand von $1,5 \times 10^{10}$ Ohm miteinander verbunden. Photozelle, Verstärkerröhre und Gitterableitwiderstand befanden sich in einem geerdeten, luftdichten Eisenpanzer, dessen Inneres durch Natrium gut getrocknet war. Durch diese Massnahmen konnte ein hoher und konstanter Verstärkungsgrad bequem erreicht werden.

Zur Berechnung der Durchlässigkeiten benötigt man J_0 , d. h. diejenige Lichtintensität, welche auf die Photozelle fallen würde, falls das Licht gar nicht durch den Quecksilberdampf im Reaktionsgefäß absorbiert wird. J_0 lässt sich durch Ausfrieren des Quecksilberdampfes ermitteln. Für ein nicht zu langes Absorptionsgefäß und nicht zu hohe Quecksilberdampfdrucke ist es bequemer und auch genau genug, die Absorptionslinien durch ein Magnetfeld soweit zu verschieben, dass die Komponenten III und IV nicht mehr absorbiert werden. Das Streulicht wurde durch Einlassen von Luft in die Resonanzlampe bestimmt.

¹⁾ K. ZUBER, Helv. Phys. Acta VI, 495, 1933.

III. Ergebnisse.

§ 5. Zuerst mögen die Versuche, welche zur Kontrolle des Filters unternommen wurden, erwähnt werden. Wird das Magnetfeld am Filter ausgeschaltet, so sollte die Reaktion im Reaktionsgefäß nicht vor sich gehen. Falls sie stattfindet, so heisst dies, dass das Filter sicherlich schlecht sein wird. Doch gilt natürlich nicht ohne weiteres der umgekehrte Schluss. Da aber nach dem Aufspaltungsbild des Zeemann-Effektes bei 1200 Gauss starke σ -Komponenten auf I, II und V zu liegen kommen, ist zu erwarten, dass die Intensität dieses Lichtes im Vergleich zu der Intensität von III und IV nur gering sein wird.

Tabelle 3.

	Vor der Bestrahlung	Nach der Bestrahlung
a	$D_0 = (17,3 \pm 1,3)\%$	$(17,2 \pm 1,6)\%$
b	$(16,8 \pm 0,8)\%$	$(18,4 \pm 1,2)\%$

Tabelle 3 gibt das Ergebnis zweier Versuche wieder, bei denen das Filterfeld abgeschaltet war. Bei beiden Versuchen war die Bestrahlungsdauer 15 Minuten. Die Füllung im Reaktionsgefäß bestand aus Luft ($p = 13$ mm) und Quecksilberdampf. Beim

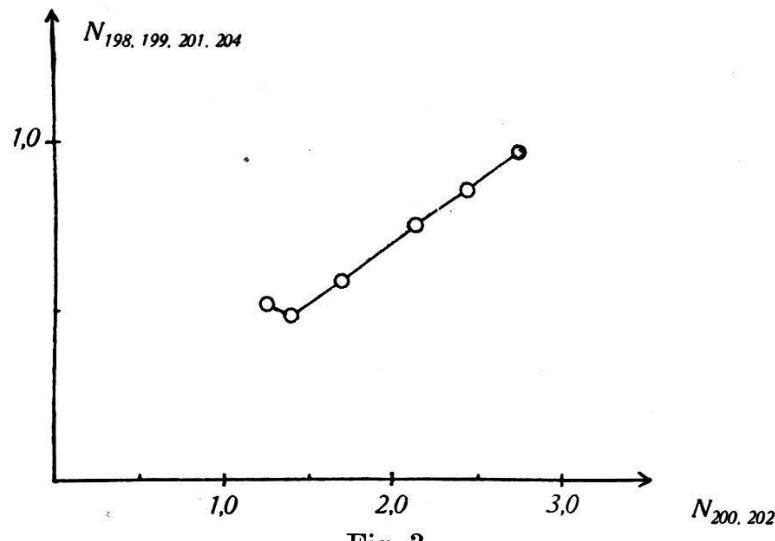


Fig. 3.

zweiten Versuch war im Filter 0,4 mm Wasserstoff dem Hg-Dampf zugefügt.

Die Durchlässigkeit ist innerhalb der Messgenauigkeit vor und nach der Bestrahlung gleich gross. Immerhin ist der Wert nach der Bestrahlung beim zweiten Versuch etwas höher. Entsprechende Zunahmen wurden bei solchen Kontrollen immer dann

gefunden, wenn im Filterrohr Wasserstoff (0,1 mm Druck) neben dem Quecksilberdampf vorhanden war. Daher wurde später stets ohne Wasserstoff im Filterrohr gearbeitet.

§ 6. Fig. 3 gibt einen Versuch wieder, welcher mit gut getrocknetem Sauerstoff ($p = 20$ mm) ausgeführt wurde, wobei am Reaktionsgefäß kein Magnetfeld angelegt war.

Wie ersichtlich ist bei diesem Versuch D_0 stets kleiner als D_{4800} ($N_{200, 202} > N_{198, 199, 201, 204}$). Auch liegen die Punkte nahezu auf einer durch den Ursprung gehenden Geraden. Eine beträchtliche Anreicherung ist bei diesem Versuche sicher nicht vorhanden. Auch bei vielen anderen Versuchen mit den verschiedensten Sauerstoffdrucken liess sich eine Trennung nie sicher nachweisen.

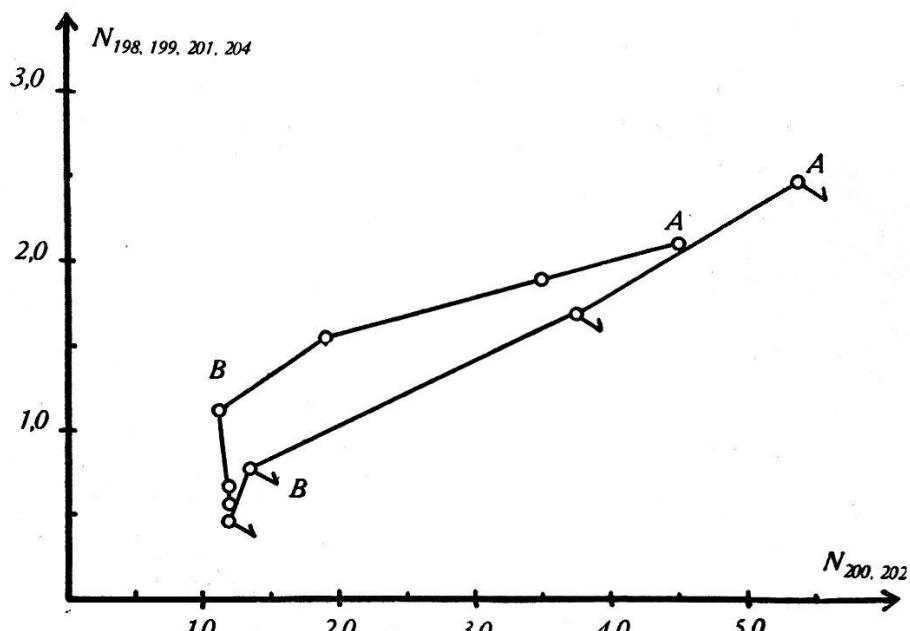


Fig. 4.

§ 7. In der Fig. 4 sind die Resultate zweier Versuche eingetragen, bei denen die Anreicherung zum Teil sehr beträchtlich ist. Bei der unteren Kurve war im Reaktionsgefäß trockene Luft von 11 mm Druck. Es ist ersichtlich, dass bei diesem Versuch das Kriterium ($N_{200, 202} < N_{198, 199, 201, 204}$) nicht erfüllt war. Im Punkt B wurde die Bestrahlung in einem Magnetfeld von 4800 Gauss vorgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der folgende Punkt nicht auf der Verlängerung der durch die früheren Punkte gelegten Kurve liegt. Der für eine partielle Trennung charakteristische Knick ist vorhanden. Bei der oberen Kurve besteht die Füllung aus trockener Luft von 10 mm Druck. Hier ist der Knick ganz besonders deutlich und es ist in Punkt B $D_0 > D_{4800}$. Die Gesamtbestrahlungsdauer zwischen A und B betrug

*

etwa 15 Minuten. Die beiden wiedergegebenen Versuche zeigen, dass trockene Luft für eine partielle Trennung geeigneter ist als Sauerstoff. Es ist auch ersichtlich, dass trotz nahezu gleicher Füllung die Güte der Trennung bei beiden Versuchen verschieden war. Welche Bedingungen zu erfüllen sind, damit das Ergebnis möglichst gut ist, zeigen die folgenden Versuche.

Tabelle 4.

	D ₀	N _{200 202}	D ₄₈₀₀	N _{198 199, 201 204}	Fig.
8 Minuten mit gekühlter L. bestr...	14,5%	3,4	38,5%	1,46	A
5 " " " " "	46,5%	1,16	57%	0,83	B
3½ Stunden warten	22,5%	2,5	51%	1,02	C
8 Minuten, M _F = 0, mit gek. L. bestr.	23,0%	2,45	51½%	1,00	
8 " " " " "	25,5%	2,25	55%	0,86	D
5 " M _F = 1200, " heißer, "	21%	2,65	56%	0,86	
5 " " " " "	16½%	3,15	51%	1,02	E
7 " mit gekühlter Lampe "	67%	0,58	63%	0,68	F

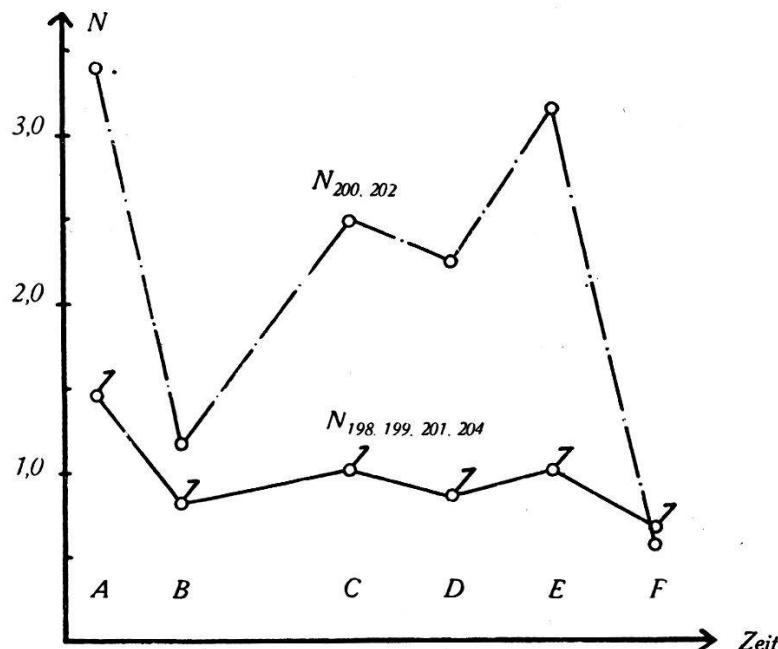


Fig. 5.

§ 8. Zunächst sei ein Versuch wiedergegeben, bei dem festgestellt wurde, ob die Reaktion wirklich nur stattfindet, wenn die Quecksilberatome im 2^3P_1 -Zustand angeregt worden waren. Dazu wurde das Reaktionsgefäß mit dem konzentrierten Licht einer nicht gekühlten Quarzlampe bestrahlt. Die Linie 2537 Å.E. ist in diesem Falle so stark selbstumgekehrt, dass die Anregung der Quecksilberatome in den 2^3P_1 -Zustand unmerklich ist.

Tabelle 4 und Fig. 5 geben die Resultate dieses Versuches wieder. Die Füllung war trockene Luft ($p = 11$ mm), bestrahlt wurde ohne Magnetfeld am Reaktionsgefäß.

Folgende Punkte mögen bei diesem Versuche hervorgehoben werden:

1. Wird nach der Oxydation etwas gewartet, so nimmt die Absorption wieder zu. Das Quecksilber wird also von selbst regeneriert (*B* und *C*).

2. Die Filterung ist nicht ganz so gut wie im Beispiel von § 5. Im Filter befand sich ausser dem Quecksilberdampf noch Wasserstoff von 0,17 mm Druck, welcher 4 Tage vor dem Versuch eingefüllt worden war.

3. Wird mit einer heissen Lampe bestrahlt, so nimmt die Absorption stark zu, die Regeneration des Quecksilberdampfes ist sehr kräftig (*D* und *E*).

4. Folgt auf die Bestrahlung mit der heissen Lampe eine solche mit der gekühlten Lampe, so tritt partielle Trennung ein. Bei Punkt *F* ist $D_0 > D_{4800}$.

Zum Punkte 3 sei noch folgendes hinzugefügt: Aus der Tatsache, dass die Strahlung eines ungekühlten Bogens das Oxyd zerstört, folgt, dass auch eine Regeneration des Quecksilberdampfes während der Bestrahlung mit einer gekühlten Lampe zu erwarten ist. Bei der beschriebenen Anordnung ist aber die Oxydation stärker als die Regeneration. Aus dem in Fig. 4 wiedergegebenen Versuche ist zu erkennen, dass Oxydation und Regeneration gleichzeitig stattfinden. Die zwei Punkte, welche bei der oberen Kurve nach der Bestrahlung im Magnetfeld von 4800 Gauss gemessen wurden, liegen gegenüber dem Punkte *B* deutlich nach rechts verschoben. $N_{200, 202}$ nimmt während der Bestrahlung durch Regeneration zu, dagegen $N_{198, 199, 201, 204}$ ab, da die Oxydation dieser Atomsorten stärker als die Regeneration ist. Die gebildeten Mengen von Quecksilberoxyd waren zu gering, um gesehen werden zu können. Wenn trotzdem immer von Quecksilberoxyd die Rede ist, so stütze ich mich einzig auf die Resultate anderer Autoren¹⁾.

§ 9. Aus dem im vorhergehenden Paragraphen wiedergegebenen Versuch könnte man schliessen, dass vor der Bestrahlung mit der gekühlten Lampe eine solche mit einer heissen Lampe vorzunehmen

¹⁾ A. J. LEIPUNZKY und A. W. SAGUEIN, ZS. f. phys. Chem. (B) **1**, 362, 1928. W. A. NOYES jun., ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 445, 1929. R. W. WOOD und E. GAVIOLA, Phil. Mag. **6**, 271, 1928.

sei. Doch lautet die Bedingung etwas anders, wie sich aus Tabelle 5 ergibt, die sich auf einen Versuch mit 6,8 mm trockener Luft bezieht. Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die erste, direkt nach der Einfüllung vorgenommene „heisse“ Bestrahlung¹⁾ das Ergebnis der darauf folgenden „kalten“ Bestrahlung nicht zu beeinflussen vermag. Wird aber nach einer „kalten“ Bestrahlung eine „heisse“ Bestrahlung vorgenommen, so ergibt die nachfolgende „kalte“ Bestrahlung (letzte Zeile der Tabelle) eine deutliche Anreicherung. Daher ergibt sich die Bedingung, dass zuerst etwas Oxyd gebildet und nachher wieder zerstört werden muss, damit die eigentliche Bestrahlung zu einer Trennung führe.

Tabelle 5.

	D ₀	N _{200, 201}	D ₄₈₀₀	N _{198, 199 201, 204}
22 Minuten mit heisser L. bestr.	9,5%	4,35	22,8%	2,45
10 „ „ gek. L. „	12,0%	3,8	25,0%	2,3
22 „ „ „ L. „	34,0%	1,7	49,0%	1,08
10 „ „ heisser L. „	16,6%	3,14	39,0%	1,44
25 „ „ gek. L. „	61%	0,72	51,5%	1,00

§ 10. Nun ist darauf hingewiesen worden (Tabelle 4 und Fig. 5 von § 8), dass das Oxyd auch von selbst zerfällt. Wartet man nach einer negativ verlaufenen „kalten“ Bestrahlung solange, bis genügend Oxyd zerfallen ist, so müsste eine weitere „kalte“ Bestrahlung zur Anreicherung führen. Ferner müsste bei längerem Verlauf der Bestrahlung das Ergebnis immer besser werden, da das Oxyd auch fortwährend zerfällt (§ 8). Wie weit diese Folgerungen zutreffend sind, zeigt die Tabelle 6, welche einen Versuch mit 1 mm Sauerstoff und 1 mm Luft wiedergibt.

Tabelle 6.

	D ₀	N _{200, 202}	D ₄₈₀₀	N _{198, 199 201, 204}
Nach der Einfüllung	9%	4,5	24,5%	2,35
30' mit gekühlter Lampe bestr.	39,5%	1,42	56%	0,86
25' „ „ „ „ „	62%	0,70	64,5%	0,65
90' warten	31,5%	1,84	61,5%	0,70
15' mit gekühlter Lampe bestr.	64%	0,65	66%	0,60

Es ist aus Tabelle 6 zu ersehen, dass sich die N_{200, 202} und

¹⁾ Zur kürzern Formulierung sei diese Ausdrucksweise gestattet.

die $N_{198, 199, 201, 204}$ nach der ersten Bestrahlung um nahezu den gleichen Faktor verändert haben, dass dagegen bei der zweiten Bestrahlung die Atome 200 und 202 relativ stärker oxydiert wurden. Bemerkenswert ist, dass während der Wartezeit vorwiegend nur die Sorten 200 und 202 regeneriert wurden, ein Resultat, welches auch aus Tabelle 4 ersichtlich ist. Die nach der Wartezeit durchgeführte Bestrahlung führt wirklich zu $D_0 > D_{4800}$.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass der Mechanismus der fraglichen Reaktion sehr kompliziert ist. Es bedarf noch weiterer Versuche zur Aufklärung der einzelnen Vorgänge. Immerhin folgen aber aus diesen Versuchen bereits die experimentellen Bedingungen für eine gute Anreicherung. Sie mögen kurz zusammengefasst werden: Sauerstoff ist für die Trennung nicht geeignet, dagegen erweist sich ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff als günstig. Die besten Resultate wurden erzielt, wenn zuerst etwas Quecksilberdampf oxydiert und nachher das Oxyd wieder zerstört und dann erst der eigentliche Versuch unternommen wurde. Möglicherweise bilden sich dabei Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, welche die sekundären Reaktionen unterdrücken können.

§ 11. Die bisher mitgeteilten Ergebnisse zeigen, dass mit einer photochemischen Methode die Zusammensetzung des Quecksilberdampfes verändert werden kann. Doch ist dies nur vorübergehend möglich, weil sich das verschwundene Quecksilber im Laufe der Zeit wieder regeneriert. Da das Quecksilber in Form des Oxydes verschwindet, ist zu erwarten, dass dieses an die Gefäßwände diffundiert und sich niedersetzt. Somit sollte es möglich sein, den noch im Reaktionsgefäß vorhandenen Quecksilberdampf in einem Ansatz auszufrieren und so Proben mit einer von der normalen abweichenden Isotopenzusammensetzungen zu erhalten. Um dies auszuführen, wurden an das Reaktionsgefäß zwei durch Hähne verschliessbare Ansätze angeblasen, deren Volumen möglichst klein gewählt wurde. Nach einer Bestrahlung wurde der nicht oxydierte Quecksilberdampf sofort in dem einen Ansatz (*A*) ausgefroren, das zurückgebliebene Oxyd durch Bestrahlung mit einer heißen Lampe zerstört und die Zusammensetzung des regenerierten Quecksilberdampfes bestimmt. Dieser Dampf wurde im andern Ansatz (*B*) ausgefroren, der Hahn nach *A* geöffnet und die Zusammensetzung des dort vorhandenen Quecksilbers bestimmt. Der Hahn von *A* wurde nur solange geöffnet, dass D_0 von *A* etwas grösser als D_0 von *B* war. Über das Resultat einiger Versuche orientiert Tabelle 7. Zur Erzielung grösserer Unterschiede wurde das Verfahren zum Teil auch wiederholt, d. h. es wurde die Probe *B*

als Ausgangsmaterial gewählt und wieder bestrahlt usw. Dabei zeigte sich eine Erscheinung, welche einer beliebigen Fortsetzung des Verfahrens ein Ende setzte. Bei wiederholter Bestrahlung geht die Reaktion immer schlechter vor sich, zuletzt wird das Fortschreiten der Oxydation unmerklich. Wurde dann das Reaktionsgefäß wieder frisch gefüllt, so war die Geschwindigkeit der Oxydation ganz normal. Auch dieser Punkt ist noch nicht abgeklärt.

Tabelle 7.

	D_0	$N_{200, 202}$	D_{4800}	$N_{198, 199, 201, 204}$	
15. VIII. 35 {	A 48%	1,10	68%	0,56	B zuerst
	B 45,5%	1,18	78%	0,37	
15. VIII. 35 {	A 44,5%	1,24	65%	0,62	B zuerst
	B 29,0%	2,00	69%	0,54	
16. VIII. 35 {	A 27,5%	2,2	57%	0,83	B zuerst
	B 17,0%	3,1	63,5%	0,66	
28. VIII. 35 {	A 25,5%	2,25	48%	1,10	A zuerst
	B 14,5%	3,4	61%	0,72	
29. VIII. 35 {	A 20,5%	2,7	45%	1,20	B zuerst
	B 10,5%	4,2	58,5%	0,80	
6. IX. 35 {	A 23%	2,45	53%	0,95	B zuerst
	B 13,6%	3,5	62%	0,7	
7. IX. 35 {	A 21,8%	2,65	48%	1,10	B zuerst
	B 17,4%	3,0	66,5%	0,60	
8. IX. 35 {	A 22,5%	2,5	52,0%	0,98	A zuerst
	B 17,7%	3,0	66%	0,60	

Bei allen Versuchen ist D_0 von A > D_0 von B aber D_{4800} von A < D_{4800} von B, die Zusammensetzung ist somit deutlich verschieden. Dabei sind in der Tabelle nur solche Versuche wiedergegeben, bei denen die Durchlässigkeiten der Proben A und B direkt nacheinander gemessen wurden. Die optische Anordnung war dabei exakt die gleiche, allerdings musste das Reaktionsgefäß aus dem Strahlengang heraus genommen werden, um den Quecksilberdampf auszufrieren. Die letzte Kolonne der Tabelle zeigt, dass es gleichgültig ist, ob zuerst die Durchlässigkeit für die Probe A oder diejenige für die Probe B gemessen wird.

Der Betrag der Anreicherung kann aus einem Vergleich der Größen $N_{200, 202}$ und $N_{198, 199, 201, 204}$ gefunden werden. Es ist

in § 3 darauf hingewiesen worden, dass diese Grössen nur in erster Näherung die arithmetischen Mittelwerte der entsprechenden Atomzahlen bedeuten, so dass hier nicht zuweitgehende Schlussfolgerungen gezogen werden dürfen. Am zuverlässigsten ist ein Vergleich solcher Proben, bei denen D_{4800} gleich gross ist, da in der Berechnung von $N_{198, 199, 201, 204}$ wahrscheinlich der grössere systematische Fehler liegt. In der Tabelle 8 sind die Daten zweier solcher Proben, welche aus der grossen Anzahl von hergestellten Proben ausgesucht wurden, wiedergegeben.

Tabelle 8.

	D_0	$N_{200, 202}$	D_{4800}	$N_{198, 199, 201, 204}$
Probe A vom 22. VIII. 35 . .	50%	1,04	71,5%	0,50
„ B „ 2. IX. 35 . .	10,5%	4,05	73,0%	0,48

Die D_{4800} sind nahezu gleich gross und damit auch die Zahl der Atome der Sorten 198, 199, 201 und 204, dagegen sind die D_0 sehr stark verschieden. Bei der Probe B ist die Zahl der Atome der Sorten 200 und 202 rund 4mal grösser als bei Probe A. Die Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses ist ganz beträchtlich.

IV. Schlussbetrachtung.

Die angeführten Versuche zeigen, dass die photochemische Methode zur Trennung der Quecksilber-Isotope mit Erfolg angewendet werden kann. Allerdings war es vorläufig noch nicht möglich, eine vollständige Trennung zu erzielen, doch ist zu erwarten, dass nach Kenntnis des Reaktionsmechanismus eine Verbesserung sowohl in qualitativer wie auch in quantitativer Richtung möglich sein wird. Die Mengen, um die es sich in dieser Arbeit handelt, sind von der Grössen-Ordnung von 5×10^{-8} g also ungefähr gleichgross, wie bei OLIPHANT und Mitarbeitern¹⁾.

Die Methode der Anregung einzelner Hg-Isotope ist vom photochemischen Standpunkte aus interessant. Für einen Sekundär-Prozess kommen energetisch alle Isotope in gleichem Masse in Frage. Dagegen nehmen nur einzelne Isotope am Primärprozess teil. Man hat also ein Gas *a*, welches primär und sekundär reagiert, gemischt mit einem Gas *b*, das nur an sekundären Reaktionen teilnehmen kann. Daher lässt es sich leicht entscheiden, ob sekundäre Reaktionen auftreten. Allerdings muss vorausgesetzt werden,

¹⁾ l. c.

dass die primäre Energie nicht auf einem Umwege von der einen Atomsorte (*a*) zu der andern (*b*) gelangt. In unserem Falle wäre dies denkbar, da ein primär angeregtes Quecksilberatom durch Zusammenstoss mit einem Stickstoffmolekül in den 2^3P_0 -Zustand übergeführt werden und in diesem verbleiben kann, bis es mit einem unangeregten Atom (von *a* oder *b*) zusammenstösst, dieses anregt, sodass es durch Stoss mit einem Sauerstoffmolekül oxydiert werden kann. Da der Sauerstoffdruck bei unseren Versuchen ungefähr tausendmal grösser ist als der Quecksilberdampfdruck, so ist zu erwarten, dass das primär angeregte Atom mit grosser Wahrscheinlichkeit oxydiert wird, bevor es mit einem unangeregten Atom zusammenstösst. Vermutlich sind es in unserem Fall sekundäre Reaktionen, welche eine hundertprozentige Trennung verunmöglichen.

Zürich, Physikalisches Insitut d. Universität¹⁾.

¹⁾ Z. Z. Birkbeck College London.