

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.

Es ist ferner stets damit zu rechnen, dass die schweren Edelgase durch Luft und Argon verunreinigt sind. Um diese abzuscheiden (Massen 28, 32, 40), eignet sich Kohlendioxyd (Masse 44) als Hilfsgas sehr gut; es kann ebenfalls durch Kalilauge wieder entfernt werden.

Die Trennanlage.

Eine Trennanlage für Kr/X-Mischungen lässt sich nur roh berechnen, da die Theorie nur für Isotope oder *Maxwell'sche* Gase ($R_T \ll 1$) durchgeführt ist. Doch erhält man mit diesen Formeln einen brauchbaren Anhalt für die Dimensionen der Apparatur. Man findet wenigstens eine durchschnittliche charakteristische Trennlänge, wobei nicht übersehen werden darf, dass diese im Gegensatz zum Fall der Isotope noch eine Funktion des Mischungsverhältnisses ist. Als quantitative Unterlage ist der zur Umrechnung des realen auf die ideal starren Atome verwendete Reduktionsfaktor R_T wichtig. Bei Kr/X-Gemischen fanden ihn *IBBS, ATKINS & BASTICK*¹⁾ durch direkte Messung zwischen 15 und 100°C zu 0,08, während sich nach *TRAUTZ & HEBERLING*²⁾ aus dem Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit bei 180°C ungefähr 0,16 ergibt. Wir rechnen mit letzterem Wert, obwohl er erfahrungsgemäss in dem von uns benutzten Temperaturgebiet immer noch zu klein sein dürfte. Nach der Trenntheorie³⁾ ist ein Rohrdurchmesser von etwa 7 mm am zweckmässigsten, und dementsprechend wurden unsere Rohre mit einem Radius von $R_r = 0,34$ cm gebaut. Mit diesem Wert und den folgenden Daten lässt sich der optimale Gasdruck berechnen: $T = 450^\circ\text{K}$ (70% des arithmetischen Mittels von heisser und kalter Wand = effektive Durchschnittstemperatur).

$\Delta T = 700^\circ\text{K}$ (Temperaturdifferenz von heisser und kalter Wand).

$R = 82,04 \text{ cm}^3 \text{ Atm Mol}^{-1}$, universelle Gaskonstante.

$r = 0,02 \text{ cm}$, Radius des auf 1000°K geheizten Platiniridiumdrahtes.

$g = 981 \text{ cm sec}^{-2}$, Erdbeschleunigung.

$f = 1,30$, Proportionalitätsfaktor für die Selbstdiffusionskonstante $D = f\eta/\rho$.

η (450°K) = $3,37 \cdot 10^{-4}$ Poise, Mittelwert für Kr/X.

α (450°K) = $0,22 \cdot 0,16 = 0,036$, Thermodiffusionsfaktor.

Man erhält dann aus der Theorie für die optimalen Arbeitsdrucke

$$\text{Krypton } p_{\text{opt}} = 0,779 \text{ Atm} = 584 \text{ mm Hg}$$

$$\text{Xenon } p_{\text{opt}} = 0,497 \text{ Atm} = 377 \text{ mm Hg}$$

Praktisch ist es am günstigsten, in der Nähe von Atmosphärendruck, etwa bei 700 mm Hg, zu arbeiten, da man dann zwar eine geringere Trennschärfe, aber grössere Transporte und kürzere Einstellzeiten erhält:

$$R_o = 0,24 \text{ cm}; l_o = 27 \text{ cm}; \tau_o = 4,4 \cdot 10^{-5} \text{ g sec}^{-1}.$$

Wegen irreversibler Vermischungsströme wird l_o um 20% grösser, etwa 32 cm sein. Unsere Trennanlage aus 3 Einheiten von je 285 cm weist wegen der Zentrierdreiecke für den Heizdraht eine wirksame Trennlänge von $3 \cdot 240 = 720$ cm auf. Sie besitzt demnach im stationären Zustand einen totalen Trennfaktor $F = \exp(720/32) = 10^9$, was für den vorliegenden Zweck mehr als genügend ist. In ähnlicher Weise kann man für Kr/SiF₄-Gemische l_o zu 50 cm und für SiF₄/X-Gemische l_o zu 70 cm abschätzen. Die Einstellzeit einer solchen Anlage ergibt sich zu einigen Tagen.

Einen schematischen Überblick der aus Pyrexglas vakuumdicht verblasenen Apparatur gibt Fig. 1. Die drei Trennröhre $T_{1,2,3}$ sind wie bei *Clusius* ausgerüstet und durch Konvektionskreise in Serie geschaltet⁴⁾. Bei den grossen zu erwartenden Dichteunterschieden wurden die Konvektionsleitungen K kräftig geheizt (insgesamt 250 Watt) und

¹⁾ *T. L. IBBS, B. E. ATKINS & R. E. BASTICK*, Proc. Roy. Soc. A. **172**, 142 (1939).

²⁾ *M. TRAUTZ & R. HEBERLING*, Ann. Physik **20**, 118 (1934).

³⁾ *H. JENSEN*, Z. angew. Ch. **54**, 405 (1941).

⁴⁾ *K. CLUSIUS*, Helv. **33**, 2134 (1950).

mit einem Durchsatz des Gases von $\dot{v} = 0,5 \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$ gearbeitet. Am leichten und am schweren Ende können über Rangierleitungen und mit Aktivkohle gefüllte Pipetten die Edelgase quantitativ umgefüllt und hin- und hergeschoben werden. Hier ist auch der Analytenteil mit den Gaspipetten P_1 und P_s vorgesehen.

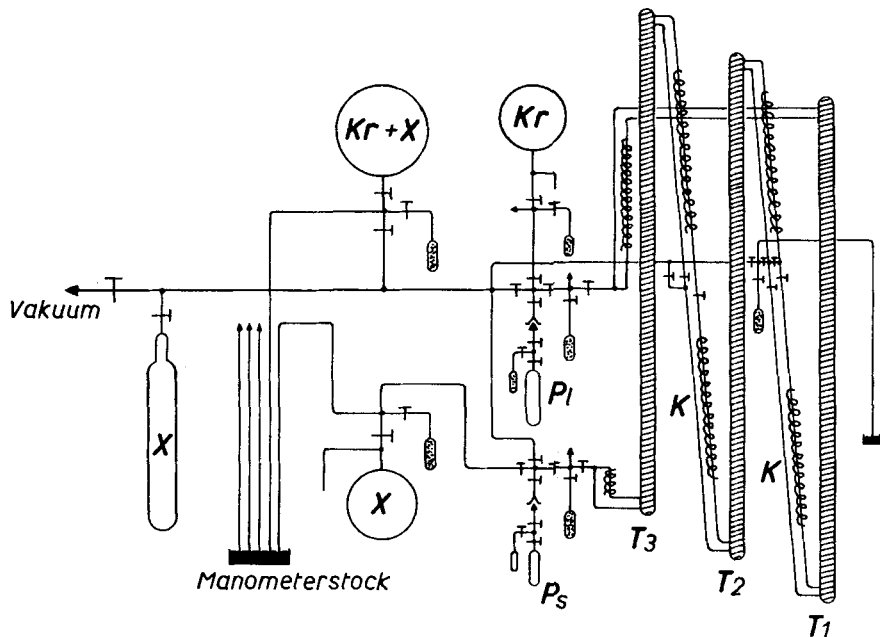


Fig. 1.

Anordnung zur quantitativen Trennung von Krypton und Xenon mit Kohlendioxyd und Siliciumtetrafluorid als Hilfsgasen im Trennrohr.

Die Röhre werden mit Wechselstrom durch einen Variac-Netztransformator geheizt. Der Energiebedarf jedes Rohres kann einzeln gemessen und durch parallel zu schaltende Belastungswiderstände geregelt werden. Die Leistungsaufnahme der Trennröhre allein liegt je nach der Wärmeleitung des Füllgases bei 300 bis 600 Watt.

Gase und Analysen.

Es stand uns 1 l „spektralreines“ Xenon zur Verfügung, das wir der Freundlichkeit von Herrn *Dumont*, Genf, verdanken. Ferner hatte uns Herr Prof. *E. Meyer*, Zürich, 2 l eines Gemisches von 93% Kr und 7% X überlassen, wofür wir auch hier herzlich danken. Aus ihm trennten wir in der Anlage zunächst Krypton vom Atomgewicht 83,95 ab, das also 99,7%ig war. Kohlendioxyd wurde durch Zersetzung von Natriumhydrogencarbonat im Hochvakuum und Trocknen des entwickelten Gases bei -78°C gewonnen.

Auf die Darstellung des Siliciumtetrafluorids wurde viel Mühe verwendet; doch können wir nicht auf alle Einzelheiten eingehen. Das Rohgas wurde durch Erhitzen von Bariumhexafluorosilikat entwickelt, durch ein auf dunkler Rotglut befindliches, mit Glaswolle gefülltes Rohr und eine mit Trockeneis auf -78° gekühlte Falle geleitet. Darauf wurde es in einer gläsernen Druckkolonne bei -78° unter einem Druck von etwa 4 Atm mit einem Rücklaufverhältnis von 5–15 rektifiziert. Die reinsten Fraktionen hatten einen Tripelpunktsdruck von $1671 \pm 3 \text{ mm Hg}$, während in der Literatur 1318 mm angegeben sind¹⁾. Der Tripelpunktsdruck eines aus H_2SO_4 , SiO_2 und carbonatfreiem CaF_2 entwickel-

¹⁾ *W. J. Patnode & H. Papish, J. Phys. Chem.* **34**, 1494 (1930).

ten und zweimal umsublimierten Rohgases war noch sehr wenig scharf, lag jedoch näher an dem erwähnten Literaturwert, nämlich bei 1380 mm Hg; dieses Gas war bestimmt noch nicht rein. Das reale Molgewicht unseres Gases wurde in einem leichten Kölbchen nach *Regnault* zu $105,3 \pm 0,5$ ermittelt, während der beste Wert von *Germain & Booth*¹⁾ 104,5, der theoretische 104,1 beträgt. Diese Diskrepanzen sind noch nicht aufgeklärt, doch spielt die Unsicherheit der Reinheit für unser Trennproblem keine Rolle, wie ausdrücklich betont sei.

Die Gasanalysen reiner Edelgasmischungen wurden mit der Schwebewaage des Instituts vorgenommen. Die Proben mussten dazu von den letzten Siliciumfluoridspuren durch starke, entgaste Kalilauge (kein festes KOH, das nur oberflächlich abreagiert, worauf die Reaktion zum Stillstand kommt!) in Spezialpipetten befreit und bei -78° getrocknet werden. Luft/CO₂-Gemische analysierten wir tensiometrisch bei konstantem Volumen durch Ausfrieren des CO₂ mit flüssigem Stickstoff, Wegpumpen des Gasrestes und anschliessende Druckmessung des verdampften Kondensats. Kr/CO₂-Gemische wurden mit befeuchteten KOH-Plätzchen von CO₂ befreit und ebenfalls tensiometrisch analysiert.

Das Fortschreiten der Trennung konnte übrigens qualitativ am einfachsten aus der Temperatur der Heizdrähte festgestellt werden. Wenn durch alle Drähte der gleiche Strom geeigneter Stärke floss, so blieb die mit Luft gefüllte Zone dunkel, die CO₂-Zone war auf Rotglut, die Kr-Zone glühte noch stärker und die X-Zone war auf heller Gelbglut, entsprechend den Wärmeleitfähigkeiten:

| | | | | | | |
|----------------------------|------|-----------------|------|------------------|------|--|
| | Luft | CO ₂ | Kr | SiF ₄ | X | Si ₂ F ₆ O ²⁾ |
| $\lambda \cdot 10^5$ (0°C) | 5,81 | 3,43 | 2,12 | unbe- | 1,24 | unbekannt |
| cal/cm · sec · grad | | | | kannt | | |

An der Wanderung und der Schärfe des Übergangs der Glühzonen liess sich bei einiger Übung der Verlauf und schliesslich das Ende der Trennung bequem erkennen.

Versuchsergebnisse.

1. System Luft/CO₂. Die charakteristische Trennlänge l_0 lässt sich zu etwa 15 cm abschätzen. Die Drahttemperatur belief sich auf 1000° K. Der zeitliche Verlauf der Trennung geht aus Tabelle 1 hervor.

Tabelle 1.

Zeitliche Änderung des Molenbruchs an CO₂ längs der Trennanlage eines Luft/CO₂-Gemisches.
Anfangskonzentration: $\gamma_{\text{CO}_2} = 0,482$.

| Messstelle | Zeit: 26 h | 50 h | 79 h | 97 h |
|--|------------|-------|-------|-------|
| Leichtes Ende von T ₁ . | 0,006 | 0 | 0 | 0 |
| Zwischen T ₁ und T ₂ . . | 0,531 | 0,028 | 0,002 | 0 |
| Zwischen T ₂ und T ₃ . . | 0,460 | 0,987 | 0,988 | 0,972 |
| Schweres Ende von T ₃ . | 0,997 | 1 | 1 | 1 |

Nach 79 Std. ändert sich die Gleichgewichtsverteilung offenbar nicht mehr; enperimentell ergibt sich dann (nicht sehr genau) ein l_0 -Wert von 20 cm. Durch eine 2 m lange CO₂-Säule lässt sich danach die Luftkonzentration bei einer Einstellzeit von 3 Tagen sicher unter

¹⁾ *H. S. Germain & H. S. Booth*, *J. Phys. Chem.* **21**, 81 (1917).

²⁾ Siehe später auf S. 967.

$10^{-3}\%$ herunterdrücken. Die leichte Abnahme der CO_2 -Konzentration zwischen T_2 und T_3 nach 97 Std. ist reell und der langsamen Anreicherung von Argon aus der Luft zuzuschreiben, wie auch eine quantitative Abschätzung zeigt.

2. System Luft/ CO_2 /Kr. Die Anfangskonzentrationen betragen

$$\gamma_{\text{Luft}} = 0,311; \gamma_{\text{CO}_2} = 0,337; \gamma_{\text{Kr}} = 0,352.$$

Das Kohlendioxyd wurde von der leichten Seite her auf die Kryptonluftmischung aufgefüllt. Die mit der Trennung verbundene Umschichtung der Gase liess sich an der Verschiebung der Glüh- und Dunkelzonen sehr gut verfolgen. Nach 48 Std. war am leichten Ende die CO_2 -Konzentration auf $\gamma_{\text{CO}_2} = 0,018$ gesunken. Es wurde die Hälfte der angesammelten Luft entnommen und eine entsprechende Menge CO_2 neu zugefügt. Nach 96 Std. war am leichten Ende die CO_2 -Konzentration abermals sehr niedrig geworden, $\gamma_{\text{CO}_2} = 0,0045$, während sie bei $l = 96$ cm $\gamma_{\text{CO}_2} = 0,78$ betrug. Daraus berechnet sich $l_0 = 15 \pm 2$ cm, so dass die Endverteilung praktisch erreicht ist. Die Luft wurde am leichten Ende abermals entnommen und dafür CO_2 nachgefüllt. Nach 160 Std. wurden am schweren Ende 2 Proben hintereinander abgezogen, vom CO_2 befreit und gewogen:

| | Probe 1 | Probe 2 | Krypton eingefüllt | Kr theoretisch |
|--------------|------------------|------------------|----------------------|----------------|
| Atomgewicht: | $84,10 \pm 0,05$ | $83,87 \pm 0,05$ | 83,95 (siehe S. 963) | 83,80 |

Da das eingefüllte Krypton noch $0,3\%$ X enthielt, musste dieses schwerere Edelgas in der Probe 1 (neben einer geringfügigen Anreicherung der schwereren Kr-Isotope) konzentriert und damit das Atomgewicht gegenüber der Probe 2 und dem theoretischen Wert etwas erhöht sein. Die Trennung Kr/Luft ist jedenfalls auf diesem Wege vollständig durchführbar.

3. Vom System Kr/ SiF_4 /X wurde ein Ausgangsgemisch

$$\gamma_{\text{Kr}} = 0,19; \gamma_{\text{SiF}_4} = 0,68; \gamma_{\text{X}} = 0,13$$

benutzt. Schon nach 20 Std. zeigte sich an jedem Ende der Anlage eine starke, recht scharf abgegrenzte Glühzone der beiden Edelgase. Entsprechend dem anfänglichen Mischungsverhältnis war T_1 etwas mehr, T_3 etwas weniger als bis zur Hälfte gefüllt. Nach einer Einstellzeit von 127 Std. wurde längs T_3 der Konzentrationsverlauf X/ SiF_4 durch sukzessive Probenahmen und Analysen bestimmt. Die Werte sind in Fig. 2 als Kurve 1 eingetragen. Es stellte sich dabei überraschenderweise heraus, dass die Anreicherung des Xenons zu einem Gleichgewichtswert von $\gamma_{\text{X}} = 0,43$ führte. Auf diese Tatsache, die mit der Bildung einer schweren Siliciumfluorverbindung zusammenhängt, wird im Abschnitt 5 näher eingegangen. Für das von allen Siliciumfluorverbindungen befreite Gas ergab sich folgendes Atomgewicht:

Xenon At.-G. gefunden
 $131,24 \pm 0,10$

Xenon At.-G. (massenspektr.)
131,30

Da die Probe innerhalb der Fehlergrenzen mit dem massenspektrometrischen Wert übereinstimmt, ist sie recht rein und die Abtrennung des Kryptons ausserordentlich scharf.

4. System: Luft/ CO_2 / Kr / SiF_4 / X . Dieses 5-Komponentensystem wurde zur Prüfung der Zerlegungsmöglichkeit eines komplizierteren Gemisches gewählt. Da im vorhergehenden Versuch am schweren Ende ein Gas aufgetreten war, das noch schwerer als Xenon sein musste, wollten wir diese höhermolekulare Siliciumverbindung entfernen, falls sie schon im SiF_4 enthalten war. Daher wurde dieses vor der Trennung 24 Std. in der Trennanlage behandelt und dann $\frac{1}{3}$ des Inhalts vom schweren Ende her entnommen und verworfen. Die Ausgangskonzentrationen des Trenngutes waren:

$$\gamma_{\text{Luft}} = 0,005; \gamma_{\text{CO}_2} = 0,262; \gamma_{\text{Kr}} = 0,120; \gamma_{\text{SiF}_4} = 0,525; \gamma_{\text{X}} = 0,088.$$

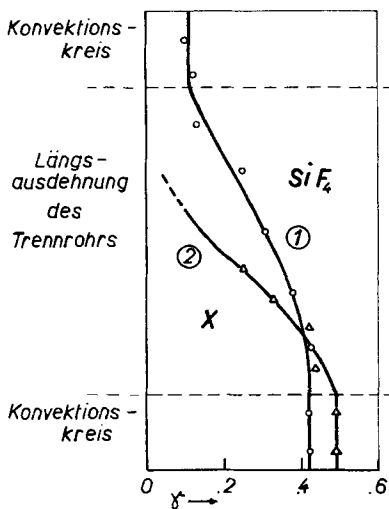


Fig. 2

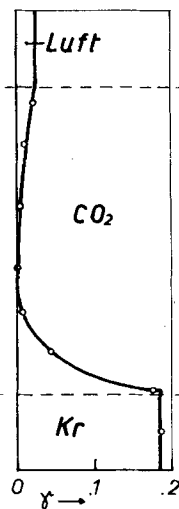


Fig. 3

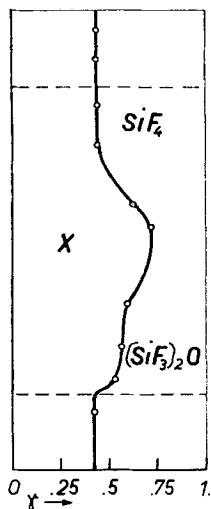


Fig. 4

Fig. 2: Verteilung des Xenons am schweren Ende längs des Trennröhrs T_3 . Kurve 1 gilt für Versuch 3, Kurve 2 für Versuch 4.

Fig. 3: Schichtung von Luft, Kohlendioxyd und Krypton bei Versuch 4 in Rohr T_1 am leichten Ende.

Fig. 4: Konzentrationsverteilung des Xenons am schweren Ende von T_3 im System $\text{SiF}_4/\text{X}/(\text{SiF}_3)_2\text{O}$. Das Maximum ist charakteristisch für ternäre Gemische.

Der Versuch wurde nach 10 Tagen abgebrochen und die Konzentrationsverteilung im Rohr T_3 vom schweren Ende her, im Rohr T_1 vom leichten Ende her gemessen. Sie ist auf Fig. 2 als Kurve 2 und auf Fig. 3 dargestellt. Man beachte, dass die Xenonkonzentration wieder nur bis $\gamma_{\text{X}} = 0,48$ angestiegen war. Es musste somit abermals ein schwereres Gas anwesend sein, das offenbar erst während des

Trennvorgangs entstanden war. Die Abscheidung der geringen Luftmenge durch Kohlendioxyd auf der rechten Seite erfolgte quantitativ, so dass bereits zwischen den Rohren T_1 und T_2 ein luftfreies Kr/CO_2 -Gemisch vorlag. Im Rohr T_2 selbst betrug γ_{Kr} im Mittel 0,09; der Gasrest in T_2 bestand nach dem leichten Ende hin nur aus CO_2 , nach dem schweren hin nur aus SiF_4 . Die Atomgewichte der mit KOH behandelten Edelgase waren folgende:

| | leichtes Ende | schweres Ende |
|--|------------------|-------------------|
| Atomgewicht gefunden (Gaswaage) | $84,49 \pm 0,05$ | $131,10 \pm 0,10$ |
| Atomgewicht gefunden (Massenspektrom.) | $84,46 \pm 0,05$ | — |
| Atomgewicht theoretisch | 83,80 für Kr | 131,30 für X |

Während das X-Atomgewicht gut stimmt, liegt das des Kr etwas zu hoch. Dies ist jedoch nicht durch einen Gehalt an Xenon bedingt, wie man zunächst vermuten könnte, sondern durch die Mitverwendung einer Krypton-Xenon-Fraktion bei diesem Versuch, die bei der Kryptondarstellung am schweren Ende abfiel. In dieser Kryptonprobe sind die schweren Isotope bereits merklich angereichert, wie die massenspektroskopische Prüfung des durch die Hilfsgase isolierten Kryptions zeigte. Die X-Konzentration war kleiner als $10^{-2}\%$, die Reinheit des Kryptions also sehr zufriedenstellend.

5. System X/SiF_4 . Um Näheres über die Natur des Gases zu erfahren, das schwerer als Xenon ist und während der Trennung entsteht, wurde das binäre Gemisch X/SiF_4 genauer untersucht. Stets reicherte sich zunächst das Xenon am untersten Ende von T_3 an und bildete eine am Glühen des Drahtes gut erkennbare Trennschicht. Diese verschob sich aber im Laufe einiger Tage langsam immer höher bis in die Mitte von T_3 . Fig. 4 veranschaulicht die gemessene Konzentrationsverteilung des Xenons längs T_3 in diesem Zustande. Die Kurve ist typisch für ein ternäres Gemisch und entspricht dem in der vorangehenden Arbeit¹⁾ an der Kurvenschar von Fig. 2 gezeigten Verhalten. Zugleich mit der Verschiebung der Glühzone bildete sich im unteren Abschnitt von T_3 und in den Konvektionskreisen ein weisser Beschlag, während der Druck in der Apparatur um 15% abnahm.

Die Untersuchung des Gases am schweren Ende ergab folgendes. Das meiste ist bei -78° kondensierbar und verdampft bei etwa -20° . Es liegt jedoch keine einheitliche Substanz vor, sondern ein Gemenge verschieden flüchtiger, teilweise gelatinöser Stoffe, die alle Si und F, jedoch kein Bor enthalten, das aus dem Pyrexglas hätte stammen können. Die flüchtigste Verbindung konnte abgetrennt und relativ rein in ein Gasdichtekölbchen überführt werden. Das reale Molgewicht betrug 198,7. Von einfachen, flüchtigen Siliciumfluoriden kommt somit nur Hexafluordisiloxan $F_3SiOSiF_3$ in Frage (theoret. Molgewicht 186,12), denn Si_2F_6 schmilzt erst unter erhöhtem Druck, während Si_2F_6O , wie beobachtet, bei -23° siedet²⁾. Nach *Goubeau & Grosse-Ruyken* dürfte die Verbindung

¹⁾ *E. Schumacher*, Helv. **36**, 949 (1953).

²⁾ *H. S. Booth & R. A. Osten*, Am. Soc. **67**, 1092 (1945).

durch unmittelbaren Ersatz eines O^{--} -Ions durch zwei F^- -Ionen in den etwa 200° heissen Konvektionskreisen aus Pyrexglas entstehen¹⁾. Für diese Bildungsweise, auf die uns schon Herr Prof. G. Schwarzenbach aufmerksam machte, spricht der starke fluorhaltige Beschlag in den Rohren, der besonders deutlich unter den 400° heissen Nichromheizbändern auftritt. Die übrigen thermisch gebildeten Verunreinigungen, die teilweise grosse Neigung zur Polymerisation zeigen, wurden nicht näher charakterisiert. Ihre Isolierung mit Hilfe des Trennrohrs dürfte jedoch im Bereich der Möglichkeit liegen.

Zusammenfassend können wir feststellen, dass durch die Verwendung von Hilfsgasen die quantitative Aufspaltung selbst einer kleinen Menge eines vorgegebenen Gasgemisches im Trennrohr möglich ist. Wir legen Wert auf die Feststellung, dass es sich nicht nur um einen analytischen Nachweis der einzelnen Komponenten handelt, sondern dass diese wirklich getrennt in reiner Form isoliert werden. Dies kann gelegentlich von Interesse sein, wenn andere Methoden versagen. Beispielsweise lässt sich Wasserstoff von Stickstoff quantitativ durch Kondensation des letzteren mit flüssigem Wasserstoff trennen, da Wasserstoff auch nicht spurenweise im Stickstoffgitter löslich ist. Dagegen ist es trotz der sehr verschiedenen Siedepunkte unmöglich, Helium und Neon in gleicher Weise zu behandeln, denn das ausgefrorene Neon ist stets erheblich heliumhaltig. Durch Einschleiben von Methan im Trennrohr würde die quantitative He/Ne-Trennung jedoch verhältnismässig einfach durchführbar sein.

Grössere Bedeutung gewinnt das Verfahren bei Isotopentrennungen, wie am Beispiel der seltenen Argon-Isotope ^{36}A und ^{38}A in der folgenden Arbeit gezeigt wird.

Der Eidgenössischen Stiftung zur Förderung schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung danken wir vielmals für die Bereitstellung der Mittel für das Massenspektrometer.

Zusammenfassung.

1. In einer aus 3 Einheiten von je 285 cm Länge bestehenden Trennrohranlage wird die Trennung polynärer Gemische an den Beispielen Luft/ CO_2 /Kr; Kr/ SiF_4 /X und Luft/ CO_2 /Kr/ SiF_4 /X untersucht. Die Edelgase lassen sich dank der Hilfsgase CO_2 und SiF_4 quantitativ im Zustand hoher Reinheit gewinnen.

2. Die für ein ternäres Gemisch theoretisch zu erwartende Konzentrationsverteilung im Trennrohr wird am System $SiF_4/X/(SiF_3)_2O$ aufgefunden. Das Hexafluordisiloxan entsteht dabei in der Anlage durch Einwirkung von SiF_4 auf heisses Glas.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

¹⁾ J. Goubeau & H. Grosse-Ruyken, Z. Anorg. Ch. **264**, 230 (1951).