

Wasser und fällt bei 90° mit Na-Anthranilat im Überschuss. Nach kurzer Zeit wird der kristalline Niederschlag filtriert, mit ca. 30 cm³ des aufs 20fache verdünnten Fällungsmittels gewaschen und bei 110° getrocknet.

Mo-Bestimmung. Das wässrige Filtrat der Cu-Bestimmung wird mit NaOH gegen Methylrot neutralisiert, mit einigen Tropfen 2-n. H₂SO₄ angesäuert und mit 10 cm³ n. Ammoniumacetatlösung versetzt. Man fällt bei Siedehitze mit Oxinacetat im Überschuss und trocknet den Niederschlag bei 130–140°.

Zur *Kristallwasser-Bestimmung* wurde 3 Std. bei 240–250°, dann 2 Std. bei 270–275° getrocknet und der Gewichtsverlust ermittelt.

Analysenresultate. a) *Kristallwasserhaltige Substanz:*

0,5823 g Subst. gelöst in 250 cm³; je 50 cm³ der Lösung gaben 0,2125 g (0,2126 g) Cu-Anthranilat C₁₄H₁₂O₂N₂Cu, d.i. 0,2012 g (0,2013 g) Cu in 250 cm³, bzw. 0,1676 g (0,1679 g) Mo-Oxinat C₁₈H₁₂O₄N₂Mo, d.i. 0,1932 g (0,1935 g) Mo in 250 cm³.

0,9205 g Subst. gaben 0,8766 g wasserfreie Substanz.

3CuO,2MoO ₃ ,1 ½H ₂ O	Ber. Cu 34,45	Mo 34,66	H ₂ O 4,84%
(553,63)	Gef. „ 34,56; 34,57	„ 33,18; 33,23	„ 4,77%

Die getrocknete hellgrüne Substanz geht beim Verreiben mit Wasser und nach Stehenlassen wieder in die kristallwasserhaltige Verbindung über.

b) *Wasserfreie Substanz:*

0,5325 g Subst. gelöst in 250 cm³; je 50 cm³ der Lösung gaben 0,2018 g (0,2022 g) Cu-Anthranilat C₁₄H₁₂O₂N₂Cu, d.i. 0,1911 g (0,1915 g) Cu in 250 cm³, bzw. 0,1662 g (0,1679 g) Mo-Oxinat C₁₈H₁₂O₄N₂Mo, d.i. 0,1915 g (0,1935 g) Mo in 250 cm³.

3CuO,2MoO₃ (526,61) Ber. Cu 36,21 Mo 36,44% Gef. Cu 35,89; 35,96% Mo 35,96; 36,34%

Die Mikroanalyse verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Dr. H. Gysel).

Zusammenfassung.

Es wird die tuberkulostatische Aktivität einer Reihe von Komplexbildnern in Gegenwart von Cu^{··} bzw. von Co^{··} ermittelt. Für die zum Teil zu beobachtende verstärkende Wirkung von Cu^{··} bzw. Co^{··} werden theoretische Vorstellungen entwickelt.

Anstalt für anorganische Chemie und
Hygienische Anstalt der Universität Basel.

122. Das Trennrohr.

X. Zur Theorie der quantitativen Trennung von Gasgemischen¹⁾

von Ernst Schumacher.

(13. V. 53.)

Einleitung.

1. Die Erfahrungen mit polynären isotopen Gasgemischen im Trennrohr²⁾ zeigen, dass die Darstellung hochprozentiger Randkom-

¹⁾ Das Trennrohr. IX. Reindarstellung des schweren Stickstoffs ¹⁵N. Helv. 33, 2134 (1950).

²⁾ K. Clusius & G. Dickel, Z. physikal. Ch. (B) 52, 348 (1942); K. Clusius, Helv. phys. acta 22, 437 (1949).

ponenten relativ einfach ausführbar, die Isolierung mittlerer jedoch schwierig ist, wenn sie nicht zufällig sehr häufig sind. Diese Tatsache ist eine allgemeine Eigenschaft linearer Gegenstrom-Trennapparate und hat folgende Ursachen:

a) Bei Isotopentrennungen ist es meist unmöglich, den stationären Zustand des Trennvorgangs beliebig anzunähern. An den Enden der Vorrichtung stellt sich jedoch viel früher eine der Endverteilung nahekommende Schichtung der Komponenten ein als dies in den mittleren Teilen der Fall ist¹⁾. Aus diesem Grunde gelingt es, dort binäre Mischungen zu entnehmen und daraus durch weitere Zerlegung die Randkomponenten zu isolieren.

b) Zwischen den einzelnen Komponenten stellt sich auch im Endzustand keine scharfe Trennung ein. Vielmehr findet von der einen zur andern ein kontinuierlicher Übergang statt, dessen Ausdehnung von den Trenneigenschaften der Anordnung abhängt. Bei Mittelkomponenten bewirkt dieser Umstand, dass nur solche mit grosser Anfangskonzentration gute Anreicherungsgrade erzielen.

Eingehende Beachtung dieser Verhältnisse lässt die angedeuteten Schwierigkeiten in vielen Fällen überwinden, wie in dieser Arbeit dargelegt wird, und die Lösung folgender Probleme erreichen:

Quantitative Trennung eines vorgegebenen binären und polynären Gemisches.

Trennung polynärer Gemische bei kontinuierlicher Arbeitsweise. Die Behandlung des ersten Problems ist Gegenstand der folgenden Arbeit²⁾. Über das zweite wird in der übernächsten berichtet³⁾.

2. Wir betrachten den stationären Zustand der Trennung in einem linearen Gegenstrom-Apparat. Darunter verstehen wir im weiteren stets einen Haarnadel-Gegenströmer⁴⁾ mit einer einzigen Trennrichtung (Kolonnen). In einer derartigen Vorrichtung besteht an einem Ende (offene Betriebsweise) oder an beiden Enden (geschlossene Betriebsweise) ein Gegenstrom des Trenngutes zu sich selbst. Zur Trennung einer kleinen Menge eines binären Gemisches A, B kommt nur die geschlossene Betriebsweise in Frage, so dass für ihren quantitativen Verlauf die in Fig. 1 gezeigte Konzentrationsverteilung längs des Apparates entscheidend ist.

Infolge des Übergangsbereiches der Konzentrationen zwischen den Stoffen A und B ist eine vollständige Gewinnung beider Komponenten unmöglich. Die Länge der Mischzone ist nämlich durch die Parameter des Trennprozesses eindeutig bestimmt und ein Mass für die Lei-

¹⁾ *P. Debye*, Ann. Physik **36**, 284 (1939); *K. Clusius & G. Dickel*, Z. physikal. Ch. (B) **44**, 397 (1939); *J. Bardeen*, Phys. Rev. **57**, 35 (1940).

²⁾ *E. Schumacher & K. Clusius*, Helv. **36**, 961 (1953).

³⁾ *K. Clusius & E. Schumacher*, Helv. **36**, 969 (1953).

⁴⁾ Der Ausdruck stammt von *B. Hargitay & W. Kuhn*, Z. El. Ch. **55**, 539 (1951), vgl. auch *W. Kuhn*, Ch. Ing. Technik **25**, 12 (1953).

stungsfähigkeit des Apparates. Eine genauere Betrachtung ergibt nun, dass die Betriebsparameter lediglich den Verlauf des Konzentrationsverhältnisses von A zu B vorschreiben, jedoch nichts aussagen über die Absolutkonzentrationen. Daher machte *K. Clusius* den Vorschlag, die quantitative Zerlegung durch einen Kunstgriff zu

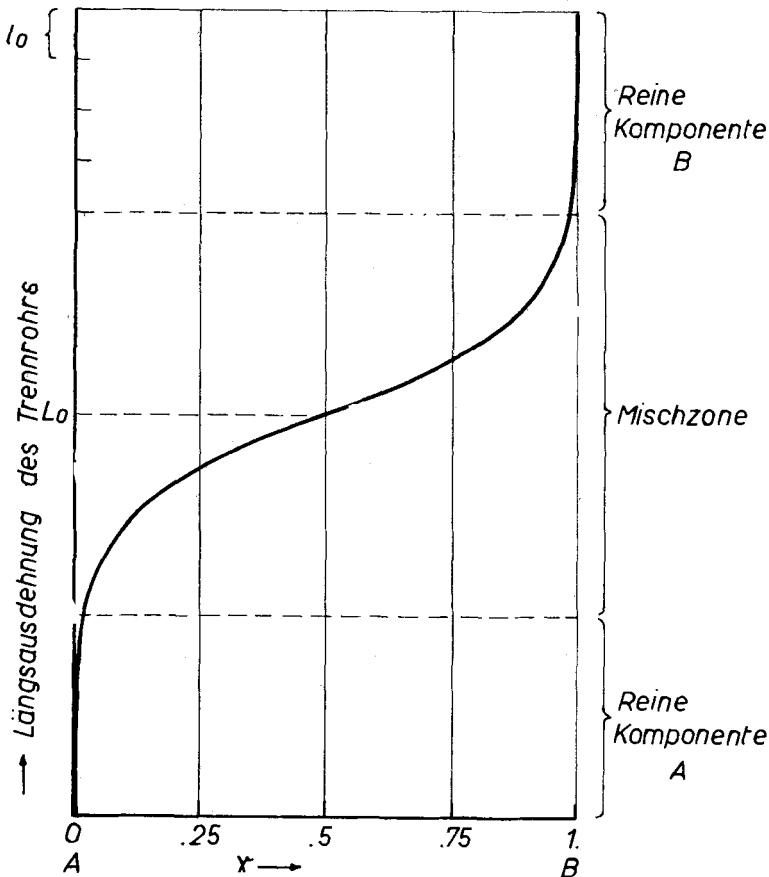


Fig. 1.

Konzentrationsverteilung eines binären Gemisches im Trennrohr; Gleichung (3).

erreichen¹⁾: Dieser besteht darin, zu dem Gemisch A, B eine oder mehrere weitere Komponenten hinzuzufügen. Diese beeinflussen den c_A/c_B -Verlauf zwar nur unwesentlich, verdrängen aber bei geeigneter Wahl und Konzentration A und B in der Mischzone praktisch vollständig. Dazu müssen sich die Hilfsstoffe als ternäre Komponente räumlich zwischen A und B hineinschieben. Man sollte dann Gemische entnehmen können, die nur noch aus je einer der beiden Komponenten mit dem Träger bestehen. Dieser wird anschliessend

¹⁾ *K. Clusius*, *Helv. phys. acta* **22**, 473 (1949).

durch ein anderes, einfaches Trennverfahren wieder entfernt, wobei A und B rein und quantitativ anfallen.

An dieser Betrachtung ändert sich nichts, wenn sowohl A wie B zusammengesetzt sind. Somit sollten auf diese Weise polynäre Gemische in einfachere aufspalten, die hierauf weiter zerlegt werden.

Das skizzierte Vorgehen ist nicht auf Haarnadel-Gegenströmer beschränkt, sondern auf jeden Gegenstrom-Apparat, kurz auf lineare Trennapparate anwendbar¹⁾. Einige spezielle Anwendungen des hier allgemein formulierten Gedankens liegen schon seit einiger Zeit vor: So z. B. bei der Gegenstromdiffusion²⁾, Chromatographie³⁾ u. a. m., während azeotrope Destillation und Fällung von Niederschlägen mit Trägerstoffen damit nur entfernte Ähnlichkeit haben.

Wir wandten die Methode auf die Thermodiffusionskolonne an.

Polynäre Gemische im Trennrohr.

Zur erfolgreichen Durchführung des vorgeschlagenen Weges muss man sich zunächst über das Verhalten polynärer Mischungen im Trennrohr Rechenschaft geben. Die Theorie ist bisher nur für binäre Gemische durchgeführt worden und liefert auch da lediglich für den Fall kleiner Massenunterschiede sehr ähnlicher Komponenten, also bei Isotopen, brauchbare Näherungen⁴⁾. Für polynäre Mischungen ist schon der Thermodiffusionsfaktor selbst nur für isotope Systeme explizit fassbar⁵⁾. Wir werden uns daher im folgenden an eine elementare phänomenologische Beschreibung halten. Einzelne Parameter können dann für isotope Gemische der Theorie entnommen werden.

In dieser Arbeit betrachten wir den stationären Endzustand der Trennung. Zunächst werden Systeme besprochen, bei denen die Wirkung der Kolonne an jedem Ort gleich und unabhängig von der Zusammensetzung des Trenngutes ist. Eine Präzisierung dieser Voraussetzung, die bei Isotopen gut erfüllt ist, erfolgt auf S. 955. Die Verallgemeinerung auf sich anders verhaltende Systeme wird am Schluss skizziert.

1. Binäres Gemisch: Die Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses durch Thermodiffusion in einer gegenstromfreien Anordnung wird durch den Trennfaktor q gemessen:

$$\frac{\gamma_1}{1-\gamma_1} = \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} \cdot q \quad \gamma_1, \gamma_0 \text{ Molenbruch der einen Komponente an zwei Stellen, zwischen denen das Temperaturgefälle aufrechterhalten wird.} \quad (1)$$

¹⁾ Siehe *E. Schumacher*, Morphologie der Trennprozesse. Erscheint a. a. O.

²⁾ *H. Harmsen, G. Hertz & W. Schütze*, Z. Phys. **90**, 703 (1934).

³⁾ *A. Tiselius*, Kolloid Z. **105**, 101 (1943); *A. Tiselius & L. Hagdahl*, Acta chem. Scand. **4**, 394 (1950).

⁴⁾ Zusammenfassungen: *H. Jensen*, Z. angew. Chemie **54**, 405 (1941); *R. C. Jones & W. H. Furry*, Rev. Mod. Phys. **18**, 151 (1946).

⁵⁾ *E. J. Hellund*, Phys. Rev. **57**, 328 (1940); *R. C. Jones*, Phys. Rev. **57**, 1019 (1941).

q kann experimentell bestimmt werden und liegt bei Isotopengemischen nahe bei 1. Die dem Einzeleffekt entsprechende Trennwirkung werde in der Verstärkungskolonne¹⁾ längs der idealen Trennlänge l_1 erreicht und ist voraussetzungsgemäss vom Ort unabhängig. Der Trennfaktor zwischen zwei Stellen $z = 0$ und $z = Z$ wird dann:

$$Q = \frac{\gamma_Z}{1-\gamma_Z} \cdot \frac{1-\gamma_0}{\gamma_0} = q^{Z/l_1} = e^{Z \ln q/l_1} = e^{Z/l_0}, \quad (2)$$

wobei bedeuten:

- z Längskoordinate des linearen Apparates.
 γ Molenbruch derjenigen Komponente, die sich in positiver z-Richtung anreichert.
 $l_0 = l_1/\ln q$ charakteristische Trennlänge, die den Trennfaktor e bewirkt.

Wir verwenden im folgenden eine reduzierte Längskoordinate $l = z/l_0$, um die Beschreibung von systemabhängigen Konstanten zu befreien.

Aus (2) erhält man durch Umformung

$$\gamma = \frac{1}{2} \left[1 + \tanh \left(\frac{l-L_0}{2} \right) \right], \quad (\text{siehe Fig. 1}) \quad (3)$$

wobei $\gamma(L)_0 = 1/2$; L_0 folgt aus der Anfangszusammensetzung bei der geschlossenen Kolonne durch Berücksichtigung der Massenerhaltung aus dem Integral über die Konzentrationsverteilung:

$$\int_0^L \gamma dl = \gamma_a L \quad \begin{array}{l} L \text{ reduzierte Totallänge,} \\ \gamma_a \text{ Anfangskonzentration,} \end{array}$$

woraus folgt:

$$L_0 = \gamma_a L + \ln \frac{e^{(1-\gamma_a)L} - 1}{e^{\gamma_a L} - 1}. \quad (4)$$

Bei der offenen Kolonne wird bei $l = 0$ die Anfangszusammensetzung dauernd aufrechterhalten, so dass man erhält:

$$L_0 = \ln \frac{1-\gamma_a}{\gamma_a}. \quad (5)$$

Die bekannten Gleichungen (1) bis (3) werden zu Vergleichszwecken angeführt. Dabei muss erwähnt werden, dass die binäre Verteilungsfunktion (3) in einem linearen Apparat eine einparametrische Kurve darstellt.

¹⁾ Theorie des Multiplikationsprinzips durch Gegenstrom: vgl. *W. Kuhn*, Ch. Ing. Technik **25**, 12 (1953), wo auch die frühere Literatur zusammengestellt ist. *Kuhn* definiert den Logarithmus der in Gl. (1) definierten Grösse q als Trennfaktor δ . Es gilt also: $\ln q = \delta \simeq q - 1$.

2. Polynäres Gemisch: *Hellund*¹⁾ hat für den Thermodiffusionsstrom der *i*-ten Komponente eines polynären Isotopengemischs im Temperaturfeld folgenden Ausdruck abgeleitet:

$$\vec{j}_i = -\varrho D \left[\text{grad } \gamma_1 + \gamma_1 \sum_{k=1}^{n-1} (\alpha_{ik} \gamma_k) \text{grad } \ln T \right] \quad (6)$$

$k = 1, 2, \dots, n-1 \quad k \neq i$

j [ml⁻² t⁻¹] Strom der *i*-ten Komponente,

ϱ [ml⁻³] Dichte,

D [l² t⁻¹] Diffusionskonstante,

α_{ik} Thermodiffusionsfaktor zwischen den Komponenten *i* und *k*,

T absolute Temperatur.

Dieser in Richtung des Temperaturunterschiedes fließende Strom bewirkt den Trenneffekt der Einzelstufe. Die Verstärkungswirkung der Kolonne ist nicht abhängig von der Zahl der Komponenten, solange die Dichte als von der Zusammensetzung unabhängig angesehen werden kann. Man erhält daher nach Durchführung analoger Überlegungen wie im binären Fall²⁾ die Transportgleichung einer Anlage ohne Zapfstrom:

$$\tau_i = -\tau_0 \left[\gamma_1 \sum_{k=1}^{n-1} f_{ik} \gamma_k + l_0 \frac{\partial \gamma_1}{\partial z} \right] \quad (7)$$

τ_i [m t⁻¹] Transport der *i*-ten Komponente.

τ_0 Transportkonstante, vgl. Trennröhretheorie.

z hat die Richtung, in der sich die leichteste Komponente anreichert.

f_{ik} und l_0 folgen aus den Beziehungen:

$$\alpha_{ik} = \frac{105}{118} R_T \frac{m_i - m_k}{m_i + m_k} \quad \begin{array}{l} R_T \text{ Reduktionsfaktor auf} \\ \text{ideal starre Molekeln}^3). \\ m_i \text{ Masse des Isotops } i. \end{array} \quad (8)$$

Wir setzen nun bei Isotopen mit genügender Genauigkeit

$$\frac{m_i + m_k}{2} \simeq \bar{m} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n m_i, \quad (9)$$

so dass gilt

$$\alpha_{ik} = \frac{105}{236} R_T \frac{m_i - m_k}{\bar{m}} = \alpha_0 f_{ik} \quad \begin{array}{l} \alpha_0 \text{ Thermodiffusionsfaktor} \\ \text{für } |m_i - m_k| = 1 \end{array} \quad (10)$$

$$f_{ik} \equiv \frac{\alpha_{ik}}{\alpha_0} = 1, 2, \dots \quad \begin{array}{l} f_{ik} = -f_{ki} \quad f_{ii} = f_{kk} = 0 \\ f_{ij} + f_{jk} = f_{ij} - f_{kj} = f_{ik} \end{array} \quad (11)$$

Nach der Trennröhretheorie ist $l_{ik} \sim 1/\alpha_{ik}$ und folglich

$$l_0 \equiv l_{ik} f_{ik} \quad (12)$$

l_0 charakteristische Trennlänge für zwei sich um eine Masseneinheit unterscheidende Isotope.

Im stationären Zustand erhält man nun aus Gleichung (7) durch Nullsetzen des Transports ein System simultaner Differentialgleichungen:

$$\frac{d\gamma_1}{dl} = -\gamma_1 \sum_{k=1}^{n-1} f_{ik} \gamma_k, \quad \text{wobei } l = z/l_0. \quad (13)$$

¹⁾ *E. J. Hellund*, I. c.; *R. C. Jones*, I. c.

²⁾ Vgl. Fussnote ⁴⁾, S. 952.

³⁾ Vgl. *K. E. Grew & T. L. Ibbs*, Thermal Diffusion in Gases, Cambridge 1952.

Aus diesem kann man einen für die hier betrachteten Verhältnisse anschaulichen Ausdruck ableiten, wenn man folgende Beziehung hinschreibt:

$$\frac{d \frac{\gamma_m}{\gamma_n}}{dl} = \frac{1}{\gamma_n} \left(\frac{d\gamma_m}{dl} - \frac{\gamma_m}{\gamma_n} \frac{d\gamma_n}{dl} \right) = \frac{\gamma_m}{\gamma_n} \left[\sum_{i=1}^{n-1} f_{ni} \gamma_i - \sum_{j=1}^{n-1} f_{mj} \gamma_j \right] \quad (14)$$

Die Schemata der Koeffizienten f_{ni} und f_{mj} ergeben mit Berücksichtigung der Definitionen (10), (11) und (15):

$$\sum_{i=1}^n \gamma_i = 1, \quad (15)$$

$$\frac{d \frac{\gamma_m}{\gamma_n}}{dl} = - \frac{\gamma_m}{\gamma_n} f_{mn}. \quad (16)$$

Diese Gleichung sagt aus, dass die Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses zweier Komponenten im polynären Gemisch nur von dessen augenblicklichem Wert abhängt und von den übrigen Bestandteilen nicht mitbestimmt wird. Die Integration liefert eine Verallgemeinerung der für binäre Systeme gültigen Gleichung (2)

$$\frac{\gamma_m}{\gamma_n} = \left(\frac{\gamma_m}{\gamma_n} \right)_0 e^{-f_{mn} l} \quad (17)$$

und stellt die auf Seite 952 angekündigte Präzisierung der dortigen Voraussetzungen dar. Man könnte (17) als „Theorem der unabhängigen Trennung“ bezeichnen, das nach den vorangehenden Ableitungen für isotope Systeme gültig ist.

Zur Gewinnung eines Ausdrucks für die stationäre Konzentrationsverteilung wählen wir als Bezugskomponente dasjenige Isotop, das sich in positiver l-Richtung am stärksten anreichert, und geben ihm den Index 1. Wir definieren:

$$f_1 \equiv \begin{vmatrix} \alpha_{11} \\ \alpha_0 \end{vmatrix} \quad f_1 = 0 \quad (18)$$

$$\varepsilon_1 \equiv \frac{\gamma_1}{\gamma_1} \quad \varepsilon_1 = 1. \quad (19)$$

Aus (17) wird dann

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_{10} e^{-f_1 l} \quad \varepsilon_1(0) = \varepsilon_{10}. \quad (17a)$$

Da

$$\gamma_1 = 1 - \gamma_1 \sum_{k=1}^{n-1} \varepsilon_k = 1 - \gamma_1 \frac{\sum_{k=1}^{n-1} \varepsilon_k}{\varepsilon_1},$$

erhält man

$$\gamma_i = \frac{\varepsilon_i}{\sum_{i=1}^n \varepsilon_i} = \frac{\varepsilon_{i0} e^{-f_i l}}{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{i0} e^{-f_i l}} \quad (20)$$

¹⁾ W. Kuhn, Helv. **29**, 329 (1946), hat für die Rektifikation mehrkomponentiger Gemische eine ähnliche Gleichung für die Totaltrennung abgeleitet. Das Theorem der unabhängigen Trennung wird in Form des Raoult'schen Gesetzes eingeführt; vgl. auch W. Kuhn & P. Baertschi, Helv. **29**, 692 (1946).

Bei phänomenologischem Vorgehen hätte man (17) an den Anfang der Ableitung stellen müssen. Die f_1 wären dann experimentell zu bestimmende Koeffizienten. Die obige Darstellung gibt die Verbindung zur Theorie, wenn isotope Gemische vorliegen.

Zur Bestimmung der $n-1$ unabhängigen Konstanten ε_{10} muss man beim geschlossenen Rohr an einer Stelle das Massenspektrum kennen. Das beim binären System mögliche Vorgehen (Gleichung (4)) führt schon beim ternären auf transzendente Ausdrücke, die einer exakten Lösung unzugänglich sind. Das polynäre Gemisch stellt also ein nur annäherungsweise lösbares Mehrkörperproblem dar. Beim offenen Rohr sind die ε_{10} durch die Zusammensetzung des Vorrats gegeben.

Eine andere Möglichkeit, die Integrationskonstanten zu ermitteln, folgt aus der experimentell bestimmten Dichteverteilung längs der Kolonne. Dazu definiert man zweckmässig eine Massenfunktion μ :

$$m(l) = \sum_{i=1}^n \gamma_i m_i = \sum_{i=1}^n \gamma_i (m_i - m_1) + m_1,$$

$$|m(l) - m_1| = \sum_{i=1}^n \gamma_i |m_i - m_1| = \sum_{i=1}^n \gamma_i f_i \equiv \mu. \quad (21)$$

Aus Gleichung (20) folgt für μ :

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n f_i \varepsilon_{10} e^{-f_i l}}{\sum_{i=1}^n \varepsilon_{10} e^{-f_i l}} = \frac{d \ln \gamma_1}{dl} \quad (22)$$

und weiterhin

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dl} = \mu - f_1. \quad (23)$$

Aus (23) ergibt sich, dass die Komponente i an der Stelle ein Maximum der Konzentration durchläuft, bei der $\mu = f_i$ ist, also

$$m(l) = m_i \quad \text{für } \gamma_1 = \text{Max.}^1) \quad (24)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (22) und (23) erhält man

$$\gamma_1 = \gamma_{10} e^{\int_0^l \mu dl} \quad ; \quad \gamma_1 = \gamma_{10} e^{\int_0^l \mu dl - f_1 l} \quad (25)$$

Durch Messung ist $\mu(z)$ und demnach $\mu(l)$ bekannt. Daraus kann $\int_0^l \mu dl$ durch graphische

Integration ermittelt werden, was nach (25) zur Kenntnis des γ_1/γ_{10} -Verlaufs führt. γ_{10} folgt durch eine zweite Integration aus der bekannten Ausgangskonzentration des Isotopen-gemisches:

$$\int_0^L \gamma_1 dl = \gamma_{1a} L = \gamma_{10} \int_0^L e^{\int_0^l \mu dl - f_1 l} dl$$

¹⁾ Diesen Zusammenhang vermuteten schon *A. Zucker & W. W. Watson*, *Phys. Rev.* **30**, 966 (1950), ohne dass sie ihn begründeten.

und daher

$$\gamma_1 = \gamma_{1a} L \frac{e^{\int_0^1 \mu dl - f_1 l}}{\int_0^L e^{\int_0^l \mu dl - f_1 l} dl} \quad (26)$$

3. Quantitative Trennung von Gemischen ähnlicher Gase: Bei der quantitativen Zerlegung binärer Gemische wird man im einfachsten Fall ein Hilfs-

gas zusetzen, wodurch ein ternäres System entsteht. Wir wenden darauf die voranstehenden Beziehungen an, setzen also voraus, dass sich die einzelnen Komponenten wie isotope Gase behandeln lassen. Aus Symmetriegründen leuchtet ein, dass die Wirkung des Hilfsgases dann am günstigsten ist, wenn seine Masse genau der mittleren Masse der beiden zu trennenden Stoffe entspricht. In diesem Fall erhält man aus Gleichung (20) folgende Verteilungsfunktionen:

$$\gamma_1 = \frac{e^{1-L_0}}{2 \cosh(l-L_0) + c_m} \quad c_m = \frac{2 \Gamma_2}{1 - \Gamma_2}$$

$$\gamma_2 = \frac{c_m}{2 \cosh(l-L_0) + c_m} \quad (27)$$

Γ_2 : Maximalwert von γ_2

$$\gamma_3 = \frac{e^{-(1-L_0)}}{2 \cosh(l-L_0) + c_m} \quad \gamma_2(L_0) = \Gamma_2.$$

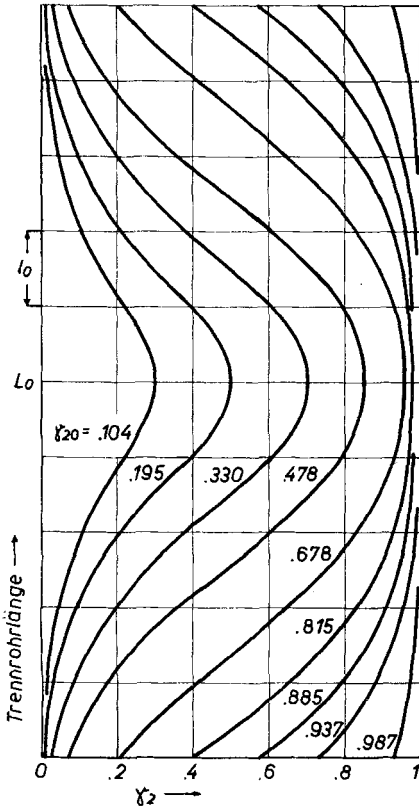


Fig. 2.

Konzentrationsverlauf der Mittelkomponente eines symmetrischen ternären Gemisches bei variabler Ausgangskonzentration. Geschlossenes Rohr. Gleichung (27)¹⁾.

Fig. 2 stellt die Funktion (27) für ein geschlossenes Rohr dar. Dabei ist der Einfachheit halber $\gamma_{10} = \gamma_{30}$ angenommen und γ_{20} variiert worden. $L = 10 l_0$. Die mittlere Komponente schiebt

sich bei zunehmender Konzentration immer stärker in das Übergangsgebiet des γ_1/γ_3 -Verlaufs ein. Man geht daher zweckmässig in der Weise

¹⁾ Zum experimentellen Nachweis des Maximums siehe Fig. 4 bei E. Schumacher & K. Clusius, Helv. 36, 966 (1953), und Fig. 3 bei K. Clusius & E. Schumacher, Helv. 36, 975 (1953).

vor, dass man zunächst eine Mischung von Trenngut zu Hilfsgas von etwa 1:1 ansetzt und dann von beiden Enden her kleine Mengen binärer Gemische sukzessive entnimmt, unter dauerndem Nachfüllen des Hilfsgases in die Mitte. Dabei wird die Kurvenschar der Fig. 2 durchlaufen, und man erhält schliesslich beide Komponenten rein und quantitativ. Ist die Anlage bedeutend grösser als hier angenommen — in der folgenden Arbeit verwenden wir ein Rohr mit $L = 22,5 l_0$ —, so genügt bei einer Anfangskonzentration des Hilfsgases von etwa 70% eine einmalige Einstellung des Trennverlaufs. In der Mitte entsteht dann eine längere, an Trenngut praktisch völlig freie Zone, wodurch die quantitative Reindarstellung durch Schliessen eines Hahnes möglich wird. Aus den Beziehungen (27) folgt ferner, dass von $F_2 \geq 0,99$ an die ternäre Verteilungskurve mit genügender Genauigkeit durch zwei binäre Kurven beschrieben werden kann, für die die bekannten Gleichungen gelten.

Die voranstehenden Überlegungen sind ohne Änderung auf Systeme mit mehr als drei Komponenten übertragbar. Hilfsgase werden dabei immer so behandelt, als ob nur die beiden in der Schichtung benachbarten Gase vorhanden wären. Bei mehreren Hilfsgasen treten demnach mehrere ternäre Probleme auf.

4. Trennung mittlerer Komponenten. *Argon-Isotope im offenen Rohr*: Für die Anreicherung des mittleren Isotops ^{38}A aus den drei Komponenten ^{36}A , ^{38}A , ^{40}A ergibt sich aus den Beziehungen (27) folgendes: Es stellt sich stationär eine maximale ^{38}A -Konzentration ein, die bei $L_0 = 1,42 l_0$ liegt und unabhängig von der Gesamtlänge der Anlage nach folgender Beziehung (28) den Wert $F_{38\text{A}} = 0,52\%$ besitzt, während die Anfangskonzentration $0,06_3\%$ beträgt.

$$L_0 = -\frac{1}{f_3} \ln \frac{1}{\epsilon_{30}} \frac{f_2}{f_3 - f_2} \quad (28)$$

$$F_2 = \frac{\epsilon_{20} \left(\frac{1}{\epsilon_{30}} \frac{f_2}{f_3 - f_2} \right)^{f_2/f_3}}{\frac{f_2}{f_3 - f_2} + \epsilon_{20} \left(\frac{1}{\epsilon_{30}} \frac{f_2}{f_3 - f_2} \right)^{f_2/f_3}} + 1$$

Die Einwirkung der häufigeren Randkomponenten verhindert also, dass sich ^{38}A um mehr als den Faktor 8 stationär anreichert. Dieser Umstand macht die grosse Schwierigkeit der Isolierung seltener mittlerer Isotope verständlich. Sie gelingt überhaupt nur dann, wenn man durch Zugabe eines Hilfsgases gleicher Masse die Konzentration künstlich erhöht¹⁾.

Wird die Einstellung des stationären Endzustandes durch dauernde Entnahme von ^{38}A -Konzentraten verhindert, so ergeben sich auch

¹⁾ K. Clusius & E. Schumacher, *Helv.* **36**, 969 (1953).

für das ^{38}A Abweichungen von der Endverteilung. Im Gegensatz zu den Erfahrungen mit Randkomponenten scheint dabei für mittlere eine über dem Endwert liegende Anreicherung möglich zu sein¹⁾.

Im geschlossenen Rohr und bei diskontinuierlicher Arbeitsweise geht die ^{38}A -Anreicherung natürlich bei genügender Länge zu beliebig hohen Werten, wenn man eine erhebliche Einstellzeit in Kauf nehmen kann.

*K. F. Elder & R. E. McDonald*²⁾ haben im geschlossenen Rohr Messungen der ^{21}Ne -Verteilung im System der drei Ne-Isotope ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne ausgeführt. Die erhaltenen Punkte liegen für die EndEinstellung auf der nach Gleichung (27) berechneten Kurve.

Polynäre Systeme: Aus der Tatsache, dass jede Mittelkomponente ein und nur ein Maximum der Konzentration durchläuft, folgt die Unmöglichkeit, polynäre Gemische im geschlossenen Rohr ohne weiteres kontinuierlich aufarbeiten zu können; denn es existiert nirgends eine Stelle in der Anlage, bei der sich dauernd die Anfangszusammensetzung aufrechterhält. Zugabe von Frischgas stört in jedem Fall die Konzentrationsverteilung. Dies folgt auch allgemein daraus, dass ein linearer Trennapparat nur einen Freiheitsgrad, ein n-komponentiges Gemisch aber $n-1$ Freiheitsgrade besitzt. Ein ternäres System wird man somit in einer zweidimensionalen Trennapparatur ohne Störung kontinuierlich aufarbeiten können³⁾.

5. Quasibinäre Gemische: Liegen nur zwei Isotope in mehr als zwei Molekelarten vor, etwa $^{14}\text{N}_2$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$, $^{15}\text{N}_2$, so kann man den Einzeleffekt der Trennung zurückführen auf Beziehungen, in denen nur der Isotopenbruch vorkommt⁴⁾, falls sich die Isotope statistisch auf die vorhandenen Teilchen verteilen. Ebenso ist dann die Schichtung in der Verstärkungskolonie für die Isotopen binär, während für die verschiedenen Molekeln ein polynärer, Gleichung (20) folgender Verlauf herrscht. Entsprechendes gilt für analoge Fälle mit 3 und mehr Isotopen, etwa dem Gemisch $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$, das man wie ein ternäres Isotopengemisch behandeln kann, wenn sich das statistische Gleichgewicht am Heizdraht des Trennrohrs einstellt⁵⁾.

6. Abweichungen vom Theorem der unabhängigen Trennung. Beim Übergang zu nichtisotopen Systemen ist zu berücksichtigen, dass die Trennwirkung einer Kolonne im allgemeinen von Ort zu Ort verschieden ist. Es bleiben deshalb nur noch die differentiellen Ansätze der in Abschnitt 3 beschriebenen Verteilungen gültig. Dabei ist zu bemerken, dass auch in einem unendlich kurzen Rohrstück senkrecht zur Verstärkungsrichtung die dem Einzeleffekt entsprechende endliche Konzentrationsdifferenz besteht. Differentielle Ausdrücke sind daher nur sinnvoll, wenn sie sich auf die über den Rohrquerschnitt gemittelte Konzentration beziehen.

¹⁾ Unveröffentlichte Versuche ergaben bei dauernder Entnahme von ca. 50%igem ^{38}A eine ^{38}A -Konzentration von 1,5% im Maximum. Eine ähnliche Feststellung machte *S. B. Welles*, *Phys. Rev.* **59**, 679, 920 (1941), bei der Anreicherung von ^{17}O .

²⁾ *K. F. Elder & R. E. McDonald*, *Phys. Rev.* **85**, 500 (1952).

³⁾ Vgl. Fussnote ¹⁾, S. 952.

⁴⁾ *K. Clusius*, *Helv.* **33**, 2134 (1951); *L. Waldmann*, *Z. Naturforschg.* **5a**, 399 (1950).

⁵⁾ Vgl. dazu *K. Clusius & G. Dickel*, *Z. Phys. Ch.* **193**, 274 (1944); *W. Weitsch*, Dissertation München (1951).

Binärer Fall: Gleichung (3) ergibt:

$$\frac{d\varepsilon}{dz} = \frac{\varepsilon}{l_0} \quad (3a)$$

$l_0(z)$ oder $l_0(\varepsilon)$ muss experimentell ermittelt werden, worauf die graphische Integration von (3a) gelingt. Im l -Koordinatensystem bleibt (3) weiterhin gültig, während im z -System eine Verzerrung der symmetrischen Kurve eintritt. Die experimentelle l_0 -Bestimmung kann vereinfacht werden, wenn man Gleichung (1) modifiziert, etwa durch folgenden Ansatz:

$$\frac{\gamma_1}{1-\gamma_1} = a \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0} + b. \quad (1a)$$

Polymärer Fall: Gleichung (16) in der Form

$$\frac{d\varepsilon_1}{dz} = -\varepsilon_1 g_1 \quad (16a)$$

bleibt gültig. Zur Integration geht man in derselben Weise vor wie im binären Fall.

Die Beurteilung nichtstationärer Zustände in polynären Systemen ist verwickelt. Besonders bei mittleren Komponenten können von der stationären Konzentrationsverteilung stark abweichende Kurven durchlaufen werden. Einen Einblick in diese Verhältnisse ergibt die Aufnahme der $m(z)$ -Kurve, etwa im System der 9 Xenon-Isotope, die im Laufe der Einstellung des Trennverlaufs mehr als ein Extremum aufweist²⁾. Die rechnerische Behandlung mehrkomponentiger Systeme in nichtstationären Zuständen kann unter gewissen Voraussetzungen durchgeführt werden, worauf später zurückzukommen ist.

Herrn Prof. K. Clusius danke ich herzlich für sein Interesse an dieser Arbeit, für viele Anregungen und stetige Förderung.

Zusammenfassung.

1. Die Beurteilung des Verhaltens polynärer Mischungen im Trennrohr führt zur Diskussion des Vorschlags einer einfachen Methode, binäre und polynäre Gemische quantitativ zu zerlegen. Diese besteht darin, Hilfsgase mit bestimmten Eigenschaften zusätzlich zu verwenden.

2. Zur Festlegung der Bedingungen, unter denen die Methode durchgeführt werden muss, werden die Eigenschaften polynärer Isotopgemische im Trennrohr untersucht.

3. Es werden Ausdrücke abgeleitet für die stationäre Konzentrationsverteilung längs des Trennapparates. Mittlere Komponenten durchlaufen ein Maximum der Konzentration, das an derjenigen Stelle liegt, an der die mittlere Masse des Trenngutes gleich der Masse der betrachteten Komponente ist.

¹⁾ Vgl. A. M. Clark, Trans. Faraday Soc. **41**, 718 (1945), der diese Beziehung bei nichtidealen Systemen in der Rektifikation binärer Gemische verwendet.

²⁾ K. Clusius. Unveröffentlichte Untersuchungen bei der Trennung der Xe-Isotope.

4. Die Verteilung eines ternären Isotopengemischs wird genauer diskutiert und daran das Vorgehen zur quantitativen Trennung binärer Systeme erläutert.

5. Es werden Richtlinien für die Isolierung des ^{38}A -Isotops gegeben und allgemeine Bemerkungen über die Gewinnung seltener mittlerer Isotope bei kontinuierlicher Arbeitsweise mitgeteilt.

6. Die Behandlung nichtisotoper Gemische wird skizziert.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität.

123. Das Trennrohr.

XI. Quantitative Trennung polynärer Gemische durch Hilfsgase (Trennung von Krypton und Xenon mit Siliciumtetrafluorid)¹⁾

von Ernst Schumacher und Klaus Clusius.

(13. V. 53.)

In der vorangehenden Arbeit wurde dargelegt, unter welchen Bedingungen ein binäres Gasmisch im Trennrohr quantitativ durch Einschieben eines Hilfsgases in seine Komponenten getrennt werden kann. Zur Prüfung der aufgestellten Beziehungen haben wir uns eingehender mit der Zerlegung von Krypton-Xenon-Gemischen befasst. Dieses System weist so grosse Massenunterschiede auf, dass man schon in einer kleinen Apparatur in wenigen Tagen praktisch vollständige Trennungen erhält. Aus dem gleichen Grunde braucht man bei der Zusatzkomponente nur ihre Masse richtig zu wählen, ohne die Wirkungsquerschnitte berücksichtigen zu müssen. Benutzt man den massenspektroskopischen Atomgewichtswert 83,80 für Krypton und 131,30 für Xenon²⁾, so ist die mittlere Masse 107,5. Es kommen vor allem folgende Verbindungen als Hilfsgase in Frage:

	COCl_2	POF_3	SiF_4	CClF_3	CF_2Cl_2
Molgewicht	98,9	104,0	104,1	104,5	120,9

Unter diesen empfiehlt sich Siliciumtetrafluorid durch eine Reihe von Vorzügen. Es ist thermisch bis 1400°C stabil, leicht darzustellen und durch Kalilauge quantitativ wieder entfernbar. Diesen Vorteilen gegenüber konnten seine korrosiven Eigenschaften in Kauf genommen werden.

¹⁾ Das Trennrohr. X. Zur Theorie der quantitativen Trennung von Gasmischen. *Helv.* **36**, 949 (1953).

²⁾ Nach *A. O. Nier*, *Phys. Rev.* **79**, 450 (1950); siehe auch *M. Lounsbury, S. Epstein & H. G. Thode*, *Phys. Rev.* **72**, 517 (1947). Letztere Autoren finden 83,81 für Kr und 131,28 für X.