

124. Das Trennrohr.

XII. Reindarstellung des leichten Argonisotops ^{36}A und Anreicherung des Argonisotops ^{38}A auf 90% durch Hilfsgase¹⁾

von Klaus Clusius und Ernst Schumacher.

(13. V. 53.)

Die Isolierung von ^{36}A hat neuerdings ein gewisses Interesse gewonnen, da seine Mischungen mit ^{40}A zur Eichung von Massenspektrometern für Präzisionsanalysen wertvoll sind²⁾. Weiter haben in thermodynamischer Hinsicht die Dampfdrucke der reinen Isotope ^{36}A und ^{40}A Interesse, eventuell auch noch andere Eigenschaften wie die Atomwärme des festen Argons, seine Schmelzwärme, und dgl. Dazu sind allerdings grössere Mengen von ^{36}A erwünscht. Mit kleineren Mengen ^{36}A und ^{38}A , wie wir sie in der vorliegenden Arbeit gewonnen haben, lassen sich jedoch durch Hyperfeinstrukturmessungen schon gewisse Kerneigenschaften, wie das magnetische Kernmoment, ermitteln.

Natürliches Argon hat nach *Nier*²⁾ folgende Zusammensetzung:

Häufigkeit:	0,337% ^{36}A ;	0,063% ^{38}A ;	99,600% ^{40}A
Chemisches Atomgewicht ³⁾ :	35,968	37,964	39,964

Während die Anreicherung von ^{36}A schon öfter mit gutem Erfolg versucht wurde, gelang eine erhebliche Anreicherung von ^{38}A erst in jüngster Zeit (s. Tab. 1). Aber auch die Gewinnung eines ^{36}A

Tabelle 1.

Versuche zur Isolierung der Isotope ^{36}A und ^{38}A .

Autoren	Verfahren	% ^{36}A	% ^{38}A	% ^{40}A	Jahr
Natürliche Häufigkeit ²⁾ .	—	0,337	0,063	99,600	—
<i>Barwich & Schütze</i> ⁴⁾ . . .	Hertz-Pumpe	8,6	0,5	90,9	1936
<i>Kopfermann & Krüger</i> ⁵⁾ .	Hertz-Pumpe	~ 50	?	~ 50	1937
<i>Buchanan</i> ⁶⁾	Trennrohr	27,9	?	~ 72	1949
<i>Nier</i> ²⁾	Trennrohr	97,2	0,69	2,1	1950
<i>Zucker & Watson</i> ⁷⁾ . . .	Trennrohr	95,9	0,75	3,3	1950
<i>Clusius & Schumacher</i> . .	Trennrohr	{ 99,4	{ 0,5	{ < 0,1	} 1950/52
(diese Arbeit)		{ 1,7	{ 89,5	{ 8,8	

¹⁾ Das Trennrohr. XI. Quantitative Trennung polynärer Gemische durch Hilfsgase (Trennung von Krypton und Xenon mit Siliciumtetrafluorid) *Helv.* **36**, 961 (1953).

²⁾ *A. O. Nier*, *Phys. Rev.* **77**, 789 (1950).

³⁾ *J. Mattauch & A. Flammersfeld*, Isotopenbericht 1949. S. 42. Für den *Smytheschen* Faktor wurde der Wert 1,0002786 verwendet.

⁴⁾ *H. Barwich & W. Schütze*, *Naturw.* **24**, 539 (1936); *Z. Physik.* **105**, 395 (1937).

⁵⁾ *H. Kopfermann & H. Krüger*, *Z. Physik.* **105**, 389 (1937).

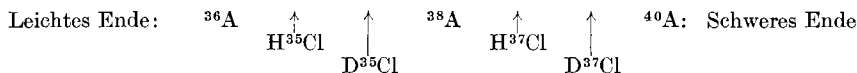
⁶⁾ *J. O. Buchanan*, *Phys. Rev.* **75**, 1332 (1949).

⁷⁾ *A. Zucker & W. W. Watson*, *Phys. Rev.* **80**, 966 (1950).

mit über 99% Reinheit ist schwieriger, als man zunächst vermuten würde.

Diese Schwierigkeit ist auf die Anwesenheit des Isotops ^{38}A zurückzuführen und tritt um so beträchtlicher hervor, zu je höheren Trennschärfen man übergeht. Dabei hängt es ganz davon ab, auf welchem Weg das ^{36}A -Konzentrat gewonnen wird. Verfügt man nicht über eine speziell für diesen Zweck gebaute Staffellohranlage, so wird man die ^{36}A -Gewinnung in wenigstens zwei Arbeitsgängen durchführen. Der erste besteht zweckmässig in der kontinuierlichen Abtrennung eines Konzentrats mit $\sim 20\%$ ^{36}A in einer offenen Anlage, der zweite in der Aufarbeitung dieses Gemisches bei geschlossener Vorrichtung. Zielt man auf möglichst hochprozentiges ^{36}A ab, so ist es nach den in einer vorangehenden Arbeit¹⁾ abgeleiteten Beziehungen am günstigsten, im ersten Arbeitsgang nicht mehr als etwa 20 bis 30%iges ^{36}A herzustellen, da dann die ^{38}A -Konzentration höchstens auf einige $1/10\%$ ansteigt und somit bei der nachträglichen Feintrennung weniger stören kann. Immerhin ist auch dann nur bei grosser Trennanlage und langer Einstellzeit eine Reindarstellung von ^{36}A möglich. Anders ist es, wenn man das mittlere Isotop ^{38}A mitgewinnen will. Im kontinuierlichen Verfahren wird dieses am besten aufkonzentriert, wenn man sich eine ^{36}A -Konzentration von 50–70% einstellen lässt. Dieses Gemisch muss dann in einer möglichst grossen Anlage aufgearbeitet und auch der stationäre Zustand möglichst weitgehend erreicht werden. Dabei sind jedoch sehr lange Einstellzeiten in Kauf zu nehmen.

Viel günstiger ist es, mit Hilfsgasen zu arbeiten. Dafür eignen sich am besten die leichten und schweren Chlorwasserstoffe, die sich nach folgendem Schema im Trennrohr zwischen die Argonisotope schieben und vom Argon durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff leicht wieder quantitativ trennen lassen:



Dabei ist angedeutet, dass H^{35}Cl sich nicht genau wie ^{36}A , und H^{37}Cl sich nicht wie ^{38}A , sondern wie schwerere Molekeln verhalten. Zwei Gründe sind dafür wirksam. Einmal übersteigt z. B. die Masse von H^{35}Cl mit 35,977 Atomgewichtseinheiten tatsächlich ein wenig die von ^{36}A mit 35,968 Einheiten, und Entsprechendes gilt für H^{37}Cl und ^{38}A (37,975 gegen 37,964). Dieser geringfügige Masseneffekt wird wesentlich verstärkt durch den Einfluss der Wirkungsquerschnitte. Chlorwasserstoff übertrifft mit einem gaskinetischen Durchmesser von 3,4 Å Argon mit 2,8 Å, wodurch es sich hinsichtlich der Thermodynamik wie eine Molekel grösserer „effektiver“ Masse verhält. Die

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

quantitative Auswirkung dieser Zusammenhänge ist allerdings noch unbekannt. *Grew* hat zwar am System A/HCl Thermodiffusionsmessungen ausgeführt und festgestellt, dass sich das Argon — es handelt sich praktisch um ^{40}A — am schweren Ende anreichert¹⁾. Doch ist der Verlauf des Thermodiffusionsverhältnisses als Funktion des Mischungsverhältnisses keine Parabel, sondern liegt bei kleinen A-Konzentrationen viel stärker unter dem theoretischen Wert als bei grossen, so dass eine ausgesprochene Asymmetrie entsteht. Die spezifische Änderung der charakteristischen Trennlänge von $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$ durch den HCl-Zusatz lässt sich unter diesen Umständen nicht quantitativ vorhersagen. Erst Versuche mit reinen Isotopen werden hier Klarheit bringen. Wir werden jedoch am Ende unserer Arbeit zeigen, dass durch den Chlorwasserstoffzusatz eine Vergrösserung der Trennlänge stattfindet. Von vornherein wird man erwarten, dass im System mit HCl eine grosse Trennschärfe gegenüber ^{40}A und eine kleine gegen ^{36}A herrscht, während das System mit DCl „ausgeglichener“ sein muss. Es empfiehlt sich daher, die grobe Trennung mit DCl, eine Feintrennung dagegen mit angereichertem D^{35}Cl , eventuell unter Zusatz von H^{35}Cl durchzuführen. Bei einer genügend grossen Apparatur sollte es zugleich möglich sein, das Isotop ^{38}A zwischen D^{35}Cl und D^{37}Cl einzufassen und trotz seiner Seltenheit stark anzureichern.

Am schweren Ende der Trennanlage kann im System $\text{D}^{37}\text{Cl}/^{40}\text{A}$ eine eigentümliche Komplikation eintreten, die wegen des prinzipiellen Interesses, das sie bietet, diskutiert werden muss. *Chapman* hat nämlich gezeigt, dass das Vorzeichen des Thermodiffusions-effekts sich je nach der Zusammensetzung der Mischung umkehren kann, wenn bei ähnlichen Massen die leichtere Molekel den grösseren Wirkungsquerschnitt hat. *Grew* (l. c.) hat diesen Effekt im System NH_3/Ne tatsächlich gefunden. Zwischen 0 bis 75% Ne reichert sich der leichtere Ammoniak entgegen der sonstigen Erfahrung auf der kalten Seite an, und erst oberhalb 75% Ne zeigt die Mischung das gewöhnliche Verhalten, indem die schwerere Neonmolekel auf die kalte Seite geht. Ein solches System verhält sich im Trennrohr ganz wie ein azeotropes Gemisch in einer Rektifikationssäule: Es kann nicht ohne weiteres in reine Komponenten zerlegt werden. Zwischen 0 und 75% Ne bekommt man reines NH_3 und ein Gemisch mit 75% Ne, zwischen 75% und 100% Ne nur dasselbe Gemisch und reines Ne. Die kräftige Abweichung von der parabolischen Kurve, welche *Grew* im System HCl/A für das Thermodiffusionsverhältnis beobachtet hat, rechtfertigt den Verdacht, dass die Umkehr des Vorzeichens zwischen Chlorwasserstoff und Argon eintritt, wenn die relative Massendifferenz genügend klein wird. Im System $\text{D}^{37}\text{Cl}/^{40}\text{A}$ sollte dies am ehesten zu erwarten sein. Andere Gemische, die vielleicht auch eine Umkehrung des Vorzeichens zeigen, sind noch $\text{NH}_3/\text{CH}_2\text{D}_2$, $\text{NH}_2\text{CD}_3/^{36}\text{A}$ und ähnliche. Durch geeignete Wahl der Druck- und Temperaturbedingungen wird man auch im Falle der Thermodiffusion solche „*Chapman*-Gemische“ im Trennrohr aufspalten können, ebenso wie dies bei der Rektifikation azeotroper Mischungen möglich ist.

Für unser gegenwärtiges Problem spielt dieser Fragenkomplex keine besondere Rolle, da er auf der schweren Seite der DCl/A-Gemische auftritt, während das Schwergewicht unserer Versuche auf der leichten Seite liegt. Hier ist jedoch eine entsprechende Komplikation nicht zu befürchten und von uns auch nicht beobachtet worden.

¹⁾ *K. E. Grew*, *Phil. Mag.* **35**, 30 (1944).

Apparatur.

Wegen der kleinen Konzentration der leichten Argonisotope ist es ratsam, einen möglichst grossen Gasvorrat mit einer Vorkonzentration einzurichten (Fig. 1, Apparatur I). Der Argonvorrat befindet sich in vier je 20 l fassenden Kolben, von denen jeder durch einen Konvektionskreis mit dem Fuss einer 1,50 m langen Trenneinheit verbunden ist. Am Kopf dieser Vorstufe T_0 sind alle Rohre zusammengefasst, und das dort erhaltene Konzentrat umspült das untere Ende der Hauptstufe, in der drei je 2,85 m lange Einheiten $T_{1,2,3}$ hintereinandergeschaltet sind. Die Vorstufe arbeitet also mit vierfachem Transport, was zur Abkürzung der Trenndauer und zur Kompensation der Abnahme der ^{36}A -Konzentration im Vorrat wichtig ist, enthält doch der gesamte Vorrat von 80 l günstigsten Falles, d. h. ohne zusätzliches Hilfsgas, nur 270 cm^3 ^{36}A . Am leichten Ende können Proben durch die Ausfrierfäse K zur Entfernung des Chlorwasserstoffs entnommen werden. Das mit Aktivkohle gefüllte U-Rohr erlaubt die quantitative Überführung der

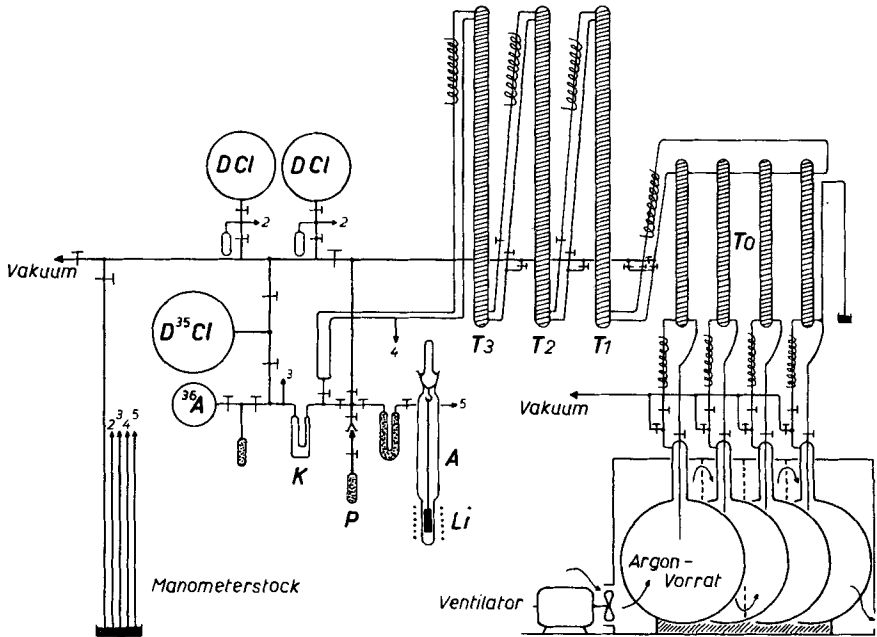


Fig. 1.

Apparatur I zur Anreicherung von ^{36}A in kontinuierlichem Betrieb mit Chlorwasserstoff als Hilfsgas.

Argonproben in das 450 cm^3 fassende Gefäss A. In diesem hängt ein mit Lithium gefülltes Stahlrohr, das durch ein Hochfrequenzfeld aufgeheizt werden kann, um alle O_2 -, N_2 - und H_2 -Spuren zu binden. Die reine Argonprobe wird schliesslich in der mit Aktivkohle gefüllten Winkelpipette P zur Schwebewaage oder zu dem Entladungsrohr für die Hyperfeinstruktur-Aufnahmen gebracht. Ferner sind Vorratskolben für H^{35}Cl , D^{35}Cl usw. angebracht. Die Anordnung erlaubt nämlich nebenbei hochprozentiges leichtes Chlor abzutrennen, das als Chlorwasserstoff teils für die Argontrennung selbst, teils für andere Zwecke willkommen ist.

Man muss beachten, dass die Vorstufe T_0 nur wirksam ist, wenn sich die Vorratskolben stets auf gleicher Temperatur befinden. Entsteht etwa zwischen zwei Kolben durch lokale Schwankungen der Zimmertemperatur eine wenn auch nur kleine Temperatur-

differenz, so wird Gas vom wärmeren Behälter durch die zugehörigen Trennröhre in den kälteren geschoben. Dadurch wird die Gleichgewichtseinstellung in diesen Trennröhren zerstört, und man überschlägt leicht, dass schon der tägliche Temperaturgang die Vorstufe illusorisch macht. Es ist jedoch unnötig, die Vorratskolben wirklich auf konstanter Temperatur zu halten, es genügt, ihnen untereinander dieselbe Temperatur aufzudrücken, worauf die beschriebene Gasbewegung unterbleibt. Dazu sind die Kolben in einen Pavatex-Kasten eingebaut, der durch einen Luftstrom dauernd ventiliert wird.

Die Heizdrähte nehmen 0,6 KW, die Konvektionskreise mit Ventilator 0,25 KW über Netztransformatoren auf. Das Kühlwasser durchströmt alle Röhre hintereinander, die dazu kaskadenartig angeordnet sind. Es tritt mit etwa 10° ein und verlässt die Anlage mit 40 bis 50° je nach der Aussentemperatur.

Für die Feintrennung wurde eine aus 12½ Trenneinheiten von 2,85 m Länge bestehende Anlage (Apparatur II) benutzt, die teilweise vorher schon zur Reindarstellung des Stickstoffisotops ¹⁵N gedient hatte¹⁾ und deren Beschreibung sich hier erübrigt. An ihren Enden wurden Ausfrieraschen und Sammelkolben, ähnlich wie am leichten Ende der Apparatur I, angebracht. Die Betriebsbedingungen entsprachen ebenfalls den für die Apparatur I gewählten.

Gase.

Argon. Da die üblichen Verunreinigungen des Argons wie Stickstoff und Sauerstoff sich am leichten Ende störend anreichern, zumal sie gegen ⁴⁰A einen grösseren Trennfaktor als ³⁶A haben, musste das aus einer Spezialherstellung stammende Gas von 99,5% Reinheit noch weiter gereinigt werden²⁾. Dazu durchströmte es mit einer Geschwindigkeit von 10 l/Std. zwei mit flüssigem Sauerstoff (–183°) gekühlte Fallen und ein Stahlrohr, in dem Lithiummetall auf 600° erhitzt wurde. Bei dieser Temperatur verdampfte bereits das Lithium merklich, so dass eine äusserst wirksame Reinigung erfolgte, wie die nur geringen Stickstoffspuren zeigten, die am leichten Ende der Trennanlage auftraten.

Chlorwasserstoff, HCl, wurde mit reiner Schwefelsäure aus Kaliumchlorid gewonnen, das von Brom- und Jodspuren nach *Hönigschmid* gereinigt war³⁾. Das Gas wurde bei –78° getrocknet und mit flüssiger Luft ausgefrozen.

Deuteriumchlorid, DCl, wurde in einem trockenen Wasserstoffstrom aus reinem Benzoylchlorid und 99,9-proz. D₂O hergestellt⁴⁾. Nach der Trocknung bei –78° wurde das Gas mit flüssiger Luft ausgefrozen. Die Reinheit beider Chloride wurde durch die Kontrolle ihrer Tripelpunktsdrucke bestätigt (103,6 mm für HCl und 91,3 mm für DCl)⁵⁾.

Analysen.

Alle Argonproben wurden nach dem Ausfrieren des Chlorwasserstoffs stets einer Reinigung mit Lithium bei 400°C unterworfen, die solange dauerte, bis keine Druckabnahme mehr stattfand. Manchmal traten in der Apparatur II merkliche Wasserstoffmengen auf, die teils von der Dissoziation des Chlorwasserstoffs an den Heizdrähten, teils von seiner Reaktion mit dem stets vorhandenen Hg-Dampf herrührten. Dieser Wasserstoff wurde in einem mit rotglühendem Kupferoxyd gefüllten Quarzrohr verbrannt und das Wasser in einer Kühlfalle mit flüssiger Luft beseitigt, bevor die Reinigung mit Lithium durchgeführt wurde.

Die Dichtebestimmung erfolgte meist in der früher beschriebenen Gaswaage⁶⁾, mit der die ³⁶A-Konzentration auf etwa ± 0,1% ermittelt werden kann. Bei kleinen Gas-mengen verwendeten wir gelegentlich eine von Herrn dipl. chem. *P. Sack* gebaute Mikro-

¹⁾ *K. Clusius*, *Helv.* **33**, 2143 (1950).

²⁾ Nach dem *Claude*-Verfahren erhaltenes, durch *Henri Dumont*, Genf, geliefertes Argon.

³⁾ *O. Hönigschmid, Sajder Bedr Chan & L. Birkenbach*, *Z. anorg. Ch.* **163**, 322 (1927).

⁴⁾ *H. C. Brown & C. Groot*, *Am. Soc.* **64**, 2223 (1942).

⁵⁾ *K. Clusius & G. Wolf*, *Z. Naturforsch.* **2a**, 495 (1947).

⁶⁾ *E. Schumacher, H. Mollet & K. Clusius*, *Helv.* **33**, 2117 (1950).

schwebewaage, wobei die Fehlerbreite $\pm 1\%$ betrug. Der ^{36}A -Gehalt folgt bei Vernachlässigung des ^{38}A aus dem gemessenen Molgewicht M zu:

$$\gamma_{^{36}\text{A}} = 1,001 \left(\frac{40 - M}{4} - 0,009 \right). \quad (1)$$

Versuchsergebnisse.

1. Versuch: A/HCl. Die Vorratskolben waren mit einem Gemisch von 95% A und 5% HCl gefüllt, die Trennanlage enthielt nur HCl. Die HCl-Zugabe im Vorrat verhinderte eine zu starke Verarmung an HCl in den Röhren. Infolge des Volumenverhältnisses von 80:1,5 zwischen Vorrat und Apparatur wäre sonst der grösste Teil des HCl durch den Trennvorgang aus den Kolonnen in den Vorrat gewandert.

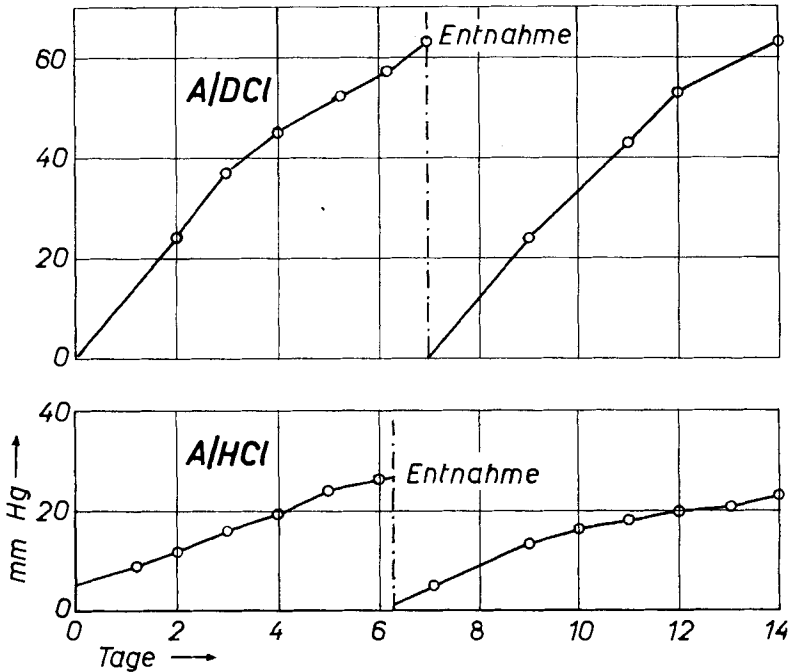


Fig. 2.

Zeitliche Veränderung des Argon-Restdrucks am leichten Ende von Apparatur I.
 Untere Kurve bei Füllung mit HCl; obere Kurve bei Füllung mit DCI.

Der zeitliche Verlauf der Trennung liess sich durch Ausfrieren des HCl in der Falle K und Bestimmung des Restdrucks bequem verfolgen. Dabei wurden Kurven wie in Fig. 2 (unten) erhalten, deren Sättigungscharakter unverkennbar ist. Der Eintritt der Sättigung, d. h. die Einstellung des Argon/HCl-Gleichgewichts wurde freilich in keinem Falle abgewartet, sondern das angesammelte leichte Argon ungefähr jede Woche aus dem ganzen Rohr T_3 in den Vorratsbehälter entleert.

Nach 22 Tagen wurde der Versuch abgebrochen und die Verteilung von A und HCl längs der Anlage bestimmt (Fig. 3, Kurve 1). Die Kurve zeigt deutlich erst die Trennzone $^{40}\text{A}/\text{HCl}$, dann zwischen T_2/T_3 ein Maximum an HCl und schliesslich am leichten Ende von T_3 eine erhöhte A-Konzentration, die mit der Anreicherung von ^{36}A zusammenhängt. Insgesamt waren nur 8 cm³ Argon erhalten worden, deren Dichte damals leider noch nicht gemessen werden konnte.

2. Versuch: A/DCI. Die Füllung des Vorrats bestand aus 5,2% DCI, 94,8% A und die der Rohre aus DCI; im übrigen wurde wie beim 1. Versuch verfahren. Der Anstieg des Restdrucks erfolgte am leichten Ende erwartungsgemäss viel rascher, wie Fig. 2 (oben) zeigt. Nach je 7 Tagen — das erste Mal nach 12 Tagen — wurde der gesamte Inhalt von T_3 entnommen. Die abgezapfte Menge betrug jeweils 23 cm^3 (NB) und machte 19% des Inhalts von T_3 aus. Die Gasdichte ergab nach 20 Tagen ein Molgewicht von 38,285 Einheiten, d. h. 42% ^{36}A . Allerdings stammten 11,5% des Gases aus dem ersten Versuch, wodurch die Anreicherung an ^{36}A verbessert wurde.

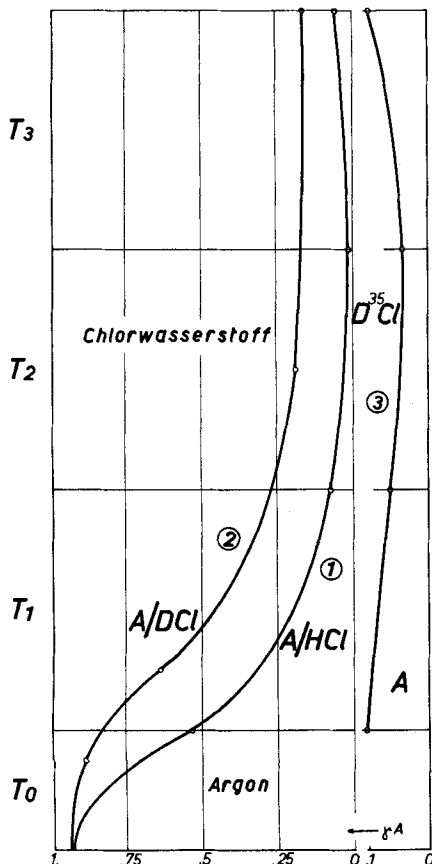


Fig. 3.

Konzentrationsverteilung längs der Trennanlage bei Versuch 1 für A/HCl; bei Versuch 2 für A/DCI; bei Versuch 3 für A/D³⁵Cl.

4. Versuch: Reinargon ohne Hilfsgas. Zu Vergleichszwecken wurde nun ein Trennversuch mit reinem Argon durchgeführt. Die Entnahme am leichten Ende erfolgte dabei in den gleichen Zeitabständen wie beim zweiten Versuch und entsprach genau den dort abgezapften Mengen. Dadurch ist dieser Versuch gegenüber dem zweiten jedoch im Vorzug, da dort stets alles Argon aus T_3 entnommen wurde, somit auch weniger angereichertes ^{36}A , während die Proben der jetzt besprochenen Versuchsreihe nur den Konvek-

Nach 64 Tagen wurde der Versuch abgebrochen und die Konzentrationsverteilung A/DCI längs der Anlage ermittelt (Fig. 3, Kurve 2). Der Durchgriff des ^{40}A ist in diesem Versuch viel ausgeprägter, was auf die schlechtere Trennschärfe zwischen DCI/ ^{40}A zurückzuführen ist. Insgesamt waren 250 cm^3 (NB) Gas vom Atomgewicht 38,792, d. h. einem Gehalt von 29,3% ^{36}A erhalten worden.

Nach je 14 Tagen wurde das gesamte DCI aus T_3 entnommen, das erste Mal nach 20 Tagen, und eine entsprechende DCI-Menge aus dem Vorrat ergänzt. Dieses Deuteriumchlorid besteht nach einer Überschlagsrechnung mit dem früher bei der Chlorisotopentrennung¹⁾ erhaltenen Resultat zu 98% aus D³⁵Cl.

3. Versuch: A/D³⁵Cl. Mit diesem leichten D³⁵Cl wurde das in den Rohren T_1 und T_2 beim zweiten Versuch zurückgebliebene, an leichten Isotopen angereicherte Argon bei abgeschlossenem Vorrat nochmals in der Anlage verarbeitet. Als nach 17 Tagen der Restdruck am leichten Ende nur noch sehr langsam anstieg, wurde die Trennung abgebrochen. Die Konzentrationsverteilung zwischen Argon und Deuteriumchlorid längs der Anlage ist in Fig. 3 (Kurve 3) wiedergegeben. Sie zeigt sehr schön das Durchlaufen einer Maximalkonzentration für das Deuteriumchlorid, wie sie aus der Theorie für ternäre Gemische — hier im wesentlichen $^{36}\text{A}/\text{D}^{35}\text{Cl}/^{40}\text{A}$ — folgt²⁾.

1) K. Clusius & G. Dickel, Z. physikal. Ch. (B) **44**, 451 (1939).

2) S. Fig. 2 bei E. Schumacher, Helv. **36**, 949 (1953).

tionskreis am leichten Ende anfüllen, also die Konzentration am Ende der Anlage zeigten. Ausserdem wirkt sich noch die Füllung mit Reinargon insofern für den Transport günstig aus, als die 5,2% DCl im Vorrat des zweiten Versuchs hier durch Argon ersetzt sind. Trotzdem wurde die Konzentration der ersten Fraktion vom zweiten Versuch nicht annähernd erreicht, denn eine Dichtebestimmung lieferte nach 20 Tagen folgende Werte:

A-Atomgewicht 39,302, d. h. 16,6% ^{36}A .

5. Versuch: Aufkonzentration von ^{36}A . Wir stellen die rechnerische Auswertung der vorstehend beschriebenen Versuche zurück und wenden uns zunächst der Reindarstellung des leichtesten Argonisotops zu. Dazu vermittelt Tab. 2 einen Überblick. Insgesamt

Tabelle 2.
Feintrennung von ^{36}A in Apparatur II.

Versuch Nr.	Eingeführtes Argon und Arbeitsweise	Trenndauer	Hilfsgas	Menge	^{36}A -Konzentration
5	250 cm ³ mit 29% ^{36}A hier Zugabe von 97 cm ³ Argon mit 56% ^{36}A in der Mitte der Trennanlage. (Während dieses Versuchs wöchentlicher Entzug von ^{40}A von der schweren Seite her.)	nach 39 Tagen nach 51 Tagen nach 73 Tagen nach 85 Tagen	DCl + D ³⁵ Cl	30 cm ³ 23 cm ³ 57 cm ³ 32 cm ³	97,0% leichte Seite 0,8% schwere Seite 89,2% leichte Seite 96,1% leichte Seite 70,5% leichte Seite
6	Die drei Proben von Versuch 5 mit 90% ^{36}A und darüber, sowie leichtes Restgas mit 70% in der Anlage. (Nur sehr geringe ^{40}A -Mengen treten auf der schweren Seite während des Versuchs auf.)	nach 30 Tagen nach 75 Tagen nach 111 Tagen	wenig D ³⁷ Cl mit ^{35}DCl und ^{35}HCl	18 cm ³ 50 cm ³ 50 cm ³ 6 cm ³	99,4% leichte Seite*) 99,4% leichte Seite 97,8% leichte Seite nicht gemessen

Bilanz der Versuche 5 und 6: Erhalten von 127 cm³ ^{36}A , die als Gas mit 29% bzw. 56% ^{36}A eingeführt wurden: 124 cm³ mit ~99% ^{36}A .

*) Enthielt Spuren leichter Edelgase.

standen 250 cm³ Konzentrat mit 29% ^{36}A und aus späteren Versuchen, die wir nicht besprechen, noch 97 cm³ mit 56% ^{36}A zur Verfügung; 347 cm³ Argon enthielten also zusammen 127 cm³ ^{36}A . Tatsächlich war wegen der Anwesenheit von grössenordnungsmässig 1% ^{38}A , die den Verlauf der weiteren Trennung nur erschweren

konnte, die ^{36}A -Menge etwas kleiner. Diese geringe Gasmenge hätte etwa zur Füllung einer Anlage mit 4 bis 5 charakteristischen Trennlängen und einem totalen Trennfaktor von etwa 100 bis 200 ausgereicht, wodurch höchstens die Aufspaltung in eine leichte Fraktion mit 90 % ^{36}A und eine schwere mit 5 % ^{36}A möglich gewesen wäre, wenn man noch die durch das ^{38}A bedingte Komplikation ausser acht lässt. Von einer vollständigen Trennung konnte unter den herkömmlichen Bedingungen nicht die Rede sein.

Dagegen gelang in Apparatur II, nach Tab. 2, durch Zugabe von Hilfsgas eine starke Anreicherung auf etwa 90 % ^{36}A , indem möglichst viel ^{40}A von der schweren Seite her entzogen und auf der leichten Seite hochprozentiges ^{36}A abgetrennt wurde.

6. Versuch: Reindarstellung von ^{36}A . Darauf wurde von der schweren Seite her (Apparatur II) das ^{40}A bis zur Mitte der Trennanlage ganz beseitigt und letztere mit einem geeigneten Hilfsgasgemisch gefüllt (Tab. 2). So liess sich schliesslich ein ^{36}A -Gehalt von über 99 % erreichen und fast das gesamte vorgelegte ^{36}A in dieser hohen Konzentration gewinnen. Dieser letztere Punkt verdient besondere Beachtung. Für die 1. und 2. Fraktion ergaben sich folgende Atomgewichte, nachdem von der 1. Fraktion noch 18 cm³ Gas, das Spuren leichterer Edelgase enthielt, desorbiert waren:

	1. Fraktion	2. Fraktion
Chemisches Atomgewicht von ^{36}A berechnet	35,968	35,968
Chemisches Atomgewicht am leichten Ende gefunden	35,980	36,012
Atomgewicht (gefunden — berechnet)	0,012	0,044

Das Atomgewicht der 1. Fraktion liegt um 0,012 Einheiten über dem theoretischen Wert von ^{36}A . Da die einzige Verunreinigung nur in ^{38}A (nicht ^{40}A !) bestehen kann, kommt ihr eine Reinheit von

$$99,4\% \text{ } ^{36}\text{A}; 0,6\% \text{ } ^{38}\text{A}$$

zu. Damit ist ein totaler Trennfaktor von 49 000 erreicht und die Reindarstellung des ^{36}A beendet.

Pérot-Fabry-Aufnahmen. Um neben den Gasdichtemessungen eine unabhängige Kontrolle der ^{36}A -Anreicherung und einen objektiven Beleg für die erreichte Trennung zu haben, wurden mit einem *Pérot-Fabry*-Interferometer Hyperfeinstrukturaufnahmen gemacht. *Kopfermann & Krüger*¹⁾ haben sich mit dem Isotopeneffekt des ^{36}A bereits eingehend befasst. Die entsprechende Technik entwickelte im Institut Herr *H. Meyer*, dem wir für seine Mitarbeit vielmals danken, Herr Prof. *H. Staub*, Direktor des Physikalischen Instituts der Universität, überliess uns freundlichst zwei Hilgerplatten, die Herr Dr. *Auwärter*, Leiter der Firma *Gerätebauanstalt* in Balzers, Liechtenstein, mit hohem Reflexionsvermögen und guter Durchlässigkeit tadellos verspiegelte. Beiden Herren sei auch hier nochmals herzlich gedankt.

¹⁾ *H. Kopfermann & H. Krüger*, Z. Physik **103**, 486 (1936).

Das Interferometer befand sich als 40-mm-Etalon in einer luftdicht verschliessbaren Metallkammer mit Glasfenstern, wodurch Schwankungen der Temperatur und des Luftdrucks unwirksam wurden. Als Vorzerleger diente ein Halle-Zweiprismen-Spektrograph mit Glasoptik. Die Lichtquelle bestand aus einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Hohlkathode aus Eisen, durch die das Gas bei ~ 1 mm Druck zirkulierte¹⁾. Es wurde mit einer Stromstärke von ca. 15 mA zum Leuchten angeregt. Der Isotopeneffekt im Linienspektrum des Argons beruht zur Hauptsache auf den durch die Bohr'sche Mitbewegung des Atomkerns bedingten kleinen Termverschiebungen der Grösse

$$\Delta \nu = \frac{m_0}{m_{40} m_{36}} (m_{40} - m_{36}) \nu, \quad (2)$$

wobei neben der Elektronenmasse m_0 noch die Kernmassen der Isotope eingehen.

Fig. 4 zeigt eine Aufnahme der ultraroten Linie 8264 Å für verschiedene ³⁶A-Gehalte, aus denen der Isotopeneffekt und die erreichte Trennung deutlich zu ersehen sind.

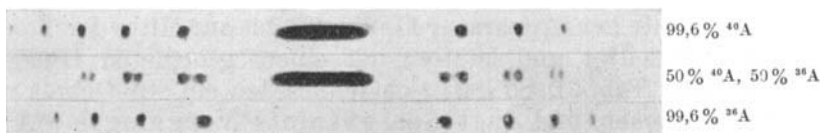


Fig. 4.

Pérot-Fabry-Aufnahme der ultraroten Argonlinie 8264 Å (Übergang $1s_2-2p_2$) für verschiedenen Gehalt an den Isotopen ³⁶A und ⁴⁰A. Bei beiden Isotopen fehlt eine Hyperfeinstruktur, was auf ein verschwindend kleines magnetisches Kernmoment hindeutet. Der Abstand der Interferenzlinien gleicher Ordnung in der mittleren Aufnahme entspricht einem Unterschied in der Wellenlänge für die beiden Isotope von nur 0,0215 Å. Vergrösserung 1:8.

7. Versuch: Abtrennung von 90-proz. ³⁸A. Nachdem die Abtrennung von reinem ³⁶A gelungen war, wurde festgestellt, welche Restgasmenge im Chlorwasserstoff in den verschiedenen Abschnitten der Anlage noch vorhanden war. Dazu wurde die Anlage von der leichten Seite her abschnittsweise entleert, indem der Chlorwasserstoff ausgefroren und das restliche Argon getrennt abgepumpt und aufgefangen wurde:

- | | | | |
|-------------------|-----------|------------------------------|--|
| 1. Abschnitt Rohr | 1 mit 3 | Gasrest: 3 cm ³ | |
| 2. Abschnitt Rohr | 4 mit 7 | Gasrest: 0,5 cm ³ | (Rohr 7 hatte nur die halbe Länge der übrigen Rohre) |
| 3. Abschnitt Rohr | 8 mit 10 | Gasrest: 0,1 cm ³ | |
| 4. Abschnitt Rohr | 11 mit 13 | Gasrest: 2,5 cm ³ | |

Offensichtlich bestand der Gasrest im ersten Abschnitt vorwiegend aus ³⁶A. Der zweite Abschnitt enthielt nur noch wenig Argon, was bei der gewählten Zusammensetzung der Chlorwasserstofffüllung vorauszusehen war. Im dritten Abschnitt fand sich noch weniger Gas, im vierten wieder etwas mehr, wohl hauptsächlich ⁴⁰A. Die Gasreste des zweiten und dritten Abschnitts wurden vereinigt und 0,2 cm³

¹⁾ S. Tolansky, High Resolution Spectroscopy, London; siehe auch H. Kopfermann, Kernmomente, Leipzig 1939.

Herrn Prof. *H. G. Thode* von der McMaster University in Hamilton, Canada, eingesandt, der sich speziell mit der isotopen Zusammensetzung winziger Edelgasspuren befasst hat. Er analysierte die Probe massenspektrographisch, wofür wir ihm auch hier herzlich danken, und teilte uns folgendes Ergebnis mit (7. 5. 52):

$$1,67\% \text{ } ^{36}\text{A}; 89,54\% \text{ } ^{38}\text{A}; 8,79\% \text{ } ^{40}\text{A}.$$

War also noch keine Reindarstellung des mittleren Argonisotops gelungen, so doch eine ausserordentliche Konzentrierung, die einem Anreicherungsfaktor von 14300 gegenüber dem natürlichen ^{38}A entspricht. Die Konzentration war hoch genug, um die restlichen $0,4 \text{ cm}^3$ zu Hyperfeinstrukturaufnahmen zu verwenden, an denen Herr *H. Meyer* das Fehlen einer Termaufspaltung und damit eines magnetischen Moments dieses Isotops erwartungsgemäss beweisen konnte. Darüber wird an anderer Stelle berichtet werden. Dass die ^{38}A -Probe prozentual mehr ^{40}A als ^{36}A enthielt, lag natürlich an der Zusammensetzung des Hilfsgases, die auf die Isolierung des ^{36}A abgestellt war. Die Anreicherung der ^{38}A ergibt sich als ein Nebenprodukt, ist aber gleichwohl wichtig. Wie ein Blick auf Tab. 1, S. 969 zeigt, ist es nämlich ohne Hilfsgas nie gelungen, die ^{38}A -Konzentration auch nur über 1% zu steigern. Bei etwas grösseren Gasmengen sollte die Abtrennung von reinem ^{38}A bei geeigneter Zusammensetzung des Hilfsgases durchaus möglich sein.

Rechnerische Auswertung.

Wir treten nun in eine Beurteilung der Trennversuche 1 bis 4 in der Apparatur I ein, um Vorteile und Nachteile eines Hilfsgases genauer zu beleuchten. Die Betriebsbedingungen, Materialeigenschaften und Apparatedimensionen führen zu folgenden Daten, wenn wir uns zunächst auf reines Argon beschränken:

p	= 710 mm = 0,935 Atm (Arbeitsdruck in der Anlage).
η (440°)	= $3,18 \cdot 10^{-4}$ Poise (Zähigkeit des Gases bei 440°K).
T	= 440°K (effektive Durchschnittstemperatur des Gases).
ΔT	= 685° (Temperaturdifferenz zwischen Heizdraht und Rohrwand).
M	= 38 g/Mol (mittleres Molgewicht der Gasfüllung).
f	= 1,31 (Proportionalitätsfaktor zwischen Selbstdiffusionskonstante und Zähigkeit $D = f\eta/\rho$).
R_T	= 0,35 (Reduktionsfaktor auf idealstarre Molekeln ¹).
α	= 0,0164 (Thermoeffusionsfaktor für $^{40}\text{A}/^{36}\text{A}$).
R_r	= 0,41 cm (Radius der Trennröhre).
r	= 0,02 cm (Radius der Pt/Ir-Heizdrähte).

Aus diesen Werten berechnet sich:

R_0	= 0,435 cm (optimaler charakteristischer Rohrradius).
l'_0	= 65,5 cm (optimale charakteristische Trennlänge für $^{40}\text{A}/^{36}\text{A}$).
τ_0	= $4,55 \cdot 10^{-6}$ g/sec = 0,392 g/Tag (charakteristischer Transportfaktor).
q_v	= 6,2 (Trennfaktor der Vorstufe T_0).
q_b	= $6 \cdot 10^4$ (Trennfaktor der Hauptstufe mit den Röhren $T_{1,2,3}$).

¹) *K. Mann*, Phys. Rev. **73**, 412 (1948); *L. Stier*, Phys. Rev. **62**, 548 (1942).

Der totale Trennfaktor $q = q_v q_h = 3,6 \cdot 10^5$ der Anlage konnte natürlich nie erreicht werden, weil stets Gas vor Erreichung des Endzustandes entnommen wurde.

Da in der Vorstufe 4 Rohre parallel arbeiten, von denen eines etwas enger ist, ergibt sich näherungsweise:

$$\tau_{0v} = 3,5 \tau_{0h} = 1,37 \text{ g } ^{36}\text{A}/\text{Tag}. \quad (3)$$

In kurzer Zeit wird sich zwischen der Vor- und der Hauptstufe ein stationärer Zustand derart einstellen, dass alles von der Vorstufe gelieferte Konzentrat in der Hauptstufe verarbeitet wird. Den sich längs der Vorstufe einstellenden konstanten Trennfaktor erhält man aus der Transportgleichung für kleine Anfangskonzentrationen.

$$\tau = \tau_{0v} \gamma_0 \frac{q_v - a_v}{q_v - 1} = \tau_{0h} \gamma_1 = \tau_{0h} \gamma_0 a_v \quad (4)$$

mit $\gamma_0 = 0,00337$ Molenbruch von ^{36}A im Vorrat;

$\gamma_1 =$ Molenbruch von ^{36}A am Kopf von T_v ;

$a_v =$ Anreicherungsfaktor von T_v .

Dabei ist $\tau_h = \tau_{0h} \gamma_1$ gesetzt, was statthaft ist, solange die Anreicherung a_h in der Hauptstufe klein gegen q_h bleibt. Mit Gleichung 4 erhält man dann a_v zu 2,5; d. h. die ^{36}A -Konzentration beträgt zwischen Vor- und Hauptstufe das 2,5fache der Vorratskonzentration.

Für die Hauptstufe muss die Transportgleichung für kontinuierlichen Betrieb gelöst werden. Es genügt, solange $\gamma_0 \ll 1$ ist, eine Näherung von *Jones & Furry* für kleine Anfangskonzentrationen zu benutzen:

$$a_h = \frac{\gamma_3}{\gamma_1} = \frac{1+n}{e^{-L(1+n)} + n}, \quad (5)$$

mit der weiteren Näherung

$$a_h \approx \frac{1+n}{n}, \quad (5a)$$

falls die Anzahl der charakteristischen Trennlängen $L \gg 10$ und $n \ll 1$ ist, was bei unseren Versuchen zutrifft; n ist der relative Transport und durch $n = G/\tau_{0h}$ mit dem Zapfstrom G in g/Tag verknüpft. Obwohl nur jede Woche Gas abgezapft wurde, darf man diese für kontinuierliche Entnahme geltenden Gleichungen verwenden, solange die zeitlichen Abstände des Abzapfens klein gegenüber der Einstellzeit der Anlage bleiben. Beim 2. Versuch wurden folgende numerischen Werte eingehalten: $G = 0,00573 \text{ g}/\text{Tag}$; $\tau_0 = 0,392 \text{ g}/\text{Tag}$; daraus $n = 0,0146$ und $a_h = 69,5$ als maximaler Anreicherungsfaktor. Danach kann die Endkonzentration an ^{36}A höchstens $0,337 \cdot 2,5 \cdot 69,5 = 58,5\%$ betragen, während zunächst 42% und im ganzen Versuch nur 29% erreicht wurden.

Der Rückgang der Trennleistung ist durch die Abnahme der ^{36}A -Konzentration im Vorrat bedingt. Dieser enthält anfänglich

$$80000 \cdot \frac{710}{760} \cdot \frac{273}{293} \cdot 0,00337 (1 - 0,052) = 223 \text{ cm}^3 \text{ } ^{36}\text{A} \text{ (N. B.)}$$

Am Ende vom 2. Versuch waren 260 cm³ Argon mit 29% ³⁶A d. h. 75,5 cm³ ³⁶A dem Vorrat entzogen worden, ungerechnet die noch in der Anlage vorliegende ³⁶A-Menge. Danach enthielt der Vorrat nur noch ~ 60% des anfänglichen ³⁶A, und die maximal mögliche Endkonzentration konnte theoretisch nur noch auf 36% ³⁶A steigen. Praktisch dasselbe Ergebnis liefert die genauere Rechnung, welche die exponentielle Abnahme der Vorratskonzentration mit der Zeit berücksichtigt.

Da im zweiten Trennversuch als Anfangswert ~ 40% ³⁶A und nach 64 Tagen eine mittlere Konzentration von 29% ³⁶A gefunden wurde, blieben also die experimentellen Werte erheblich hinter den berechneten zurück. Dafür können folgende Gründe verantwortlich sein:

1. Es wurde mit der Entnahme begonnen, bevor sich der dem stationären Zapfstrom entsprechende Konzentrationsverlauf längs der Anlage aufgebaut hatte. Nach *Jones & Furry* gilt für die charakteristische Zeit t_c , nach der die kontinuierliche Entnahme beginnen darf,

$$\frac{M}{N \tau_0 \gamma_0 (1 - \gamma_0)} < t_c < \frac{2M}{N \tau_0 \gamma_0 (1 - \gamma_0)}, \quad (6)$$

wobei neben der in der Vorstufe befindlichen Rohrzahl N , die parallel arbeiten, M die zum Aufbau des erforderlichen Konzentrationsverlaufs einzufördernde ³⁶A-Menge bedeutet. Hier erkennt man sofort eine wesentliche Wirkung des Zusatzgases, durch das M und damit t_c verkleinert wird. Es bewirkt eben, dass nur ein Bruchteil der Rohrquerschnitte der Trennanlage mit Argon gefüllt werden muss. So enthält im 2. Versuch z. B. die gesamte Kolonne im Mittel nur 36% und jene Stellen, an denen die ³⁶A-Konzentration gross wird, nur 20% A. Dadurch wird die charakteristische Zeit t_c auf ca. $\frac{1}{5}$ erniedrigt. Mit den Daten aus Versuch 2 wird

$$200 M < t_c < 400 M \text{ Tage.}$$

Falls man die Maximalanreicherung erhalten will, liefert Gl. 5 durch graphische Integration unter Berücksichtigung von Kurve 2, Fig. 3,

$$\begin{array}{l} \text{mit Zusatzgas} \quad M = 0,04 \text{ g und } 8 < t_c < 16 \text{ Tage,} \\ \text{ohne Zusatzgas} \quad M = 0,22 \text{ g und } 43 < t_c < 86 \text{ Tage.} \end{array}$$

Für die Richtigkeit dieser Überlegung stellt der 4. Versuch mit reinem Argon eine gute Stütze dar. Obwohl der Zapfstrom bei ihm genau so gross wie beim 2. Versuch war, stieg die Konzentration nur auf 17% ³⁶A gegenüber 40% ³⁶A im 2. Versuch an. Dazu ist zu bemerken, dass die EndEinstellung am geschlossenen Ende immer rascher als in der übrigen Apparatur, nämlich $\sim \sqrt{t}$ erreicht wird¹⁾.

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

Der Wert von 17% ist daher nur in dem letzten Rohrstück von T_3 verwirklicht, während im 2. Versuch der gesamte Argongehalt von T_3 entnommen wurde. Wenn wir also beim zweiten Versuch nach 12 Tagen mit dem Abzapfen begonnen haben, so ist dieser Zeitpunkt nach obiger Abschätzung bei Anwesenheit des Zusatzgases durchaus statthaft; eine zu zeitige Entnahme von ^{36}A hatte also nicht stattgefunden.

2. Es könnte jedoch sein, dass die Exponentialfunktion in Gl. 5 nicht vernachlässigt werden darf. Die gewöhnlichen parasitären Vermischungsströme im Trennrohr setzen die charakteristische Trennlänge um etwa 40% herauf. Dadurch würde der Anreicherungsfaktor a_n um höchstens 3% erniedrigt werden, so dass diese Annahme allein zur Erklärung ebenfalls nicht ausreicht.

3. Ganz anders steht es jedoch mit der Frage des Einflusses des DCl auf die charakteristische Trennlänge des Systems $^{40}\text{A}/^{36}\text{A}$, die durch ein Zusatzgas wohl nur vergrößert werden kann. Man bekommt eine ausreichende Vorstellung von diesem Einfluss, wenn man aus der gefundenen Anreicherung vom 2. Versuch rückwärts die charakteristische Trennlänge ausrechnet. Dabei sind folgende Punkte zu berücksichtigen¹⁾:

1. Der Trennvorgang mit grossem Vorrat ist quasistationär, indem die Zeitkonstante der Konzentrationsabnahme im Reservoir sehr gross ist gegen die charakteristische Zeit der Konzentrationseinstellung im Rohr:

$$\frac{V_0}{G(q-1)} \gg t_c$$

V_0 = Vorratsvolumen
 q = $a_v a_n$
 G = Zapfstrom

135 Tage \gg 12 Tage

2. Unter dieser Voraussetzung erhält man γ_3 als Funktion der Zeit zu:

$$\gamma_3 = \gamma_{00} a_v \frac{1+n}{e^{-L(1+n)} + n} \exp \left[- \frac{n(a_v - 1) + a_v - e^{-L(1+n)}}{e^{-L(1+n)} + n} \cdot \frac{Gt}{V_0} \right]. \quad (7)$$

3. An der Probe des 2. Versuchs von 42% ^{36}A ist eine Korrektur anzubringen, weil 11,5% des Gases aus dem 1. Trennversuch stammen. Diese beträgt maximal -7% ^{36}A , ergibt also als minimale ^{36}A -Konzentration 35%. Damit erhält man aus Gleichung 5 eine obere Grenze für die Trennlänge zu 126 cm.

4. Eine Bestätigung für diesen Wert bildet das zeitliche Mittelwertsintegral der Gl. 7, die mit $l_0 = 126$ cm, d. h. $L = 6,6$, eine mittlere ^{36}A -Konzentration von $\bar{\gamma}_{\text{ber}} = 0,28$ liefert, während aus dem Experiment mit Berücksichtigung der Korrektur (3) $\bar{\gamma}_{\text{exp}} = 0,28$ folgt. Es ergibt sich somit, dass die charakteristische Trennlänge im System

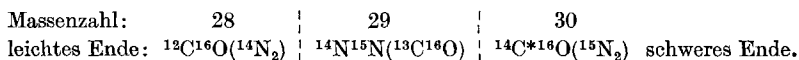
¹⁾ Einzelheiten siehe Diss. *E. Schumacher*, Zürich 1951.

A/DCl für die $^{36}\text{A}/^{40}\text{A}$ -Trennung von 65,5 auf 126 cm, also fast auf den doppelten Wert angestiegen ist. Setzt man für die erfahrungsmässige Vergrösserung von l_0 durch parasitäre Vermischung im Rohr 40 % ein, so bleiben noch über 50 % für den Einfluss des DCl auf den beobachteten Effekt. Die Thermodiffusionskonstante $\alpha_{36/40}$ beträgt also im System 20 % A/80 % DCl nur $\frac{2}{3}$ des Wertes in reinem Argon. Diese Daten sind natürlich nicht sehr genau, geben aber wenigstens brauchbare Anhaltspunkte.

Ausblick.

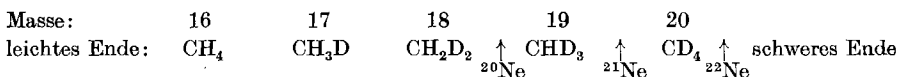
Die Gewinnung anderer seltener Isotope durch Hilfsgase hat der eine von uns schon früher gestreift¹⁾. Wir können den dort gegebenen Vorschlägen noch zwei weitere hinzufügen.

$^{14}\text{C}^*$. Die Eigenschaften der Stickstoffmolekel sind denen des isosteren Kohlenoxyds so ähnlich, dass fast kein Unterschied hinsichtlich ihrer Thermodiffusion besteht²⁾. Daher muss sich Kohlenoxyd mit radioaktivem Kohlenstoff von der Hauptmenge des inaktiven Kohlenoxyds durch $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ abdrängen und schliesslich rein gewinnen lassen:



Günstig ist für diesen Prozess neben der langen Lebensdauer des $^{14}\text{C}^*$ die thermische Stabilität der Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Ausserdem kann der Prozess durch Zugabe von $^{15}\text{N}_2$ erleichtert werden.

^{21}Ne . Ein weiteres Beispiel betrifft die Isolierung des seltenen Neonisotops ^{21}Ne , das von zwei viel häufigeren Begleitern ^{20}Ne und ^{22}Ne flankiert wird. Neon ist verglichen mit Molekeln ähnlicher Masse durch einen besonders kleinen Wirkungsquerschnitt ausgezeichnet und wird z. B. durch Methan darin um 20 % übertroffen. Nach unveröffentlichten Versuchen des einen von uns mit Herrn *M. Huber* verhält sich das Neonisotop ^{20}Ne hinsichtlich der Thermodiffusion zwischen Zimmertemperatur und 200° C weitgehend so wie eine hypothetische Methanmolekel der Masse 18,5. Man darf daher in einem Trennrohr mit deuterierten Methanen und Neon ungefähr folgende Schichtung erwarten, wenn Feinheiten höherer Ordnung ausser Acht gelassen werden:



Da diese Methane synthetisch zugänglich sind, wird man ^{21}Ne , zweckmässig nach einer Vorkonzentration, zwischen CHD_3 und CD_4

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

²⁾ *F. T. Wall & C. E. Holley*, *J. Chem. Phys.* **8**, 949 (1940).

einfassen und die häufigeren Neonisotope gerader Masse abdrängen können.

Ebenso muss die Isolierung von $^{14}\text{C}^*\text{D}_4$ durch Zugabe von ^{22}Ne erleichtert werden.

Zusammenfassung.

Natürliches Argon enthält 0,337% ^{36}A und 0,063% ^{38}A neben ^{40}A . Die beiden leichten Isotope wurden im Trennrohr mit Chlorwasserstoff als trennendem Hilfsgas auf hohe Konzentrationen gebracht. Die quantitative Erfassung des Trennvorgangs führte zu folgenden Erfahrungen:

1. Es gelingt, die charakteristische Einstellzeit der kontinuierlichen Trennung durch das Hilfsgas auf $\frac{1}{5}$ zu erniedrigen.

2. Eine fünfmal kleinere ^{36}A -Menge reicht zur Herstellung des erforderlichen Konzentrationsverlaufs für die kontinuierliche Trennung in der Trennanlage bei Anwesenheit des Hilfsgases aus. Deshalb lässt sich aus einem endlichen Gasvorrat mit Zusatzgas mehr an dem gewünschten Isotop in angereicherter Form herausholen als ohne dieses.

3. Kleinere Mengen eines Isotopenkonzentrats können ohne Zusatzgas überhaupt nicht erheblich weit aufgearbeitet werden. Dagegen liessen sich aus nur 250 cm³ eines Argons mit 29% ^{36}A und 97 cm³ mit 56% ^{36}A etwa 68 cm³ Gas (d. h. 53%) mit über 99% und 56 cm³ (d. h. 43%) mit etwa 98% ^{36}A gewinnen, sobald eine geeignete Mischung von H^{35}Cl und D^{35}Cl zugesetzt war. Ein totaler Trennfaktor von 49000 konnte dabei mühelos erreicht werden.

4. Das sehr seltene Isotop ^{38}A , von dem grössenordnungsmässig nur 1 Kubikzentimeter vorlag, wurde durch „Einfassen“ zwischen D^{35}Cl und D^{37}Cl auf 90% Reinheit gebracht, entsprechend einem Trennfaktor von 14300. Diese Konzentration machte eine Untersuchung seiner Hyperfeinstruktur möglich. Ohne Hilfsgas wäre dieser Erfolg ausgeschlossen gewesen; alle früheren Versuche haben stets nur Gas mit weniger als 1% ^{38}A geliefert.

5. Als Nachteil, der gegen die unter 1–4 genannten Vorteile nicht ins Gewicht fällt, muss und kann die Erhöhung der charakteristischen Trennlänge für die $^{36}\text{A}/^{40}\text{A}$ -Trennung durch das Zusatzgas in Kauf genommen werden.

6. Ein zusätzlicher Vorteil besteht noch darin, dass man auf die beschriebene Weise die Isotope zweier Elemente – hier Chlor und Argon – in demselben Arbeitsgang trennen kann.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.