

Die Substanz wird durch zweimalige Kristallisation aus Leichtbenzin (Sdp. 80–95°) rein erhalten. Das Diol V kristallisiert, wie auch IV, zumeist in Form kleiner farbloser Prismen, aus sehr verdünnten Lösungen teilweise in Form langer Nadeln. Smp. 78–79°<sup>16)</sup>.

$C_9H_{16}O_2$  (156,22) Ber. C 69,2 H 10,3% Gef. C 69,3 H 10,3%

*Spiro-4,4-nonanon-(1)* (VI). In 180 ml konz.  $H_2SO_4$  werden unter Rühren bei  $-10^\circ$  18 g rohes Pinakon portionenweise eingetragen, wobei die Temperatur zwischen  $-8$  und  $-10^\circ$  bleiben soll. Nach 2 Std. wird die Rührung unterbrochen und die rot gefärbte Lösung auf 1 kg zerstoßenes Eis aufgegossen. Die Hauptmenge der Schwefelsäure stumpft man durch vorsichtigen Zusatz von 500 ml 30-proz. NaOH ab. Das Pinakolin wird mit Wasserdampf übergetrieben und in der Vorlage mit viermal 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Auszüge werden getrocknet und vom Äther befreit. Der verbleibende Rückstand liefert bei der Destillation 8,1 g (51%) gelbliches Öl. Sdp. 199–204°/715 Torr. Durch nochmalige Fraktionierung wird das Spiro-4,4-nonanon-(1) rein erhalten; 5,2 g Öl, gelbstichig, mit kampherartigem Geruch. Sdp. 200,5–202°/715 Torr (*Zelinskiĭ*<sup>10)</sup>, Sdp. 202–203°/760 Torr);  $n_D^{20} = 1,4755$  (*Zelinskiĭ*,  $n_D^{20} = 1,4770$ );  $n_D^{25} = 1,4735$  (*Cram & Steinberg*<sup>11)</sup>,  $n_D^{25} = 1,4737$ ). UV.-Spektrum:  $\lambda_{max}$  290 m $\mu$  ( $\epsilon = 24$ ).

$C_9H_{14}O$  (138,20) Ber. C 78,2 H 10,2% Gef. C 78,2 H 10,2%

Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon von VI kristallisiert aus Alkohol in Form oranger Nadeln vom Smp. 156–157° (*Cram & Steinberg*<sup>11)</sup>, Smp. 155–157°).

$C_{15}H_{18}N_4O_4$  Ber. C 56,6 H 5,7 N 17,6%  
(318,32) Gef. „ 56,8 „ 5,8 „ 17,7%

Zum Vergleich synthetisierten wir das Spiro-4,4-nonanon-(1) nach *Zelinskiĭ*<sup>10)</sup>. Ein Misch-Smp. der beiden Dinitrophenylhydrazone zeigt keine Depression.

### Zusammenfassung.

Die Reduktion des Indans mit Natrium und Alkohol in flüssigem Ammoniak wird beschrieben und die Konstitution des entstehenden 4,7-Dihydro-indans bewiesen.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Universität Freiburg (Schweiz).

## 110. Isotopentrennung beim Gefrieren von Wasser und Diffusionskonstanten von D und <sup>18</sup>O im Eis.

### Mit Diskussion der Möglichkeit einer Multiplikation der beim Gefrieren auftretenden Isotopentrennung in einer Haarnadelgegenstromvorrichtung

von W. Kuhn und M. Thürkauf.

(18. III. 58.)

#### 1. Einleitung.

Es ist bekannt, dass schweres Wasser ( $D_2O$ ) einen Smp. von  $+3,8^\circ$ ,  $H_2O$  dagegen einen Smp. von  $0^\circ$  und HDO von  $+1,9^\circ$  hat<sup>1)</sup>. Es ist einleuchtend und durch Versuche bestätigt, dass dementsprechend bei der teilweisen Kristallisation eines Gemisches von  $H_2O$  mit HDO bzw.  $D_2O$  eine gewisse *Trennung* von

<sup>1)</sup> V. K. La Mer & W. N. Baker, J. Amer. chem. Soc. 56, 2641 (1934).

leichtem und schwerem Wasser stattfindet. Sie erfolgt in dem Sinne, dass der  $D_2O$ -Gehalt in dem aus der Flüssigkeit sich ausscheidenden, mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Eis *etwas höher* als in der Flüssigkeit ist.

In Analogie hierzu wird bei der Kristallisation von Wasser auch eine teilweise Trennung von  $H_2^{16}O$  und  $H_2^{18}O$  stattfinden und überhaupt wird bei der Kristallisation jeder Verbindung, welche aus einem Gemisch isotoper Molekel-spezies besteht, eine teilweise Trennung der Isotopen stattfinden.

Im folgenden wird im wesentlichen die Trennung von  $H_2O$  und HDO, anschliessend auch die von  $H_2^{16}O$  und  $H_2^{18}O$  besprochen, doch sei bemerkt, dass alle Definitionen und Überlegungen sinngemäss auf jede bei einer Kristallisation eintretende Isotopentrennung übertragen werden können.

a) *Trennparameter*. Wir bezeichnen mit  $C_{E,D}$  und  $C_{E,H}$  die Konzentration an D- bzw. H-Atomen pro Volumeneinheit im Eis und mit

$$\gamma_{E,D} = C_{E,D}/(C_{E,D} + C_{E,H}) \quad (1)$$

die *relative Konzentration* an Deuterium im Eis. In entsprechender Weise definieren wir eine relative Konzentration  $\gamma_{W,D}$  an Deuterium im *flüssigen Wasser*. Nach dem Gesagten ist  $\gamma_{E,D}$  im Eis etwas grösser als  $\gamma_{W,D}$  in dem mit dem Eis im Gleichgewicht stehenden flüssigen Wasser. Wie wir weiter unten sehen werden, dürfen wir erwarten, dass gelten wird:

$$\frac{\gamma_{E,D}}{1 - \gamma_{E,D}} = \frac{\gamma_{W,D}}{1 - \gamma_{W,D}} e^{\delta_{E,W}} \quad (2)$$

wobei  $\delta_{E,W}$  ein für die Trennung von H und D beim Übergang von Eis in Wasser charakteristischer, von den gewählten  $\gamma$ -Werten *nicht* abhängiger Trennparameter ist.

Es ist bekannt, dass *bei der teilweisen Verdampfung* eines Gemisches von  $H_2O$  und  $D_2O$ , wenn  $\gamma_{\text{Dampf,D}}$  die relative Konzentration an D in dem mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampf bedeutet, in entsprechender Weise gilt:

$$\frac{\gamma_{\text{Dampf,D}}}{1 - \gamma_{\text{Dampf,D}}} = \frac{\gamma_{W,D}}{1 - \gamma_{W,D}} e^{\delta_{\text{Dampf,W}}} \quad (3)$$

wobei

$$\delta_{\text{Dampf,W}} = \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{HDO}} \cong \frac{p_{H_2O} - p_{HDO}}{p_{H_2O}} \cong \frac{\Delta}{RT^2} (T_{s,HDO} - T_{s,H_2O}) \quad (3a)$$

der *Trennparameter* für den Verdampfungs- (-oder Kondensations-)Vorgang ist, während  $p_{H_2O}$  bzw.  $p_{HDO}$  die *Sättigungsdrucke* von reinem  $H_2O$  bzw. HDO bei der Versuchstemperatur bedeuten. Es bedeutet weiter:  $\Delta$  die molare Verdampfungswärme,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T_{s,HDO}$  und  $T_{s,H_2O}$  die unter dem gewählten Druck zu beobachtende Siedetemperatur von HDO und  $H_2O$ .

In entsprechender Weise werden wir sehen (siehe unten Gl. (38b)), dass der Trennparameter  $\delta_{E,W}$  beim teilweisen Gefrieren von Wasser gleich sein wird

$$\delta_{E,W} = -\frac{L}{RT^2} (t_{F,HDO} - t_{F,H_2O}) \quad (4)$$

Es bedeuten dabei:  $L$  die molekulare Schmelzwärme des Wassers,  $T$  die absolute Temperatur und  $t_{F,HDO}$  bzw.  $t_{F,H_2O}$  die normale Schmelztemperatur von HDO bzw.  $H_2O$ .

Es wird nun der Trennparameter  $\delta_{E,W}$  für Deuterium bei der teilweisen Kristallisation von Wasser klein, nämlich ungefähr gleich  $1,9 \cdot 10^{-2}$  sein, in ähnlicher Weise wie auch  $\delta_{\text{Dampf},W}$  bei der teilweisen Verdampfung von Wasser gering ist. Es wird dementsprechend der Einzeleffekt, das heisst die Anreicherung von Deuterium im Eis beim einmaligen teilweisen Gefrieren von Wasser *gering* sein und man wird den Vorgang, um zu erheblichen Trennungen zu kommen, entsprechend oft wiederholen müssen.

b) *Vervielfachung des Einzeleffektes*. Nach einem *allgemeinen Multiplikationsprinzip*<sup>2)3)</sup> müsste es möglich sein, in einer entsprechenden Apparatur in *einem* Arbeitsgange eine grundsätzlich beliebig hohe Vervielfachung des Einzeleffekts zu erreichen. Eine Vervielfältigung lässt sich nämlich dann erreichen, wenn sich ein in einem homogenen oder auch heterogenen, zunächst ruhenden System unter stationär aufrechterhaltbaren Bedingungen an zwei um einen Abstand  $a$  voneinander getrennten Punkten (Fig. 1) ein Unterschied um einen Faktor  $(1 + \delta)$  in der relativen Konzentration eines in dem System vorhandenen Bestandteils ausbildet.

Im Falle des beim Gefrieren von Wasser auftretenden Trenneffekts handelt es sich um ein *heterogenes* System, in welchem sich eine Konzentrationsdifferenz zwischen fester und flüssiger Phase gemäss Gl. (2) ausbildet.

Die *Vervielfältigung* des Trenneffekts ergibt sich dadurch, dass die beiden Phasen, zwischen welchen sich eine Konzentrationsdifferenz ausbildet, so wie es an Hand von Fig. 1 besprochen werden soll, im Hauptteil der Apparatur in entgegengesetzter Richtung zueinander bewegt werden und dass an den Enden, an welchen eine Umkehrung der Translationsrichtung erfolgt, die am betreffenden Ende ankommende Phase in die am betreffenden Ende rückströmende Phase umgewandelt wird. Gemäss Fig. 1 wird das Eis, welches spezifisch leichter als Wasser ist, nach oben bewegt und am oberen Ende am Punkte  $P_{E,W}$  geschmolzen, während das mit dem Eis in Berührung stehende Wasser nach unten bewegt und am unteren Ende, am Punkte  $P_{W,E}$ , in Eis übergeführt wird. Man erkennt, dass in dieser Weise ein doppelter *Haarnadelgegenstrom* gebildet wird.

Da sich im Fall von Eis und Wasser das Deuterium gemäss Gl. (2) im Eis anreichert und da im stationären Zustande durch jeden Querschnitt von Fig. 1 gleichviel *Gramm* Eis nach oben wie Wasser nach unten befördert werden, so wird in jedem Querschnitt im Mittel Deuterium nach oben befördert, so dass sich diese Substanz im oberen Teil der Vorrichtung anreichert. Damit dieser Effekt sich laufend vervielfacht, ist es notwendig, dass die aufsteigenden Eiskristalle laufend aus dem sie umgebenden Wasser Deuterium aufnehmen und dafür H an das Wasser abgeben. Es muss neben der Translation ein laufender Austausch von D und H zwischen Eiskristallen und umgebendem Wasser stattfinden. Damit dieser Austausch die *gesamten* festen (und flüssigen) Phasen von Fig. 1 erfasst, ist es notwendig, dass die auszutauschenden Bestandteile (H und

<sup>2)</sup> W. Kuhn & H. Martin, Z. physikal. Chem. (A) **189**, 317 (1941); W. Kuhn, Chem. Ing. Technik **1953**, 12; Dechema Monogr. **21**, 238 (1952).

<sup>3)</sup> B. Hargitay & W. Kuhn, Z. Elektrochem. **55**, 539 (1951); W. Kuhn, Helv. **25**, 252 (1942).

D) aus dem Innern der Eiskristalle an die Grenzfläche gelangen. Aus dieser Forderung und aus dem Umstande, dass diese für den Stoffaustausch zwischen den Phasen erforderliche Diffusion *Zeit* beansprucht, ergibt sich, dass für die Multiplikation des Einzeltrenneffekts in Fig. 1 eine optimale Translationsgeschwindigkeit in der Flüssigkeit, die wir mit  $u_{o,W}$  bezeichnen wollen, sowie eine damit gekoppelte Translationsgeschwindigkeit  $u_{o,E}$  der Eiskristalle besteht. Wenn die Translationsgeschwindigkeit *zu gross* ist, so findet der Stoffaustausch zwischen Eis und Wasser ungenügend statt. Wenn umgekehrt die Translationsgeschwindigkeit *zu klein* ist, so tritt ein Konzentrationsausgleich durch Diffusion, besonders in der flüssigen Phase, in der Längsrichtung und damit eine Zerstörung der Multiplikation ein.

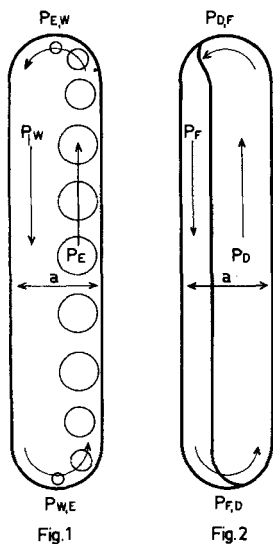


Fig. 1. Haarnadelgegenstrom zur Vervielfachung der bei teilweisem Gefrieren von Wasser auftretenden Trennung von leichtem und schwerem Wasser.

$P_E$  aufsteigende feste Phase (Eis);  $P_W$  abströmende flüssige Phase (Wasser). Ausbildung eines Einzeleffekts in der Querrichtung der Apparatur (Richtung des Vektors a) zwischen Eis und angrenzender Flüssigkeit.  $P_{E,W}$  Phasenumkehr durch Schmelzen des Eises;  $P_{W,E}$  Phasenumkehr durch Gefrieren des Wassers.

Fig. 2. Vervielfachung der beim teilweisen Verdampfen einer Flüssigkeit auftretenden Trennung in einer Fraktioniersäule.

$P_D$  aufsteigender Dampf;  $P_F$  abströmende Flüssigkeit. Ausbildung eines kleinen Unterschiedes in der Zusammensetzung von Flüssigkeit einerseits, Dampf andererseits in der Querrichtung der Apparatur (Richtung des Vektors a).  $P_{D,F}$  Phasenumkehr durch Kondensation des Dampfes;  $P_{F,D}$  Phasenumkehr durch Verdampfen der Flüssigkeit.

Die Verhältnisse, einschliesslich der Vervielfachung des Trenneffektes liegen ganz analog bei der Destillation<sup>3)4)</sup>, für welche das Wesentliche durch die zu Fig. 1 analoge Fig. 2 veranschaulicht wird. Die Analogie zwischen dem Fraktionieraufsatz (Fig. 2) und der soeben beschriebenen Vorrichtung Fig. 1 besteht darin, dass bei der Destillation (Fig. 2) die Dampfphase nach oben bewegt und am obern Ende der Apparatur (Rücklaufkondensator) in die Flüssigkeit übergeführt wird, während die Flüssigkeit am untern Ende der Apparatur (Siedeblase) in den Dampf übergeführt wird. Vorausgesetzt werden muss in Fig. 2, dass der aufsteigende Dampf sich *laufend* mit der herabfliessenden Flüssigkeit durch Stoffaustausch gemäss Gl. (3) ins Gleichgewicht setzt, in ganz analoger Weise wie in Fig. 1 ein laufender Stoffaustausch zwischen aufsteigenden Kristallen und herabfliessender Flüssigkeit zu fordern war.

Um die *Optimumsbedingung* für die Vervielfachung des Trenneffekts in Fig. 1 zu formulieren, stellen wir fest, dass die *Zeit*, welche für die Einstellung

<sup>4)</sup> J. W. Westhaver, Ind. Ing. Chemistry **34**, 126 (1942).

des Gleichgewichts gemäss Gl. (2) durch Stoffaustausch zwischen Eis und Wasser benötigt wird und welche wir mit  $\tau_{\text{quer}}$  bezeichnen wollen<sup>5)</sup>, im wesentlichen durch die Zeit bedingt ist, welche das im Innern der Eiskristalle befindliche H bzw. D benötigt, um durch Diffusion an die Grenzfläche Eis-Wasser zu gelangen. Ist  $\mathfrak{D}_E$  die Diffusionskonstante für H und D in Eis und  $2r$  die mittlere lineare Abmessung eines Eiskristalles, so ist ungefähr

$$\tau_{\text{quer}} = r^2/2 \mathfrak{D}_E \quad (5)$$

Wenn die Translationsgeschwindigkeiten von Eis und von Wasser, die natürlich entgegengesetzt zueinander gerichtet sind, im Betrage ungefähr miteinander übereinstimmen, so erkennt man, dass das den Kristall umgebende Wasser in der Zeit  $\tau_{\text{quer}}$  eine Strecke von der Grösse

$$\Delta Z = u_{0,W} \tau_{\text{quer}} \quad (6)$$

zurücklegt. Ebenso sieht man, dass durch H und D in der Zeit  $\tau_{\text{quer}}$  in der wässrigen Phase mit der Diffusionskonstante  $\mathfrak{D}_W$  durch Diffusion ein Weg von der Grösse

$$\Delta Z_{\text{Diff.}} = \sqrt{2 \tau_{\text{quer}} \mathfrak{D}_W} \quad (6a)$$

zurückgelegt wird. Eine für die Vervielfachung des Trenneffekts optimale Translationsgeschwindigkeit im System Fig. 1 wird, wie für den Fall der Destillation ausführlich begründet wurde<sup>3) 5) 6) 7)</sup>, dann vorliegen, wenn die in der Zeit  $\tau_{\text{quer}}$  erfolgende Translation gerade so gross wie die in derselben Zeit von den Molekeln durch Diffusion zurückgelegte Wegstrecke ist. Die für die Vervielfachung des Trenneffekts optimale Translationsgeschwindigkeit  $u_{0,W}$  erhalten wir daher durch Gleichsetzen von (6) und (6a) unter Berücksichtigung von (5). Wir erhalten

$$u_{0,W} = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{D}_W}{\tau_{\text{quer}}}} = \sqrt{\frac{2 \mathfrak{D}_W}{r^2} \cdot 2 \mathfrak{D}_E} = \frac{2}{r} \sqrt{\mathfrak{D}_W \cdot \mathfrak{D}_E}. \quad (7)$$

Der Weg  $\lambda_0$ , auf welchem sich in der z-Richtung des Systems Fig. 1 bei diesen optimalen Strömungsbedingungen gerade eine Trennstufe ausbildet, ist offenbar gleich

$$\lambda_0 = u_{0,W} \cdot \tau_{\text{quer}} = r \sqrt{\frac{\mathfrak{D}_W}{\mathfrak{D}_E}} \quad (8)$$

Die Trennstufenzahl  $n_0$ , die sich bei optimaler Translationsgeschwindigkeit  $u_{0,W}$  auf der Gesamtlänge  $L$  des Haarnadelgegenstromsystems Fig. 1 ausbildet, ist

$$n_0 = \frac{L}{\lambda_0} = \frac{L}{r} \sqrt{\frac{\mathfrak{D}_E}{\mathfrak{D}_W}}. \quad (9)$$

Wenn an Stelle der optimalen Translationsgeschwindigkeit  $u_{0,W}$  eine andere, etwa die Geschwindigkeit

$$u_W = q \cdot u_{0,W} \quad (10)$$

angewendet wird, so wird die Trennstufenhöhe  $\lambda$  grösser als  $\lambda_0$  und die auf der Strecke  $L$  zu erzielende Vervielfachung  $n$  des Einzeleffekts kleiner als  $n_0$ . Die

<sup>5)</sup> W. Kuhn, Helv. **35**, 1684 (1952); für die Einführung und Definition von  $\tau_{\text{quer}}$  siehe insbes. S. 1690.

<sup>6)</sup> W. Kuhn & K. Ryffel, Helv. **26**, 1693 (1943); W. Kuhn, Helv. **35**, 1684 (1952).

<sup>7)</sup> W. Kuhn, P. Baertschi & M. Thürkauf, Chimia **8**, 109 (1954).

Verhältnisse sind so analog zu den im Falle der Destillation beschriebenen, dass das Ergebnis unmittelbar von dort entnommen werden kann. D. h. es gilt

$$\lambda = \lambda_0(1+q^2)/2q \quad \text{und} \quad n = n_0 2q/(1+q^2) \quad (11)$$

und für den meist vorliegenden Fall, dass  $q \geq 2$  oder 3 ist:

$$\lambda = \lambda_0 q/2 \quad \text{und} \quad n = 2 n_0/q \quad (\text{für } q \geq 2 \text{ oder } 3). \quad (12)$$

Aus der Trennstufenzahl  $n$ , welche sich in der Gesamtapparatur erreichen lässt, ergibt sich, wiederum auf Grund der völligen Analogie zwischen den für die Kristallisation einerseits, für die Destillation andererseits geltenden Beziehungen (2) und (3), dass zwischen der am Ende der Vorrichtung anfallenden Konzentration  $\gamma_{E,D,\text{end}}$  an D und der am Anfang der Vorrichtung vorhandenen Konzentration  $\gamma_{W,D,\text{anf}}$  an D die Beziehung besteht

$$\frac{\gamma_{E,D,\text{end}}}{1-\gamma_{E,D,\text{end}}} = \frac{\gamma_{W,D,\text{anf}}}{1-\gamma_{W,D,\text{anf}}} e^{n\delta_{E,W}}. \quad (13)$$

Wir ersehen aus Beziehung (7), dass wir die für die Vervielfachung des Trenneffekts anzuwendende optimale Strömungsgeschwindigkeit  $u_{0,W}$  angeben können, wenn die linearen Abmessungen ( $2r$ ) der Kristalle, sowie die *Diffusionskonstanten* von D und H im *flüssigen Wasser* ( $\mathfrak{D}_W$ ), sowie *im Eis* ( $\mathfrak{D}_E$ ) bei der Versuchstemperatur gegeben sind. Wir sehen aus Gl. (9) und (12), dass wir nach Festlegung von  $u_{0,W}$  die Trennstufenzahlen  $n_0$  bzw.  $n$  angeben können, welche wir bei Anwendung der Translationsgeschwindigkeit  $u_{0,W}$ , bzw.  $u_W$  zu erwarten haben, und Gl. (13) zeigt, wie alsdann die zu erwartende Endkonzentration durch die Ausgangskonzentration und  $n$  (oder  $n_0$ ) festgelegt ist.

Von den benötigten Bestimmungsstücken  $r$ ,  $\mathfrak{D}_W$ ,  $\mathfrak{D}_E$  und  $\delta_{E,W}$  ist  $\mathfrak{D}_W$ , die Diffusionskonstante von D und H im *flüssigen Wasser* in der Nähe von  $0^\circ$ , bekannt. Es ist  $\mathfrak{D}_W = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ <sup>8)</sup>. Die lineare Abmessung  $2r$  der Eiskristalle ist in gewisser Masse frei wählbar oder jedenfalls messbar. Für die Beurteilung der praktischen Durchführbarkeit einer Vervielfachung des Einzeleffekts in einem Haarnadelgegenstrom gemäss Fig. 1 verbleiben als wesentliche, entscheidende und *zunächst nicht bekannte Grössen* der Trennparameter  $\delta_{E,W}$  sowie die Diffusionskonstanten  $\mathfrak{D}_E$  von D und von H in Eis.

Wir haben uns bemüht, diese Konstanten zu bestimmen.

A. *Trennparameter*  $\delta_{E,W}$ . Für den Trennparameter  $\delta_{E,W}$  für Deuterium bei der Kristallisation von Wasser gab sich ausser der experimentellen Bestimmung auch die Möglichkeit einer auf Modellvorstellungen gestützten Berechnung aus der Gefrierpunktsdifferenz von leichtem und von schwerem Wasser und damit die Möglichkeit eines Vergleichs von Theorie und Erfahrung. Im analogen Fall des Trennparameters  $\delta_{E,W}$  für  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  bei der Kristallisation von Wasser liefert die *experimentelle* Bestimmung von  $\delta_{E,W}$  die Möglichkeit, die Smp.-Differenz von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  *voraus zu berechnen*.

B. *Diffusionskonstanten*. Eine Berechnung der Diffusionskonstanten in Eis auf Grund von Modellvorstellungen war bisher weder für H und D, noch für  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  möglich. Hier war die experimentelle Bestimmung die einzige Möglichkeit zur Ermittlung dieser Konstanten.

<sup>8)</sup> *Jui Hsin Wang*, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4181 (1951).

Im Falle des Wassers stehen sich verschiedene Möglichkeiten hinsichtlich des Transportmechanismus von H und D, sowie von  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  gegenüber. In Frage kommen insbesondere eine Diffusion durch Platzwechsel von einzelnen H- und D-Atomen oder Ionen (Wasserstoffbrücken usw.), von OH-Radikalen oder Ionen, oder eine Diffusion durch Platzwechsel von Molekeln. Es war aus diesem Grunde die gleichzeitige experimentelle Bestimmung der Diffusionskoeffizienten im Eis für H, D,  $^{16}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  ausser für die Prüfung der Möglichkeit einer Vervielfachung von Trenneffekten in Haarnadelgegenstromvorrichtungen auch an sich für die Charakterisierung und Diskussion der Eigenschaften von Eis von Interesse. Die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten soll an erster Stelle besprochen werden.

## 2. Bestimmung der Selbstdiffusion von H und $^{16}\text{O}$ in Eis unter Benützung von $\text{D}_2\text{O}$ und $\text{H}_2^{18}\text{O}$ als Markierungssubstanzen.

a) *Quantitative Beziehungen.* Die Versuchsanordnung zur Messung der Selbstdiffusion von H und  $^{16}\text{O}$  in Eis besteht nach Fig. 3 aus zwei an der Stelle U zusammenstossenden, in Bezug auf die isotope Zusammensetzung verschiedenen Eiszylindern a und b vom Querschnitt Q und der Länge l. Ist  $\Delta c_0 = c_{0a} - c_{0b}$  die vor dem Zusammenfügen der Zylinder (im Zeitpunkt  $t = 0$ ) vorhandene Konzentrationsdifferenz (in gMol pro ml) hinsichtlich  $\text{D}_2\text{O}$  bzw.  $\text{H}_2^{18}\text{O}$

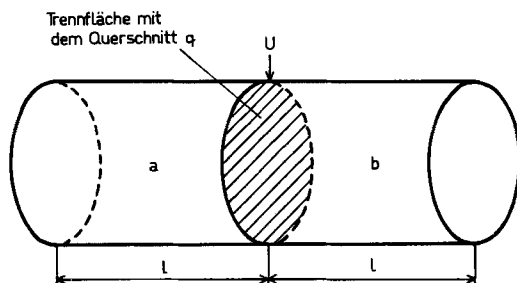


Fig. 3.

Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Messung der Diffusionskoeffizienten in Eis.

und wird bei konstanter Temperatur die Versuchsdauer  $T$  so gewählt, dass die in der Zeit  $T$  erfolgende mittlere Verschiebung von D bzw.  $^{18}\text{O}$  klein gegen die Länge  $l$  der Eisschichten ist, so gilt für den Diffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}$ <sup>9)</sup>

$$\mathfrak{D} = s^2 \pi / (\Delta c_0)^2 Q^2 T^{10}) \quad (14)$$

<sup>9)</sup> Siehe z. B. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, New York 1952, S. 22.

<sup>10)</sup> Eine besonders einfache, näherungsweise Begründung dieser Beziehung erhält man wie folgt: In der Zeit  $T$  verschiebt sich eine Molekel im Mittel um die Strecke  $\bar{l}_T = \sqrt{2 \mathfrak{D} T}$ . Zu Beginn des Versuches befinden sich im Volumen  $\bar{l}_T Q$  des Zylinders a  $n_0 \Delta = c_0 \bar{l}_T Q$  mehr hervorgehobene Molekeln als in einem entsprechenden Volumen des Zylinders b. Von diesen  $n_0$  Molekeln treten in der Zeit  $T$   $s = n_0/2$  durch den Querschnitt U, da die Strecke  $\bar{l}_T$  nach allen Richtungen zurückgelegt wird. Somit erhält man

$$\text{oder} \quad s^2 = (\Delta c_0)^2 \mathfrak{D} T Q^2 / 2$$

$$\mathfrak{D} = 2 s^2 / (\Delta c_0)^2 Q^2 T.$$

Diese Näherung unterscheidet sich von der genauen Formel (14) um den Faktor  $\pi/2 = 1,57$ .

Dabei bedeutet  $s$  die Zahl von Grammmolekeln an hervorgehobener Substanz, also an  $D_2O$  oder  $H_2^{18}O$ , die in der Zeit  $T$  durch die Trennfläche  $U$  des Querschnittes  $Q$  hindurchdiffundiert sind. Auf Grund der Beziehung (14) lässt sich der Diffusionskoeffizient  $\mathfrak{D}$  bei Berücksichtigung der Abmessungen der Eisblöcke aus Konzentrationsmessungen vor und nach dem Versuch bestimmen.

b) *Herstellung der Eisblöcke.* Für die Diffusionsmessungen wurden *polykristalline*, zylindrische und glasklare in Plexiglas gefasste Eisblöcke verwendet. Sie wurden mit der in Fig. 4a und b dargestellten Vorrichtung wie folgt hergestellt.

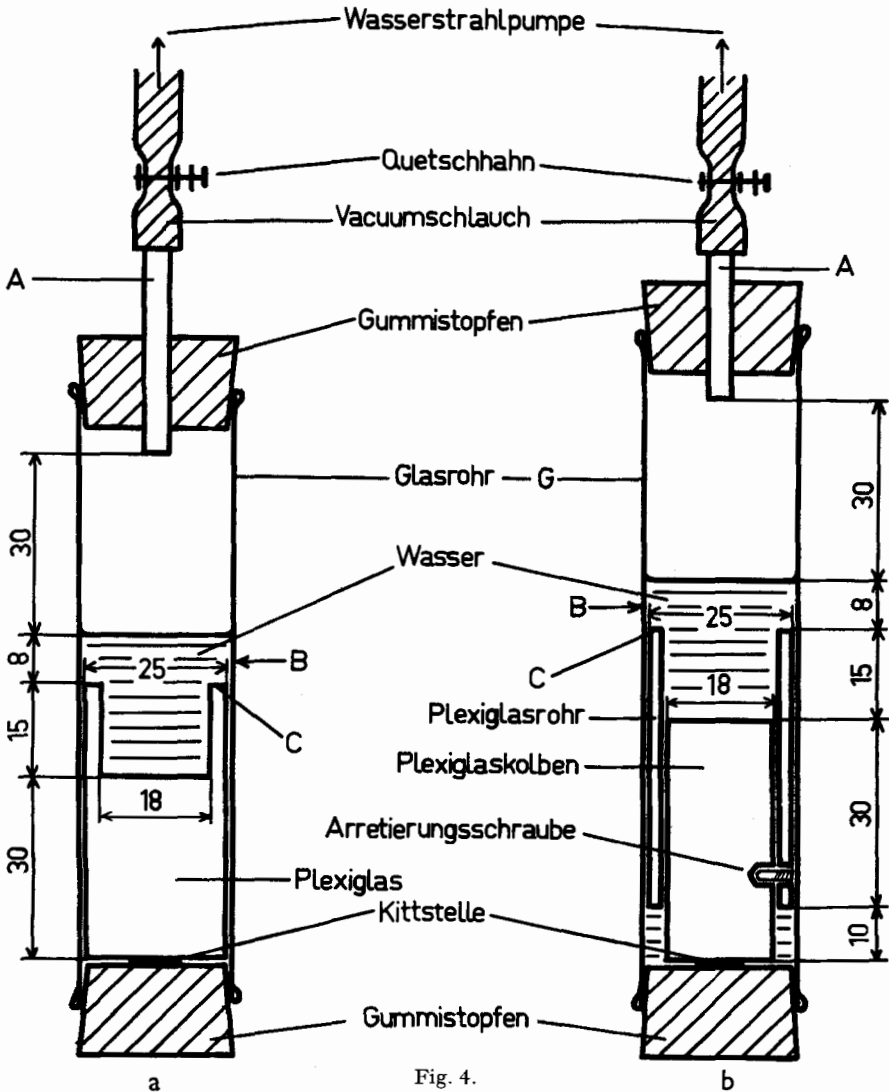


Fig. 4.

Vorrichtung zur Herstellung von zylindrischen, in Plexiglas gefassten Eisblöcken aus natürlichem und aus  $D_2O$  bzw.  $H_2^{18}O$ -haltigem Wasser. Die Zahlen bedeuten Millimeter.



Durch Evakuieren mit einer am Rohr A angeschlossenen Wasserstrahlpumpe wird das Wasser luftfrei gemacht. Dies ist notwendig, da sonst die gelöste Luft beim Gefrieren in Form von kleinen Blasen im Eis eingeschlossen wird. Ein eventuelles Wandern der Plexiglaszylinder C innerhalb des Glasrohrs G wird durch Ankitten der Zylinder (mit Kolloidium) an den unteren Gummistopfen verhindert.

Nach dem Entgasen und Auspumpen werden im Wasser, über dem sich jetzt nur noch Wasserdampf befindet, durch Eintauchen der Vorrichtung in die Gasatmosphäre eines mit Trockeneisstückchen beschickten *Dewar*-Gefäßes einige kleine Eiskristalle erzeugt. Mit diesen Impfkristallen versehen, wird die Vorrichtung bis zur Stelle B in eine Kühlflüssigkeit von ca.  $-1^\circ$  eingetaucht. Unter diesen Umständen gefriert das Wasser in der Bohrung des Plexiglaszylinders innert ungefähr 10 Std. zu einem klaren Eisblock. Das Glasrohr soll nicht tiefer als bis zur Stelle B in die Kühlflüssigkeit eingetaucht werden, da sonst das Wasser von obenher zufriert, wobei kein klares Eis gebildet wird. Nach dem Gefrieren wird das Glasrohr mit der Hand angewärmt, so dass der Eisblock von der Wandung loschmilzt und aus dem Glasrohr herausgenommen werden kann.

c) Zusammenfügen und Trennen der Eisblöcke.

1. Methode. Von den beiden aus den Glasrohren herausgenommenen Eisblöcken wird im Kälteraum bei  $-10^\circ$  das über den Plexiglaszylinder vorstossende Eis bis zum Rand C (Fig. 4) abgeschliffen. Dies geschieht durch kreisendes Bewegen des Eisblockes auf einem Schmirgeltuch, das auf einer Glasplatte aufgespannt ist. Bis nahe an den Rand C des Plexiglaszylinders wird mit grobem, dann mit feinem Schmirgeltuch (Nr. 240) bis auf den Plexiglasrand geschliffen. Auf diese Weise wird an jedem Zylinder mit einer Genauigkeit von ca.  $1/100$  mm eine durch das Ende des Plexiglaszylinders definierte ebene Grenzfläche erhalten.

Nun werden die beiden Eisblöcke, von welchen der eine aus natürlichem Wasser, der andere aus Wasser mit ca. 10 Mol-%  $D_2O$  und 2 Mol-%  $H_2^{18}O$  besteht, in der in Fig. 5 dargestellten Weise zusammengefroren. Auf den Eisblock aus natürlichem Wasser, dessen Temperatur nur wenig unter  $0^\circ$  liegen darf, wird ein Tropfen natürliches Wasser von  $0^\circ$  gegeben. Dann wird sofort der  $D_2O/H_2^{18}O$ -Eisblock darauf gedrückt, bis die beiden Blöcke zusammengefroren sind (diese Manipulation geschieht ebenfalls im Kälteraum bei  $-10^\circ$ ).

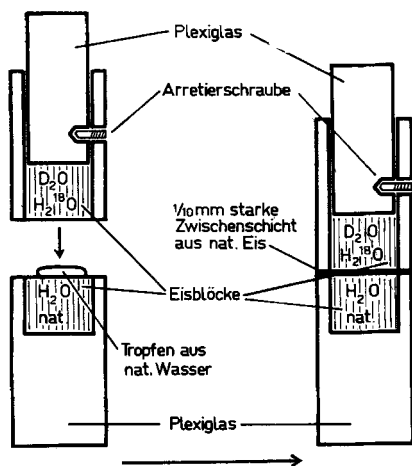


Fig. 5.

Zusammenfrieren von einem Eisblock aus natürlichem Wasser und einem solchen aus Wasser mit ca. 10 Mol-%  $D_2O$  und 2 Mol-%  $H_2^{18}O$ .

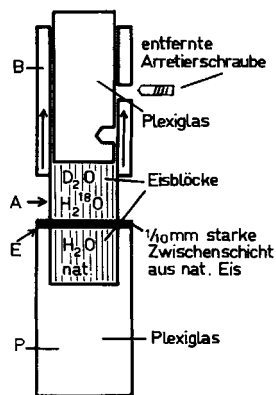


Fig. 6.

Trennung der zusammengefrorenen Eisblöcke unter Erfassung der ursprünglichen Grenzfläche.

Dabei entsteht zwischen den beiden Eisblöcken eine  $\frac{1}{10}$  mm starke Schicht aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Eis. Es muss beachtet werden, dass zum Zusammenfrieren der Eisblöcke kein  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -haltiges Wasser verwendet werden darf. Das letztere besitzt einen über  $0^\circ$  liegenden Smp. (im vorliegenden Falle ca.  $+0,4^\circ$ ), so dass beim Aufbringen von solchem flüssigem Wasser auf  $\text{H}_2\text{O}$ -Eis ein Teil des  $\text{H}_2\text{O}$ -Eises zum Schmelzen kommt, ein Vorgang, der eine die Messwerte verfälschende Vermischung zur Folge hat. Die zusammengefrorenen Eisblöcke werden nun in dem in Abschnitt d beschriebenen Thermostaten 4–5 Wochen in einem gut verschlossenen Glasrohr (siehe Fig. 8) bei  $-1,5$  bis  $-2,0^\circ$  aufbewahrt. Nach dieser Zeit werden die Eisblöcke an ihrer ursprünglichen Grenzfläche, die durch den Rand des Plexiglaszylinders markiert ist, voneinander getrennt. Diese Trennung wird im Kälteraum bei  $-10^\circ$  durchgeführt. Sie wird durch Fig. 6 veranschaulicht. Durch leichtes Wärmen mit der Hand wird der Plexiglaszylinder B vom  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Eisblock losgeschmolzen und von der Grenzfläche weggeschoben. Dann wird der  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Eisblock an der Stelle A mit einer Laubsäge quer durchgesägt. Das zunächst über den Rand E des Plexiglaszylinders P hinausragende Eisstück wird nach der zu Beginn dieses Abschnittes beschriebenen Methode bis auf den Rand E des Plexiglaszylinders abgeschliffen. Dadurch wird die ursprüngliche Grenzfläche des  $\text{H}_2\text{O}$ -Eises mit einer Genauigkeit von ca.  $\frac{1}{100}$  mm wieder erfasst. Bei der Auswertung der Konzentrationsmessungen bezüglich  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  im  $\text{H}_2\text{O}$ -Eisblock muss die  $\frac{1}{10}$  mm starke Zwischenschicht aus  $\text{H}_2\text{O}$ -Eis, die ja bei der Trennung mit abgeschliffen wurde, berücksichtigt werden (siehe Abschnitt e).

Der bei der Trennung zerstörte  $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Eisblock ist bei dieser Trennmethode für eine Konzentrationsbestimmung verloren. Bei der im folgenden beschriebenen zweiten Methode können an beiden Eisblöcken Konzentrationsmessungen durchgeführt werden. Dies ist für die Prüfung der Messresultate nützlich, da bei den vorliegenden Bedingungen des Diffusionsversuches die Konzentrationsänderungen in den beiden Eisblöcken symmetrisch zueinander sein müssen.

2. Methode. Da bei einer Versuchsdauer von 4 bis 5 Wochen die mittlere Verschiebung  $\bar{I}$  im Eis zufolge des kleinen Diffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}_E$  nur ungefähr 0,25 mm beträgt, ist die Genauigkeit der Messung sehr von der Präzision abhängig, mit der die beiden Eisblöcke nach dem Diffusionsversuch an ihrer ursprünglichen Grenze voneinander getrennt werden können. Am genauesten kann diese Grenze erfasst werden, wenn die beiden Eisblöcke nach dem Diffusionsversuch ohne mechanische Bearbeitung wieder voneinander getrennt werden können. Dies ist möglich, wenn die beiden Blöcke nicht mit einem Tropfen  $\text{H}_2\text{O}$  zusammengefroren, sondern trocken aneinander gelegt werden. Die folgenden Überlegungen zeigen an Hand von Fig. 7, dass die Diffusion durch einen engen zwischen den Eisblöcken liegenden und mit Wasserdampf gesättigten Luftspalt in Wirklichkeit nicht merklich behindert wird.

Es soll gemäss Fig. 7 der Fall einer *stationären Diffusion* in der Richtung x betrachtet werden. Aus Gründen der Kontinuität muss für die Zahl der Mo-

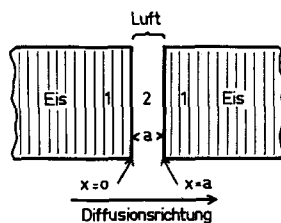


Fig. 7.

Diffusion im Eis über einen mit Wasserdampf gesättigten Luftspalt.

lekeln  $dn/dt$ , etwa an HDO, welche pro  $\text{cm}^2$  und sec. durch einen zur x-Richtung senkrechten Querschnitt, sowohl im Eis als auch in dem die Eisblöcke trennenden Luftspalt, hindurchtreten, gelten

$$\frac{dn}{dt} = -\mathfrak{D}_1 \frac{dc_1}{dx} = -\mathfrak{D}_2 \frac{dc_2}{dx}. \quad (15)$$

Dabei bedeuten  $\mathfrak{D}_1$  und  $\mathfrak{D}_2$  die Diffusionskoeffizienten,  $c_1$  und  $c_2$  die Konzentrationen an HDO im Eis und im Luftspalt, welche letzterer in der x-Richtung die Abmessung  $a$  besitzen soll.

Kennzeichnen wir die an der Stelle  $x = 0$ , bzw.  $x = a$  geltende Konzentration durch Hinzufügen des Index 0 bzw. a, und bezeichnet  $\varrho_1$  die Dichte des Eises,  $\varrho_2$  die Dichte von bei der Versuchstemperatur gesättigtem Wasserdampf, so haben wir an den bei  $x = 0$  und  $x = a$  liegenden Grenzflächen

$$\frac{c_{10}}{c_{20}} = \frac{\varrho_1}{\varrho_2}; \quad c_{20} = c_{10} \frac{\varrho_2}{\varrho_1}; \quad c_{2a} = c_{1a} \frac{\varrho_2}{\varrho_1}. \quad (16)$$

Für den Fall der stationären Diffusion gilt daher

$$\frac{dc_2}{dx} = \frac{c_{2a} - c_{20}}{a} = \frac{c_{1a} - c_{10}}{a} \cdot \frac{\varrho_2}{\varrho_1} \quad (17)$$

und wegen (15)

$$\mathfrak{D}_1 \frac{dc_1}{dx} = \mathfrak{D}_2 \frac{c_{1a} - c_{10}}{a} \cdot \frac{\varrho_2}{\varrho_1}$$

oder

$$c_{1a} - c_{10} = \frac{\mathfrak{D}_1}{\mathfrak{D}_2} a \frac{dc_1}{dx} \cdot \frac{\varrho_1}{\varrho_2} \quad (18)$$

$c_{1a} - c_{10}$  ist die Konzentrationsdifferenz an Deuterium, welche zwischen dem bei  $x = a$  und  $x = 0$  vorhandenen Eis verwirklicht sein muss, damit im Luftspalt der gleiche Stofftransport wie in den an den Luftspalt angrenzenden Eisblöcken stattfindet. Diese Differenz ist ein Mass für den durch den Luftspalt verursachten Diffusionswiderstand. Zur weiteren Veranschaulichung dieses Widerstandes ermitteln wir die Strecke  $b$ ,

$$b = \frac{c_{1a} - c_{10}}{dc_1/dx}$$

welche wir im Eis (links und rechts des Luftspaltes) in der x-Richtung zurücklegen müssen, um die Konzentrationsdifferenz (18) zu beobachten. Wir erhalten wegen (18)

$$b = a \mathfrak{D}_1 \varrho_1 / \mathfrak{D}_2 \varrho_2. \quad (19)$$

$b$  ist die Dicke der Eisschicht, welche hinsichtlich des im stationären Zustand auftretenden Konzentrationsabfalls und damit hinsichtlich des Diffusionswiderstandes mit der Luftschicht der Dicke  $a$  äquivalent ist. Nun ist bei  $0^\circ$   $\varrho_1 = 0,9$ ;  $\varrho_2 = 4,8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\mathfrak{D}_1 = 1 \cdot 10^{-10}$ ;  $\mathfrak{D}_2 = 0,2 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ , so dass

$$b = a \cdot 10^{-4}$$

wird.

*Ein mit Wasserdampf gesättigter Luftspalt von z. B. 1 mm Dicke bietet also bei  $0^\circ$  einen 10-mal kleineren Diffusionswiderstand als eine Eisschicht von gleicher Dicke.*

Es muss zu dieser Berechnung bemerkt werden, dass ein *Übergangswiderstand* für den Stoffdurchtritt durch die Grenzfläche bei  $x = 0$  und  $x = a$  in Fig. 7 *nicht* in Rechnung gestellt wurde. Nach einer vor einiger Zeit durchgeführten Berechnung<sup>11)</sup> wäre jede der Grenzflächen in Fig. 7 für den Widerstand des Stoffdurchtritts äquivalent mit einer Dampfschicht der Dicke

$$w_1 = \frac{0,6}{\varphi M_{\text{PmmHg}}} \frac{T}{273} \text{ cm}, \quad (19a)$$

wobei  $M$  das Molekulargewicht der diffundierenden Substanz und  $\varphi$  den Bruchteil der Molekeln angibt, welche beim Auftreffen aus dem Gasraum auf der Grenzfläche Fest-Gas *nicht* elastisch reflektiert werden, sondern zu einem Stoffaustausch zwischen Gas und festem Stoff Anlass geben. Für Eis-Wasserdampf bei  $0^\circ$  ergibt sich aus (19a)

$$w_1 = 0,6/\varphi \cdot 20 \cdot 5 \cong 0,6/100 \varphi \text{ cm}. \quad (19b)$$

Die Berücksichtigung dieses Grenzflächenübergangs-Widerstandes hat zur Folge, dass die Eisschicht der Dicke  $b$ , welche hinsichtlich des Stoffaustausches einem Luftspalt der Dicke  $a$  cm äquivalent ist, anstatt durch (19) gegeben wird durch (19c):

$$b = \frac{D_1}{D_2} \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( a + \frac{1,2}{100 \varphi} \right) \text{ cm}. \quad (19c)$$

Aus den angegebenen Zahlen folgt

$$b = a \cdot 10^{-4} + \frac{1,2}{\varphi} \cdot 10^{-6} \text{ cm}. \quad (19d)$$

Es müsste also der Akkomodationskoeffizient  $\varphi < 10^{-4}$  sein, damit in unserm Falle, in welchem  $a \cong 3 \cdot 10^{-2}$  cm ist, eine merkliche Beeinflussung der Versuchsergebnisse in Frage kommen könnte.

Auf Grund der angedeuteten Abschätzung wurden in den jetzt zu beschreibenden Versuchen die nach der Methode 1 geschliffenen Trennflächen der in Plexiglass Fassungen vom Typ a (Fig. 4) befindlichen Eisblöcke so aneinander gefügt, dass zwischen ihnen ein Luftspalt von etwa 0,3 mm Dicke vorhanden war. Eine auf dem Plexiglasrand liegende Gummidichtung schloss das System nach aussen ab.

Nachdem in dieser Weise ein Block aus gewöhnlichem Eis und ein 10%  $D_2O$  und 2%  $H_2^{18}O$  enthaltender Eisblock etwa 3 Wochen bei  $-1,5$  bis  $-2^\circ$  belassen worden waren, wurde festgestellt, dass zufolge des *Dampfdruckunterschiedes* zwischen den Eisstücken eine ca. 0,1 mm starke Schicht von leichtem Eis auf die Grenzfläche des schweren Eises übersublimiert war.

Es handelte sich, wie angedeutet, um eine Störung, welche von dem ungefähr 10proz.  $D_2O$ -Gehalt und damit vom kleineren Dampfdruck der einen Probe herrührte. Zur Vermeidung dieser Störung wurde in nachfolgenden Versuchen Gleichheit der Dampfdrucke beider Proben dadurch hergestellt, dass dem einen Eisblock 2,396 Mol-%  $^{18}O$ , dem andern 0,247 Mol-%  $D_2O$  beigemischt wurde. Die Gleichheit der Dampfdrucke dieser Proben ergibt sich mit Hilfe der in Kapitel 3 angegebenen Trennparameter  $\delta$  für die destillative Trennung von  $H_2^{16}O$  und  $D_2O$  einerseits und von  $H_2^{18}O$  andererseits.

<sup>11)</sup> W. Kuhn, Helv. 37, 1407 (1954).

Gleichzeitig wurde die Spaltweite so klein als möglich gemacht, indem die geschliffenen Grenzflächen der beiden Eisblöcke direkt aufeinander gelegt wurden (siehe Fig. 8). Es wurde nämlich festgestellt, dass unter sonst gleichen Versuchsbedingungen bei kleinen Spaltweiten weniger Eis übersublimiert als bei grossen. Nach 4–5 Wochen Versuchszeit bei  $-1,5$  bis  $-2,0^\circ$  waren die Eisblöcke, trotzdem sie sich berührten, nicht zusammengefroren. Sie konnten mit unveränderten Grenzflächen auseinandergenommen werden. Die zur Auswertung des Versuches nötige Messung der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Konzentration konnte nun an *beiden* Eisblöcken durchgeführt werden.

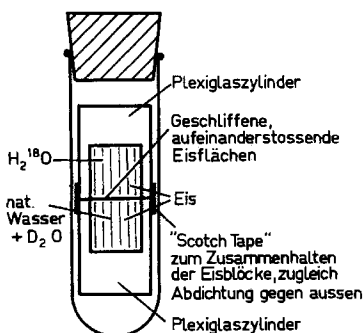


Fig. 8.

Trocken zusammengefügte Eisblöcke in einem verschlossenen Glasrohr zum Aufbewahren im Thermostaten (siehe auch Fig. 4).

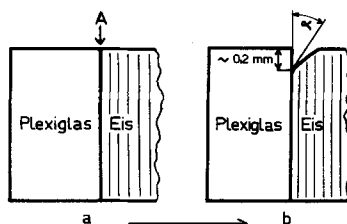


Fig. 9.

Ausbildung eines Randwinkels  $\alpha$  zwischen Plexiglas und Eis.  
a) Zustand bei Versuchsbeginn. b) Zustand nach 4–5 Wochen bei  $-1,5$  bis  $-2,0^\circ$ .

An den im Plexiglas gefassten Eisblöcken wurde noch folgende interessante Beobachtung gemacht. Wenn ein solcher Eisblock 4–5 Wochen bei  $-1,5$  bis  $-2,0^\circ$  aufbewahrt wird, so kann an der in Fig. 9 mit A bezeichneten Stelle, an welcher die zunächst eine einzige Ebene bildenden Berührungsflächen Plexiglas-Luft und Eis-Luft zusammenstossen, die in Fig. 9b dargestellte Veränderung festgestellt werden.

Durch Verdampfen von Eis am Rande A des Plexiglaszylinders entstand eine keilförmige Rille von ca. 0,2 mm Tiefe, die sich mit grosser Präzision über den ganzen Umfang des Eiszylinders erstreckte. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte in der Grösse der Grenzflächenspannungen Eis/Luft, Eis/Plexiglas und Plexiglas/Luft begründet sein. Insbesondere ist einzusehen, dass der sich bildende Randwinkel  $\alpha$  durch die genannten Grenzflächenspannungen bestimmt sein muss. Die Entstehung der Rille und die Ausbildung eines bestimmten Randwinkels hat man sich dabei so vorzustellen, dass bei einer Änderung von  $\alpha$  die Grösse der Grenzflächen Eis/Luft, Plexiglas/Luft sowie Plexiglas/Eis geändert wird und dass dabei solange freie Energie gewonnen werden kann, bis ein Randwinkel der bestimmten Grösse  $\alpha$  erreicht ist. Diese zur Verfügung stehende freie Energie ermöglicht die für die Bildung der Rille notwendige isotherme Sublimation.

d) *Thermostat zum Aufbewahren der Eisblöcke.* Der Thermostat, in welchem die einzelnen Eisblöcke hergestellt und die zusammengesetzten Blöcke bei  $-1,5$  bis  $-2,0^{\circ}$  4–5 Wochen aufbewahrt wurden, ist in Fig. 10 dargestellt. Im Dewar-Gefäß A befindet sich als Kühlflüssigkeit 50-proz. Alkohol, der mit Hilfe eines Rührers B durchmischt wird.

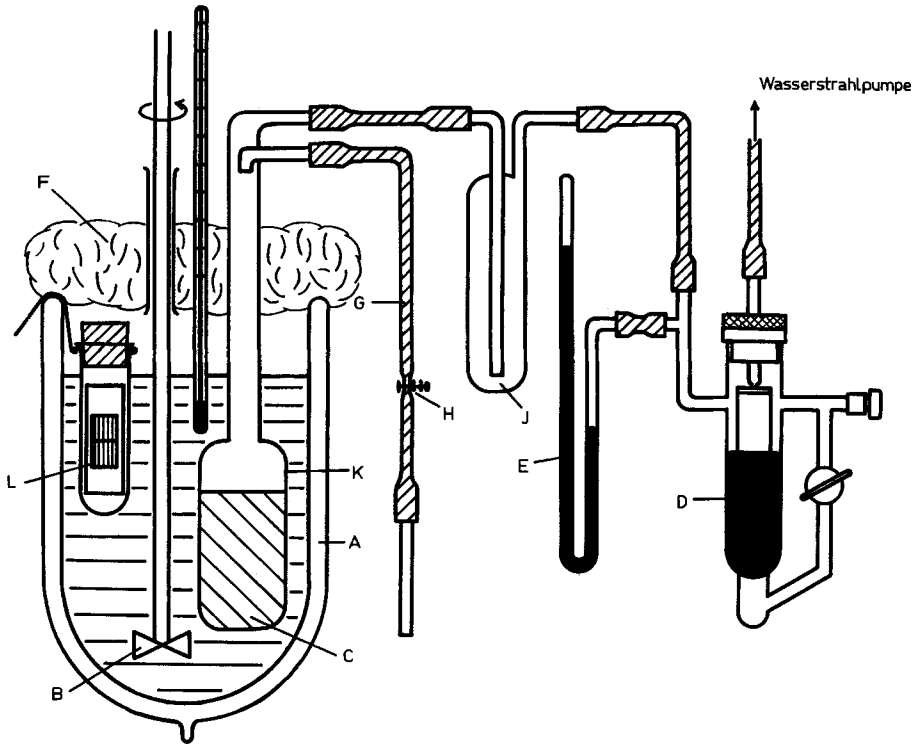


Fig. 10.

Thermostat zur Messung der Selbstdiffusion in Eis bei  $-1,5$  bis  $-2,0^{\circ}$ .

Die Drehzahl des Rührers wird so niedrig als möglich gewählt, damit nicht zu viel Wärme durch Reibung entwickelt wird. Als Kühlaggregat dient der mit Äther gefüllte ca. 600 ml fassende Kolben C, in welchem mit Hilfe des cartesischen Manostaten D ein bestimmtes Vakuum aufrecht erhalten wird. Zur Erzeugung einer Temperatur von  $-1,5$  bis  $-2,0^{\circ}$  muss ein mit dem Barometer E gemessener Druck von 160 mm Hg eingestellt werden. Ist das Dewar-Gefäß mit einem gut sitzenden Wattestück F abgeschlossen, so beträgt der Ätherverbrauch bei einer Zimmertemperatur von  $20^{\circ}$  ca. 400 ml pro Tag. Das Einlassen von frischem, vorgekühltem Äther geschieht durch den mit einem Quetschhahn H verschlossenen Schlauch G. Dabei schützt die Vorlage J Manostat und Barometer vor überspritzendem Äther. Es muss darauf geachtet werden, dass der Kolben C nie höher als bis zur Stelle K mit Äther gefüllt wird, da sonst eine zu kleine Verdampfungsoberfläche zur Verfügung steht, was ein Ansteigen der Temperatur im Thermostaten zur Folge hat. Die Eisblöcke L befinden sich in einem verschlossenen Glasrohr, das mit einem Drahtbügel in die Kühlflüssigkeit eingehängt ist. Bei Schwankungen der Zimmertemperatur von  $\pm 3^{\circ}$  lassen sich im beschriebenen Thermostaten Temperaturen mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2^{\circ}$  aufrecht erhalten, ohne dass der Druck am Manostaten D nachreguliert werden muss.

e) *Messergebnisse.* Versuche, bei welchen die Eisblöcke nach der in Abschnitt c beschriebenen 2. Methode zusammengefügt und getrennt wurden, lieferten durch Messung der  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -Konzentration vor und nach dem Versuch und unter Zuhilfenahme der Formel (14) unmittelbar den Selbstdiffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}_E$  bezüglich  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Dagegen war es wegen der bei diesen Versuchen angewendeten sehr schwachen Markierung des «gewöhnlichen» Eises mit  $\text{D}_2\text{O}$  nicht möglich, gleichzeitig neben dem Diffusionskoeffizienten für  $^{18}\text{O}$  auch denjenigen für  $\text{D}$  zu bestimmen. Eine solche gleichzeitige Bestimmung der *beiden* Diffusionskoeffizienten gelingt dagegen bei den nach Methode 1 *mit direktem* Kontakt der beiden Blöcke durchgeführten Versuchen. Bei jenen Versuchen (Methode 1) war eine Korrektur dafür anzubringen, dass beim Zusammenlegen und Zusammenfrieren der beiden Blöcke eine  $\frac{1}{10}$  mm dicke Zwischenschicht von gewöhnlichem Eis zwischen den Blöcken aus gewöhnlichem und aus mit  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ -markiertem Eis entstand, eine Zwischenschicht, welche bei der Aufarbeitung durch Abschleifen entfernt, also bei der nachfolgenden Analyse des aus gewöhnlichem Eis bestehenden Blockes nicht mitgemessen wurde. Eine entsprechende Korrektur kann leicht in Gl. (14) angebracht werden. Von dieser Korrektur *unabhängig* ist die bei Anwendung dieser Methode mögliche Entscheidung über das Bestehen eines *Unterschiedes* der Diffusionskoeffizienten für  $\text{D}$  einerseits, für  $^{18}\text{O}$  andererseits. Das Ergebnis der Versuche nach Methode 1 geht dahin, dass innerhalb der Messgenauigkeit von etwa 20% ein Unterschied in den Diffusionskonstanten von  $\text{D}_2\text{O}$  einerseits, von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  andererseits *nicht* festgestellt wird.

Der *Betrag* des Selbstdiffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}_E$  wird am genauesten durch die Versuche nach Methode 2 ermittelt. Er stimmt innerhalb der Messfehler mit den nach Methode 1 nach Anwendung der genannten Korrektur ermittelten Werten überein. Indem bei Methode 1 neben gewöhnlichem Wasser markiertes Wasser mit 2 Mol-%  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  und 10 Mol-%  $\text{D}_2\text{O}$ , bei Methode 2 markiertes Wasser mit 2 Mol-%  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  angewendet wurde, ergab sich im Mittel aus 6 Versuchen

$$\mathfrak{D}_E \approx 1,0 \cdot 10^{-10} \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}. \quad (20)$$

Die zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}_E$  nötigen  $\text{D}$  und  $^{18}\text{O}$ -Bestimmungen wurden einerseits durch Dichtemessungen mit Hilfe eines Schwimmers, andererseits mit Hilfe eines Massenspektrometers<sup>12)</sup> durchgeführt.

f) *Mechanismus des Diffusionsvorganges.* Da die Diffusionsgeschwindigkeiten bezüglich  $\text{D}$  und  $^{18}\text{O}$  bei den gleichzeitig mit  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  markierten Versuchen innerhalb der Messgenauigkeit von 20% miteinander übereinstimmen, *ist anzunehmen, dass die Selbstdiffusion in Eis im wesentlichen durch diffundierende Wassermolekeln und nicht durch diffundierende Wasserstoffionen oder H-Atome zustande kommt.* Die bei unseren Messungen gefundene Übereinstimmung der Diffusionskonstanten von  $\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  in Eis steht übrigens in einer interessanten Parallele zu einer ähnlichen Feststellung, die von *Jui Hsin Wang*<sup>8)</sup> bei Selbstdiffusionsmessungen an *flüssigem* Wasser gemacht

<sup>12)</sup> Consolidated Nier 21-201.

wurde. Wang fand sogar um etwa 40% grössere Diffusionskoeffizienten für Messungen mit einer  $H_2^{18}O$ -Markierung gegenüber solchen mit einer Markierung mit  $D_2O$ . Solche Unterschiede der Selbstdiffusionskoeffizienten werden möglicherweise bei entsprechender Steigerung der Messgenauigkeit auch bei der Selbstdiffusion in Eis festzustellen sein.

g) *Platzwechsel-Häufigkeit.* Die Diffusionskonstante  $\mathfrak{D}_E = 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$  der Wassermolekeln in Eis ist etwa  $10^5$ mal kleiner als die Diffusionskonstante derselben Molekeln in flüssigem Wasser. Trotzdem würde die Vorstellung, dass die Wassermolekeln im festen Wasser nur selten Platz wechseln, unrichtig sein. Wir erhalten ein Bild von der *tatsächlichen Häufigkeit der Platzwechsel* benachbarter Wassermolekeln im Eis durch die folgende Überlegung: Das Molvolumen des Eises ist  $20 \text{ cm}^3$ ; das Volumen, welches jeder einzelnen Wassermolekel im Eis zur Verfügung steht, ist infolgedessen  $33 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 = (3,2 \cdot 10^{-8})^3 \text{ cm}^3$ . Wenn wir die Molekelmittelpunkte auf einer in die x-Richtung weisenden Geraden in Abständen von  $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , also in solchen Abständen, dass benachbarte Molekeln sich gerade berühren, anordnen, so sind auf einer Strecke  $a$  genau  $n = a \cdot 10^8/3,2$  Molekeln vorhanden und es sind ebenso viele Platzwechsel, alle im selben Sinne in der x-Richtung notwendig, damit eine Molekel in der x-Richtung eine Strecke  $a$  zurücklegt. Damit bei statistischem Platzwechsel  $n$  Schritte in vorgeschriebener Richtung zurückgelegt werden, sind  $n^2$  (anstatt  $n$ ) Platzwechsel notwendig; für die Zurücklegung einer Strecke  $a$  sind daher  $(a \cdot 10^8/3,2)^2$  Platzwechsel erforderlich. Wenn jeder Platzwechsel zwischen in der x-Richtung benachbarten Molekeln  $1/\nu$  Sekunden erfordert, wenn also jede Molekel mit ihren Nachbarn in der x-Richtung pro Sekunde  $\nu$ mal den Platz wechselt, so erfährt die einzelne Molekel in  $\tau$  Sekunden  $\tau \cdot \nu$  Platzwechsel. Die Zeit  $\tau$ , welche die Molekel benötigt, um durch Diffusion in der x-Richtung eine Strecke  $a$  zurückzulegen, ergibt sich daher aus der Gleichsetzung

$$[a \cdot 10^8/3,2]^2 = \tau \nu \quad \text{oder} \quad a^2 = [3,2/10^8]^2 \tau \nu. \quad (20a)$$

Andererseits gilt bekanntlich für das Quadrat der in einer Zeit  $\tau$  in der x-Richtung erfolgenden mittleren Verschiebung  $a$ :

$$a^2 = 2 \mathfrak{D}_E \tau. \quad (20b)$$

Die Gleichsetzung von (20b) und (20a) gibt, wenn für die Diffusionskonstante  $\mathfrak{D}_E$  in (20b) der Zahlenwert aus (20) eingesetzt wird:

$$\nu = 2 \cdot 1,0 \cdot 10^{-10} [10^8/3,2]^2 = 1,9 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}.$$

Die Zahl der Platzwechsel, welche *eine hervorgehobene Molekel insgesamt*, d. h. sowohl in der x-Richtung, als auch in der y- und in der z-Richtung *zusammen* pro Sekunde erfährt, ist dreimal grösser, also

$$3 \nu = 6 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}.$$

Man sieht, dass trotz der Kleinheit der Diffusionskonstante im festen Eis sehr häufiger Platzwechsel der vorhandenen Molekeln mit ihren unmittelbaren Nachbarn stattfindet.



### 3. Bestimmung des Trennparameters $\delta$ .

a) *Berechnung*<sup>13)</sup>. Bei niedrigen Deuteriumkonzentrationen liegt im Wasser zur Hauptsache ein Gemisch von  $\text{H}_2\text{O}$  und HDO vor; die Konzentration an  $\text{D}_2\text{O}$ -Molekeln ist dann zu vernachlässigen. Ferner darf das System  $\text{H}_2\text{O}/\text{HDO}$  als nahezu ideales Gemisch betrachtet werden. Die Vermischungswärme von  $\text{H}_2\text{O}$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  beträgt nur ca. 1–2 cal. pro Mol<sup>14)</sup>. Daher gilt bei der Temperatur  $t$  für den Partialdruck  $p_{\text{E},\text{D},\gamma_{\text{ED}},t}$  bezüglich HDO über dem Eis mit der HDO-Konzentration  $\gamma_{\text{E},\text{D}}$

$$p_{\text{E},\text{D},\gamma_{\text{ED}},t} = p_{\text{E},\text{D},\gamma_{\text{ED}}=1,t} \gamma_{\text{E},\text{D}}. \quad (21)$$

In Worten: Der Partialdruck bezüglich HDO über Eis mit der HDO-Konzentration  $\gamma_{\text{ED}}$  ist bei der Temperatur  $t$  gleich dem Dampfdruck von Eis aus reinem HDO ( $\gamma_{\text{ED}} = 1$ ) bei der Temperatur  $t$ , multipliziert mit der im Eis vorliegenden HDO-Konzentration  $\gamma_{\text{ED}}$ . Dabei bedeutet  $\gamma_{\text{ED}}$  den Molenbruch bezüglich HDO im Eis. (Siehe Gl. (1)). Die Indices E, D und t bedeuten Eis, HDO und *Celsius*-Temperatur. Entsprechendes gilt für den Partialdruck bezüglich  $\text{H}_2\text{O}$  über dem Eis:

$$p_{\text{E},\text{H},\gamma_{\text{EH}},t} = p_{\text{E},\text{H},\gamma_{\text{EH}}=1,t} \gamma_{\text{E},\text{H}} = p_{\text{E},\text{H},\gamma_{\text{EH}}=1,t} (1 - \gamma_{\text{E},\text{D}}). \quad (22)$$

Der Index H bedeutet  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ebenso können die Partialdrucke über dem mit dem Eis im Gleichgewicht stehenden *Wasser* beschrieben werden:

$$p_{\text{W},\text{D},\gamma_{\text{WD}},t} = p_{\text{W},\text{D},\gamma_{\text{WD}}=1,t} \gamma_{\text{W},\text{D}}, \quad (23)$$

$$p_{\text{W},\text{H},\gamma_{\text{WH}},t} = p_{\text{W},\text{H},\gamma_{\text{WH}}=1,t} \gamma_{\text{W},\text{H}} = p_{\text{W},\text{H},\gamma_{\text{WH}}=1,t} (1 - \gamma_{\text{W},\text{D}}), \quad (24)$$

wobei der Index W Wasser bedeutet (siehe Gl. (2)).

Man bemerkt, dass  $p_{\text{W},\text{D},\gamma_{\text{WD}}=1,t}$  oder kürzer  $p_{\text{W},\text{D},t}$  mit dem in § 1 eingeführten Sättigungsdruck  $p_{\text{HDO}}$  des HDO bei der Temperatur  $t$  und  $p_{\text{W},\text{H},\gamma_{\text{WH}}=1,t}$  oder kürzer  $p_{\text{W},\text{H},t}$  mit dem Sättigungsdruck  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  bei der Temperatur  $t$  identisch ist. Die Temperaturabhängigkeit dieser Sättigungsdrucke, sowie der Sättigungsdrucke von kristallisiertem HDO und  $\text{H}_2\text{O}$  wird durch die *Clausius-Clapeyron*'sche Beziehung beschrieben. Die darin erscheinende Verdampfungswärme  $A$  bzw. Sublimationswärme  $\Sigma$  darf innerhalb der in Frage kommenden kleinen, in der Nähe von  $0^\circ$  liegenden Temperaturintervalle je als konstant betrachtet werden. Somit gilt für den Dampfdruck  $p_{\text{W},\text{H},t}$  von reinem  $\text{H}_2\text{O}$  über Wasser bei der Temperatur  $t$

$$(p_{\text{H}_2\text{O}})_t = p_{\text{W},\text{H},t} = p_{\text{W},\text{H},t=0^\circ} \left( 1 + \frac{A_{\text{H}}}{RT^2} t \right). \quad (25)$$

Dabei bedeutet  $A_{\text{H}}$  die Verdampfungswärme von  $\text{H}_2\text{O}$ .

Weiter gilt unter den gleichen Bedingungen für den Dampfdruck  $p_{\text{E},\text{H},t}$  von gefrorenem, reinem  $\text{H}_2\text{O}$  bei der Temperatur  $t$

$$p_{\text{E},\text{H},t} = p_{\text{E},\text{H},t=0^\circ} \left( 1 + \frac{\Sigma_{\text{H}}}{RT^2} t \right) \quad (26)$$

wobei  $\Sigma_{\text{H}}$  die Sublimationswärme von  $\text{H}_2\text{O}$  ist.

<sup>13)</sup> Siehe auch R. E. Weston, *Geochimica Cosmochimica Acta* **8**, 281 (1955).

<sup>14)</sup> A. Eucken & K. Schäfer, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. Fachgr. III (N.F.)* **1**, 109 (1935).

Analog gilt für den Dampfdruck  $p_{W,D,t}$  von reinem HDO über Wasser bei der Temperatur  $t$

$$(p_{HDO})_t = p_{W,D,t} = p_{W,D,t=\xi} \left( 1 + \frac{A_D}{RT^2} (t - \xi) \right). \quad (27)$$

Dabei ist  $\xi$  die bei  $+1,9^\circ$  liegende Schmelztemperatur von HDO<sup>15)</sup> und  $A_D$  dessen Verdampfungswärme. Ferner ist der Dampfdruck von reinem gefrorenem HDO bei der Temperatur  $t$

$$p_{E,D,t} = p_{E,D,t=\xi} \left( 1 + \frac{\Sigma_D}{RT^2} (t - \xi) \right), \quad (28)$$

wobei  $\Sigma_D$  die Sublimationswärme von HDO ist.

Man stellt fest, dass man für die Beziehung (3a) in der jetzigen Bezeichnung und für die Temperatur  $\xi$ , d. h. für den Smp. des HDO schreiben kann

$$p_{W,D,t=\xi} = p_{W,H,t=\xi} e^{-\delta_{\text{Dampf},W}}. \quad (29)$$

Man sieht ausserdem, dass am Smp. des  $H_2O$  die Dampfdrucke von flüssigem und kristallisiertem  $H_2O$  übereinstimmen und dass Entsprechendes am Smp. des HDO zu gelten hat; d. h. es wird gelten:

$$p_{W,H,t=0^\circ} = p_{E,H,t=0^\circ} \quad \text{und} \quad p_{W,D,t=\xi} = p_{E,D,t=\xi}. \quad (29a)$$

Mit Hilfe von (29) und (29a) sowie unter teilweiser Benützung von (25) bis (28) lassen sich jetzt die Beziehungen (25) bis (28) so umformen, dass anstatt  $p_{E,H,t=0^\circ}$ ,  $p_{W,D,t=\xi}$  usw. auf der rechten Seite dieser Gleichungen überall  $p_{W,H,t=0^\circ}$ , also  $p_{H_2O}$  bei  $t=0^\circ$  als Proportionalitätsfaktor vorkommt: bei (26) ist dies wegen (29a) sofort evident. Im Falle von Gl. (27) erhält man

$$p_{W,D,t} = e^{-\delta_{\text{Dampf},W}} \cdot p_{W,H,t=0^\circ} \left( 1 + \frac{A_H}{RT^2} \xi \right) \left( 1 + \frac{A_D}{RT^2} (t - \xi) \right) \quad (30)$$

und im Falle von Gl. (28)

$$p_{E,D,t} = e^{-\delta_{\text{Dampf},W}} \cdot p_{W,H,t=0^\circ} \left( 1 + \frac{A_H}{RT^2} \xi \right) \left( 1 + \frac{\Sigma_D}{RT^2} (t - \xi) \right). \quad (31)$$

Diese Ausdrücke für  $p_{W,D,t}$ ,  $p_{E,D,t}$  und  $p_{E,H,t}$  setzen wir in die Beziehungen (21) bis (24) ein und beachten dabei, dass  $\gamma_{W,D} = 1 - \gamma_{W,H}$  und  $\gamma_{E,D} = 1 - \gamma_{E,H}$  ist und erhalten

$$p_{E,D,\gamma_{ED},t} = e^{-\delta_{\text{Dampf},W}} \cdot p_{W,H,t=0^\circ} \left( 1 + \frac{A_H}{RT^2} \xi \right) \left( 1 + \frac{\Sigma_D}{RT^2} (t - \xi) \right) \gamma_{E,D} \quad (32)$$

und aus (23) und (30)

$$p_{W,D,\gamma_{WD},t} = e^{-\delta_{\text{Dampf},W}} \cdot p_{W,H,t=0^\circ} \left( 1 + \frac{A_H}{RT^2} \xi \right) \left( 1 + \frac{A_D}{RT^2} (t - \xi) \right) \gamma_{W,D}. \quad (33)$$

Weiter folgt aus (22) und (26)

$$p_{E,H,(1-\gamma_{ED}),t} = p_{W,H,t=0^\circ} \left( 1 + \frac{\Sigma_H}{RT^2} t \right) (1 - \gamma_{E,D}) \quad (34)$$

<sup>15)</sup> Es wird angenommen, dass der Smp. einer  $H_2O/D_2O$ -Mischung linear mit dem  $D_2O$ -Gehalt der Mischung zunimmt. Da der Smp. von reinem  $D_2O$  bei  $3,8^\circ$  liegt, so muss unter dieser Annahme der Smp. von «HDO» bei  $1,9^\circ$  liegen. In Wirklichkeit wird reines HDO wegen der in Wasser verlaufenden Disproportionierungs-Reaktion  $2HDO = H_2O + D_2O$  nicht existieren.

und aus (24) und (25)

$$P_{W,H,(1-\gamma_{WD}),t} = P_{W,H,t=0^\circ} \left(1 + \frac{A_H}{RT^2} t\right) (1 - \gamma_{W,D}). \quad (35)$$

Hier sind die Partialdrucke hinsichtlich HDO und H<sub>2</sub>O über Eis von hinsichtlich H und D beliebiger Zusammensetzung und auch über flüssigem Wasser von beliebiger Zusammensetzung bei beliebigen in der Nähe von 0° liegenden Temperaturen in Funktion von der Zusammensetzung des Eises bzw. des flüssigen Wassers und bekannten zusätzlichen Parametern angegeben. Auf Grund dieser Gleichungen erhalten wir einen Zusammenhang zwischen der Konzentration  $\gamma_{E,D}$  an Deuterium im Eis und der Konzentration  $\gamma_{W,D}$  an Deuterium im mit dem Eis im Gleichgewicht stehenden flüssigen Wasser, indem wir bedenken, dass die Partialdrucke zweier miteinander im Gleichgewicht stehender Phasen (Eis und Wasser) sowohl hinsichtlich HDO als auch hinsichtlich H<sub>2</sub>O bei der Temperatur, bei welcher die Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen, übereinstimmen müssen. Es muss also, wenn  $\gamma_{E,D}$  und  $\gamma_{W,D}$  die relative Deuteriumkonzentration von miteinander im Gleichgewicht befindlichem Eis und flüssigem Wasser sind, gelten

$$P_{E,D,\gamma_{ED},t} = P_{W,D,\gamma_{WD},t}; \quad P_{E,H,\gamma_{EH},t} = P_{W,H,\gamma_{WH},t} \quad (36a)$$

und

$$P_{E,D,(1-\gamma_{EH}),t} = P_{W,D,(1-\gamma_{WH}),t}; \quad P_{E,H,(1-\gamma_{ED}),t} = P_{W,H,(1-\gamma_{WD}),t} \quad (36b)$$

Aus (32) und (33) erhalten wir auf Grund von (36a) und aus (34) und (35) auf Grund von (36b) als Beziehungen zwischen  $\gamma_{E,D}$  und  $\gamma_{W,D}$

$$\begin{aligned} \gamma_{E,D} \left(1 + \frac{\Sigma_D}{RT^2} (t - \xi)\right) &= \gamma_{W,D} \left(1 + \frac{A_D}{RT^2} (t - \xi)\right) \\ (1 - \gamma_{E,D}) \left(1 + \frac{\Sigma_H}{RT^2} t\right) &= (1 - \gamma_{W,D}) \left(1 + \frac{A_H}{RT^2} t\right). \end{aligned}$$

Indem wir diese beiden Gleichungen durcheinander dividieren, erhalten wir zunächst

$$\frac{\gamma_{E,D}}{1 - \gamma_{E,D}} \cdot \frac{1 - \gamma_{W,D}}{\gamma_{W,D}} = \frac{1 + \frac{A_D}{RT^2} (t - \xi)}{1 + \frac{A_H}{RT^2} t} \cdot \frac{1 + \frac{\Sigma_H}{RT^2} t}{1 + \frac{\Sigma_D}{RT^2} (t - \xi)} \quad (37)$$

In dieser Gleichung bedeutet  $t$  die (zunächst noch nicht bekannte, aber zwischen 0° und  $\xi^\circ$  liegende) Temperatur, bei welcher Eis von der relativen Deuteriumkonzentration  $\gamma_{E,D}$  mit Wasser von der relativen Deuteriumkonzentration  $\gamma_{W,D}$  im Gleichgewicht steht. Wir erhalten eine Vereinfachung dieses Ausdrucks, indem wir feststellen, dass  $tA/RT^2$  und  $t\Sigma/RT^2$  klein gegenüber 1 sein werden. Es wird dann, wenn wir die Quadrate dieser kleinen Grössen vernachlässigen und beachten, dass  $\Sigma - A = L$  gleich der molekularen Schmelzwärme von Eis ist:

$$\frac{\gamma_{E,D}}{1 - \gamma_{E,D}} \cdot \frac{1 - \gamma_{W,D}}{\gamma_{W,D}} = 1 + \frac{L_H - L_D}{RT^2} t + \frac{L_D}{RT^2} \xi. \quad (38)$$

Da  $L_H - L_D$  sicher viel kleiner als  $L_D$  und da ferner  $0 < t < \xi$  sein wird, kann der mittlere Summand in (38) gegenüber den beiden übrigen vernach-

lässtigt werden, so dass man als Beziehung zwischen den Deuteriumkonzentrationen von Eis und von mit dem Eis im Gleichgewicht stehendem flüssigem Wasser erhält

$$\frac{\gamma_{E,D}}{1-\gamma_{E,D}} = \frac{\gamma_{W,D}}{1-\gamma_{W,D}} \left( 1 + \frac{L_D}{RT^2} \xi \right). \quad (38a)$$

Wir vergleichen (37) oder (38) und (38a) mit Gleichung (2) und stellen fest, dass die relative Konzentration an Deuterium von deuteriumhaltigem Wasser und von mit diesem Wasser im Gleichgewicht stehendem Eis tatsächlich die in Gl. (2) angegebene Form besitzt. Für den in Gl. (2) eingeführten, für die Trennung von H und D durch Kristallisation von Wasser charakteristischen Parameter  $\delta_{E,W}$  erhalten wir durch Vergleich von (2) mit (38a):

$$e^{\delta_{E,W}} \simeq 1 + \delta_{E,W} = 1 + \frac{L_D}{RT^2} \xi$$

und schliesslich

$$\delta_{E,W} = \frac{L_D}{RT^2} \xi. \quad (38b)$$

Setzt man in (38b) für die molekulare Schmelzwärme  $L_D$  des HDO 1500 cal. und für den Smp.  $\xi = 1,9^\circ$ , so wird

$$\delta_{E,W} = 1,86 \cdot 10^{-2}. \quad (38c)$$

(für die Trennung von H und D durch teilweise Kristallisation von Wasser)

Es ist im übrigen interessant, dass der bei der teilweisen Kristallisation eines Gemisches auftretende Trennparameter nach (38b) nur von der molekularen Schmelzwärme  $L$  sowie von der Differenz  $\xi$  der Schmelztemperatur der Komponenten, jedoch *nicht* vom Trennparameter  $\delta_{\text{Dampf},W}$  abhängt, welcher für die Trennung *desselben* Gemisches durch teilweise Verdampfung massgebend ist.

b) *Experimentelle Bestimmung der Trennparameter  $\delta_{E,W}$  für die Trennung von D einerseits, von  $^{18}\text{O}$  andererseits durch teilweise Kristallisation von Wasser.* Um die Beziehungen (38b) bzw. (38c) im Falle der Trennung von H und D durch teilweises Gefrieren von Wasser zu prüfen und den  $\delta_{E,W}$ -Wert für die Anreicherung von  $^{18}\text{O}$ , ebenfalls bei der Kristallisation von Wasser, zu finden, wurde  $\delta$  *experimentell* bestimmt. Ein sofort einleuchtendes Verfahren zur experimentellen Bestimmung würde darin bestehen, aus einer grossen Wassermenge eine sehr kleine Menge von Eis zur Ausscheidung zu bringen und im ausgeschiedenen Eis einerseits, im flüssigen Wasser andererseits die Deuterium- und  $^{18}\text{O}$ -Konzentration festzustellen. Da eine einwandfreie Abtrennung einer *sehr* kleinen Eismenge nicht leicht ist, wurde aus einer vorgegebenen Wassermenge ein kleiner, aber *endlicher* Bruchteil als Eis zur Ausscheidung gebracht. Um  $\delta_{E,W}$  aus den bei einem solchen Versuch erhaltenen Daten zu bestimmen, ist es notwendig, eine Betrachtung über die bei Ausscheidung einer *endlichen* Menge von Eis erfolgenden Konzentrationsverschiebungen anzustellen.

Vorgegeben seien  $n_0$  Grammolekeln Wasser mit der Deuteriumkonzentration  $\gamma_0$ . In einer Zwischenphase des Versuchs seien noch  $n$  Mole flüssiges Wasser mit der Deuteriumkonzentration  $\gamma_n$  vorhanden. Aus dieser Wassermenge

werden  $dn$  Mole als Eis zur Ausscheidung gebracht. Ist  $\gamma_E$  die relative Konzentration des Deuteriums in den  $dn$  Molen des zur Ausscheidung gelangenden Eises, so ist die relative Konzentration des Deuteriums in den  $(n - dn)$  Molen zurückbleibenden flüssigen Wassers gleich

$$\gamma_{n-dn} = \frac{n\gamma_n - dn\gamma_E}{n - dn}. \quad (39)$$

Nach Gl. (2) ist in der jetzigen Bezeichnung

$$\frac{\gamma_E}{1 - \gamma_E} = \frac{\gamma_n}{1 - \gamma_n} e^{\delta_{E,W}}$$

oder, für den in unserm Versuche verwirklichten Fall, dass

$$\gamma_E \ll 1; \gamma_n \ll 1; \delta_{E,W} \ll 1 \text{ ist:}$$

$$\gamma_E = \gamma_n (1 + \delta_{E,W}).$$

Man erhält damit

$$\gamma_{n-dn} = \gamma_n - \frac{dn}{n} \gamma_n \delta_{E,W}$$

oder

$$\frac{d\gamma}{dn} = \frac{\gamma_n}{n} \delta_{E,W}. \quad (40)$$

Die Integration von (40) liefert mit der Grenzbedingung, dass für  $n = n_0$  die Konzentration  $\gamma = \gamma_0$  sein soll

$$\ln \gamma_n = \delta_{E,W} \cdot \ln n + \ln \gamma_0 - \delta_{E,W} \ln n_0 \quad (41)$$

oder

$$\frac{\gamma_n}{\gamma_0} = \left( \frac{n}{n_0} \right)^{\delta_{E,W}} \quad (41a)$$

Mit Hilfe von (41a) kann  $\delta_{E,W}$  angegeben werden, wenn die Ausgangskonzentration  $\gamma_0$  und die nach Ausscheidung von

$$n_E = n_0 - n \quad (42)$$

Mol Eis im flüssigen Wasser verbleibende D-Konzentration  $\gamma_n$  festgestellt wird.

Falls aus  $n_0$  Molen des vorgelegten Wassers nur eine *kleine* Menge ( $n_E$  Mole) Eis ausgeschieden wird, ist es einfacher, anstatt  $\gamma_n$  im verbleibenden flüssigen Wasser die *mittlere* Konzentration  $\bar{\gamma}_E$  im ausgeschiedenen Eis zu messen. Es gilt auf Grund der Stoffbilanz hinsichtlich des vorhandenen Deuteriums

$$\gamma_n \cdot n = \gamma_0 \cdot n_0 - \bar{\gamma}_E \cdot n_E. \quad (42a)$$

Indem wir (41a) nach  $\delta_{E,W}$  auflösen und (42a) berücksichtigen, erhalten wir

$$\delta_{E,W} \ln \frac{n}{n_0} = \ln \frac{\gamma_n}{\gamma_0} \quad (43)$$

und

$$\delta_{E,W} = \frac{\ln \frac{\gamma_n}{\gamma_0}}{\ln \frac{n}{n_0}} = \frac{\ln \frac{\gamma_0 n_0 - \bar{\gamma}_E n_E}{\gamma_0 (n_0 - n_E)}}{\ln \frac{n_0 - n_E}{n_0}} \cong \frac{\bar{\gamma}_E - \gamma_0}{\gamma_0} \left[ 1 + \frac{1}{2} \frac{n_E}{n_0} \right]. \quad (43a)$$

Auf Grund der Beziehung (43a) lässt sich, solange die Menge  $n_E$  des zur Kristallisation gebrachten Wassers relativ klein gegenüber der Menge  $n_0$  des in den Versuch eingesetzten flüssigen Wassers ist, der Trennparameter  $\delta_{E,W}$

aus dem Deuteriumgehalt  $\bar{\gamma}_E$  des ausgeschiedenen Eises, dem Gehalt  $\gamma_0$  des eingesetzten Wassers sowie  $n_E$  und  $n_0$  bestimmen.

Bei solchen Versuchen ist dafür Sorge zu tragen, dass das etwa im Zeitpunkt  $\tau_1$  zur Ausscheidung gelangende Eis stets genau mit dem in diesem Zeitpunkt als Flüssigkeit vorliegenden Wasser bezüglich HDO und  $H_2^{18}O$  gemäss Gl. (2) im Gleichgewicht steht. Es ist qualitativ einzusehen, dass bei zu grosser Ausscheidengeschwindigkeit des Eises eine Fraktionierung gemäss Gl. (2) überhaupt ausbleibt. Indem in einer Versuchsreihe die Ausscheidengeschwindigkeit unter sonst gleichen Bedingungen des Rührens geändert wurde, konnte diejenige Ausscheidengeschwindigkeit festgestellt werden, unterhalb deren der Fraktionierungseffekt unverändert bleibt und welche demgemäss als erlaubt zu betrachten ist.

Die Messungen wurden mit dem in Fig. 11 dargestellten Apparat durchgeführt.

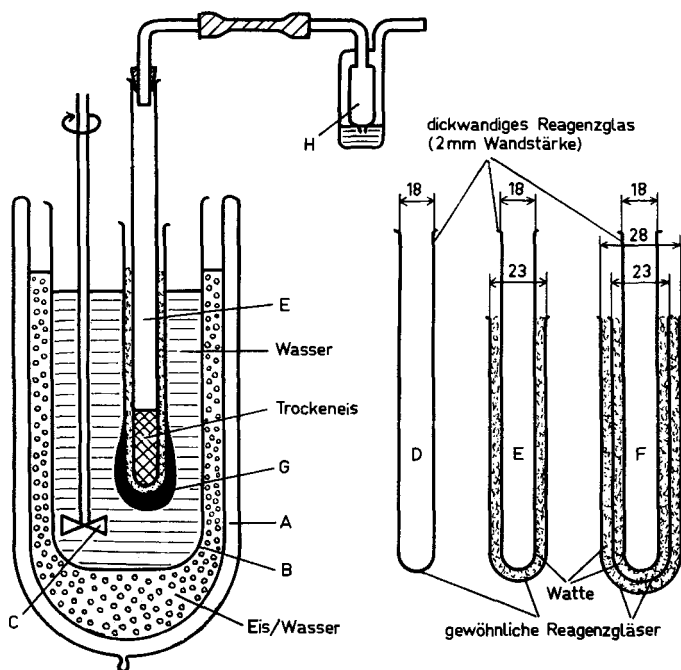


Fig. 11.

Apparat zum Ausscheiden einer bestimmten Menge Eis bei Schmelztemperatur. D, E und F sind «kalte Finger» mit verschiedener Wärmeleitfähigkeit zur Erzeugung verschiedener Ausscheidengeschwindigkeiten. Die Zahlen bedeuten Millimeter.

Ein Dewar-Gefäss A wird mit Eis, das ca. 10 Mol-%  $D_2O$  und 1 Mol-%  $H_2^{18}O$  enthält, gefüllt. Das Gefäss B enthält ca. 350 ml Wasser mit derselben D- und  $^{18}O$ -Konzentration. Es wird mit Hilfe eines Rührers C kräftig durchmischt. Am «kalten Finger» E (bzw. D oder F), welcher pulverisiertes Trockeneis enthält, werden ca. 10 g glasklares Eis G ausgeschieden. Mit Hilfe des Blasenzählers H kann das Ende des Gefriervorganges (verbrauchtes Trockeneis) festgestellt werden. Durch die Verschiedenheit der Wärmeisolationen an den «kalten Fingern» D, E und F konnten die Ausscheideweiten für ca. 10 g Eis zwischen 5, 20 und 50 Min. variiert werden.

Die mit diesen Ausscheidezeiten durchgeführten Messungen zeigten folgendes: Der bei Messungen mit 20 Min. Ausscheidezeit gefundene Wert von  $(\gamma_E - \gamma_0)$  war rund 100% grösser als der Wert aus Messungen, bei welchen die Ausscheidezeit 5 Min. betragen hatte. Hingegen lagen die Unterschiede der beobachteten  $(\gamma_E - \gamma_0)$ -Werte bei Messungen mit 20 und 50 Min. Ausscheidezeit innerhalb der Streuung der Messwerte, welche bei Versuchen mit ein und derselben Ausscheidezeit beobachtet wurden. Somit darf angenommen werden, dass keine störenden kinetischen Effekte auftreten, wenn 10 g Eis innerhalb 20–50 Min. unter den beschriebenen Bedingungen ausgeschieden werden.

Zur  $\delta_{E,W}$ -Bestimmung wurden je drei Messungen mit rund 20 und 50 Min. Ausscheidezeit durchgeführt. Die zur Bestimmung der Differenz des D bzw.  $^{18}\text{O}$ -Gehaltes zwischen ausgeschiedenem Eis und vorgelegtem Wasser notwendigen D- und  $^{18}\text{O}$ -Messungen wurden einerseits durch Dichtemessungen mit Hilfe eines Schwimmers, andererseits mit Hilfe eines Massenspektrometers<sup>12)</sup> durchgeführt.

*Messergebnisse:* Beim Vorlegen von Wasser mit 10,23 Mol-%  $\text{D}_2\text{O}$  und 1,09 Mol-%  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  wurden unter Verwendung von (43a) die folgenden Messergebnisse erhalten:

Vers.	Ausscheidezeit	Vorgelegtes Wasser	Ausgeschiedenes Eis	Differenz des D-Gehaltes in Mol-%	Differenz des $^{18}\text{O}$ -Gehaltes in Mol-%	$\delta$ bez. D	$\delta$ bez. $^{18}\text{O}$
1	25'	328 g	9,0 g	0,180	$0,74 \cdot 10^{-2}$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$7,3 \cdot 10^{-4}$
2	20'	292 g	7,2 g	0,174	$0,41 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-4}$
3	26'	258 g	9,5 g	0,185	$0,54 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$
4	42'	290 g	6,0 g	0,165	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$
5	48'	274 g	10,0 g	0,160	$0,47 \cdot 10^{-2}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$
6	48'	254 g	11,0 g	0,172	—	$1,71 \cdot 10^{-2}$	—

Daraus erhält man für den Trennparameter  $\delta_{E,W}$  bezüglich Deuterium

$$\delta_{E,W} = 1,71 \cdot 10^{-2} \pm 0,05 \cdot 10^{-2}.$$

(Trennparameter für Deuterium bei teilweiser Kristallisation von Wasser)

Dieser gemessene Wert stimmt mit dem aus Gl. (38b) berechneten Werte ( $\delta_D = 1,86 \cdot 10^{-2}$ ) recht gut überein.

Für den Trennparameter  $\delta_{^{18}\text{O}}$  bezüglich  $^{18}\text{O}$  erhält man

$$\delta_{E,W} = 4,8 \cdot 10^{-4} \pm 0,8 \cdot 10^{-4}.$$

(Trennparameter für  $^{18}\text{O}$  bei teilweiser Kristallisation von Wasser)

Der verhältnismässig grosse Fehler des  $\delta_{^{18}\text{O}}$ -Wertes rührt davon her, dass die Grösse der Konzentrationsverschiebung  $(\gamma_E - \gamma_0)$  bezüglich  $^{18}\text{O}$  bereits mit der Messgenauigkeit des verwendeten Massenspektrometers vergleichbar wird.

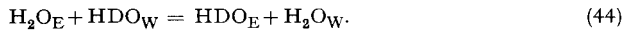
Mit Hilfe der Formel (38b) und dem gemessenen Trennparameter  $\delta_{E,W}$  bez.  $^{18}\text{O}$  kann über den Smp. des reinen  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  eine Aussage gemacht werden. Wird angenommen, dass die Schmelzwärme  $L$  des  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  ungefähr gleich der Schmelzwärme des  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  ist, so folgt für den Smp. des reinen  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ , der ja in der Nähe von  $0^\circ$  liegen muss:

$$F_{\text{H}_2^{18}\text{O}} = +5 \cdot 10^{-2} \pm 0,8 \cdot 10^{-2}.$$

#### 4. Beziehung des Trennparameters $\delta_{E,W}$ zu andern Vorgängen und verwandten Trennparametern.

Wir haben bereits hervorgehoben, dass der bei der teilweisen Kristallisation von Wasser für die Trennung von Deuterium (oder von  $^{18}\text{O}$ ) massgebende Trennparameter  $\delta_{E,W}$  vom Trennparameter  $\delta_{\text{Dampf},W}$  bei der teilweisen Verdampfung *nicht* abhängt. Es darf aber erwähnt werden, dass zwischen  $\delta_{E,W}$  und den Trennparametern  $\delta_{\text{Dampf},W}$  und  $\delta_{\text{Dampf},E}$  bei der teilweisen Verdampfung von flüssigem Wasser einerseits, von Eis andererseits eine Beziehung besteht.

Ebenso ist es möglich,  $\delta_{E,W}$  als Gleichgewichtskonstante eines chemischen Vorganges aufzufassen: Der Austausch von Deuterium zwischen flüssigem Wasser und Eis kann als eine chemische Reaktion betrachtet werden mit der Bruttoformel



Die Indices E und W bedeuten den Aggregatzustand Eis und flüssiges Wasser.

Wenn wir (44) als chemische Reaktion betrachten, so gilt, wenn die in eckige Klammern gesetzten Symbole Konzentrationen andeuten sollen und  $K_c$  die Gleichgewichtskonstante bedeutet,

$$\frac{[\text{HDO}_E] \cdot [\text{H}_2\text{O}_W]}{[\text{H}_2\text{O}_E] \cdot [\text{HDO}_W]} = K_c \quad (45)$$

oder, unter Benützung der in Gl. (1) ff. definierten relativen Konzentrationen:

$$\frac{\gamma_{E,D} (1 - \gamma_{W,D})}{(1 - \gamma_{E,D}) \gamma_{W,D}} = K_c. \quad (46)$$

Der Vergleich mit Gl. (2) zeigt sofort, dass

$$K_c = e^{\delta_{E,W}} \quad (47)$$

ist.  $e^{\delta_{E,W}}$  ist somit nichts anderes als die Gleichgewichtskonstante  $K_c$  der Reaktion (44). Entsprechendes würde für den Austausch von  $^{16}\text{O}$  gegen  $^{18}\text{O}$  zwischen flüssigem Wasser und Eis gelten.

Was die Beziehung von  $\delta_{E,W}$  zu den bei der Verdampfung von Wasser bzw. von Eis auftretenden Trennparametern  $\delta_{\text{Dampf},W}$  und  $\delta_{\text{Dampf},E}$  betrifft, so erinnern wir, wiederum für den Fall der Trennung von H und D, daran, dass bei der teilweisen Verdampfung von flüssigem Wasser für die relative Konzentration des D im Dampf einerseits, in der Flüssigkeit andererseits die Beziehung (3) gilt. In analoger Weise gilt bei der teilweisen Verdampfung von Eis, wenn  $\delta_{\text{Dampf},E}$  den bei der Verdampfung von Eis hinsichtlich der Trennung von Deuterium massgebenden Trennparameter bedeutet:

$$\frac{\gamma_{\text{Dampf},D}}{1 - \gamma_{\text{Dampf},D}} = \frac{\gamma_{E,D}}{1 - \gamma_{E,D}} e^{\delta_{\text{Dampf},E}}. \quad (48)$$

Indem wir (48) durch (3) dividieren, erhalten wir

$$\frac{\gamma_{E,D}}{1 - \gamma_{E,D}} \cdot \frac{1 - \gamma_{W,D}}{\gamma_{W,D}} = e^{\delta_{\text{Dampf},W} - \delta_{\text{Dampf},E}}. \quad (49)$$

Der Vergleich mit Gl. (2) zeigt sofort, dass

$$\delta_{E,W} = \delta_{\text{Dampf},W} - \delta_{\text{Dampf},E}. \quad (50)$$



Es ist also der Trennparameter hinsichtlich Deuterium bei der teilweisen Kristallisation von Wasser bei der Gefriertemperatur des vorgelegten Flüssigkeitsgemisches gleich der Differenz des Trennparameters bei der teilweisen Verdampfung der Flüssigkeit einerseits, des Eises andererseits. Entsprechendes gilt natürlich auch hinsichtlich  $^{18}\text{O}$  oder hinsichtlich irgendeiner anderen Trennung, welche einmal durch Kristallisation, einmal durch Verdampfung eines Flüssigkeitsgemisches bzw. durch Verdampfung idealer Mischkristalle bewirkt werden kann.

### 5. Prüfung der Möglichkeit einer Vervielfachung des bei der teilweisen Kristallisation eintretenden Trenneffektes in einer Gegenstromvorrichtung.

Es wurde bereits in der Einleitung auf die grundsätzliche Möglichkeit hingewiesen, die bei einer teilweisen Kristallisation eintretende schwache, durch den Trennparameter  $\delta_{E,W}$  gemäss Gl. (2) gewährleistete Trennung in einem Haarnadelgegenstrom zu *vervielfachen*. Einige der wichtigsten, für die Vervielfältigung massgebenden Parameter und Beziehungen wurden ebenfalls in § 1 eingeführt und besprochen. Auf Grund von Gl. (2) und (3) sowie an Hand von Fig. 1 und 2 wurde auf die enge Analogie der Voraussetzungen und Vorgänge bei der Vervielfältigung des Trenneffektes der Kristallisation einerseits, des Trenneffektes der teilweisen Verdampfung in einer Fraktionierkolonne andererseits hingewiesen. Nachdem in § 3 die Richtigkeit der zunächst vorweggenommenen, für die ganze Analogie entscheidenden Gl. (2) nachgewiesen worden ist und nachdem die Grösse des Trennparameters  $\delta_{E,W}$  im Falle der Deuteriumanreicherung theoretisch und experimentell, im Falle der  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung experimentell ermittelt wurde, soll jetzt in Fortführung der in § 1 angedeuteten Überlegungen die Möglichkeit einer Vervielfachung des bei teilweiser Kristallisation eintretenden Trenneffektes genauer und zunächst möglichst allgemein verfolgt werden. Die *allgemeinen* Überlegungen sollen unter Zugrundelegung des Beispiels des Systems Eis-Wasser, aber in der Weise durchgeführt werden, dass die Zahlenwerte der verschiedenen Parameter zunächst offengelassen werden. Die erhaltenen Beziehungen gelten dann, unter Anpassung der Parameter, für irgendein System, bei welchem ein beim Übergang Flüssig-Fest oder Gasförmig-Fest auftretender Trenneffekt vervielfältigt werden soll.

a) *Schema des Haarnadelgegenstroms*. Bei der praktischen Durchführung würde man die in Fig. 1 angedeutete Anordnung, in welcher sich die Kristalle in der einen, die Flüssigkeit in der gegenüberliegenden andern Hälfte des Raumes befinden, verlassen und die Kristalle als *Kristallbrei* mit der Flüssigkeit in Berührung bringen. Der in Fig. 1 angedeutete Haarnadelgegenstrom würde im Falle des *Eis-Wasser-Breis* dadurch zustande gebracht, dass die Kristalle (welche in diesem Fall spezifisch leichter sind als die Flüssigkeit) nach oben befördert werden, während die Flüssigkeit durch die im Kristallbrei vorhandenen Poren nach unten sickert. In Fig. 12 ist dies schematisch durch *eine Reihe* in der Mitte des Gefässes nach oben zu bewegender Eiskristalle E angedeutet. Ähnlich wie in Fig. 1 wäre unten ein Übergang von Wasser in Eis

vorzunehmen. Im Falle des Eis-Wasser-Systems würden sich HDO und  $^{18}\text{O}$  oben,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $^{16}\text{O}$  unten anreichern. Ähnlich wie im Falle einer für kontinuierlichen Betrieb eingerichteten Fraktioniersäule wäre Frischsubstanz (im Falle der Deuteriumerzeugung vorzugsweise ein hinsichtlich des Deuteriums etwas angereichertes Wasser) etwa an der Stelle B der Apparatur zuzuführen.

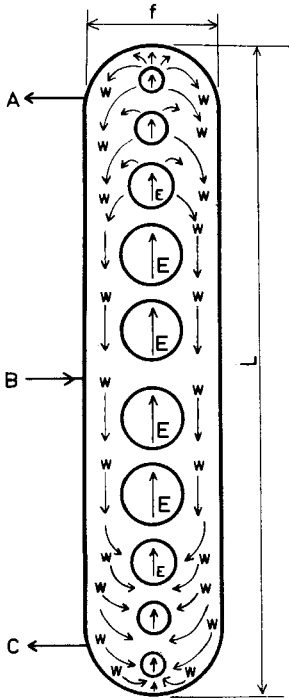


Fig. 12.

Schematische Darstellung des Haarnadelgegenstroms zwischen Eis und Wasser.

Die Zufuhrstelle B soll sich an der Stelle befinden, an welcher die beim kontinuierlichen Betrieb der Anlage vorhandene Konzentration mit der Konzentration der zuzuführenden Frischsubstanz übereinstimmt. Am oberen und am unteren Ende der Vorrichtung sind weitere Sonden A bzw. C zur Entnahme des dort sich anreichernden HDO bzw.  $\text{H}_2\text{O}$  anzubringen. Im übrigen soll die Vorrichtung eine Länge L cm und einen Querschnitt  $f \text{ cm}^2$  besitzen.

Wir nehmen weiter an, dass es gelinge, Eiskristalle von homogener linearer Abmessung  $2r$ , gewissermassen Kristalle von einem «Radius»  $r$  herzustellen und ein Gemisch dieser Kristalle mit flüssigem Wasser zu machen, in welchem der Quotient der Volumina des vorhandenen flüssigen Wassers zum Totalvolumen gleich 0,5 ist, in Formeln:

$$\beta = V_{\text{Wasser}}/V_{\text{total}} = 0,5. \quad (51)$$

b) *Strömungsgeschwindigkeit und Durchsatz in Abhängigkeit von Kristallgröße und Poiseuille'schem Druck  $\Delta P$  in der Anordnung Fig. 12.* Nach Gl. (10) bis (12) wird für die in der Vorrichtung zu erzielende Vervielfältigung u. a. die Geschwindigkeit  $u_w$ , mit welcher das Wasser in Fig. 12 nach unten strömt und mit welcher im Falle  $\beta = 0,5$  die Kristalle nach oben bewegt werden,

von Bedeutung sein. Für eine Abschätzung von  $u_w$  können wir annehmen, dass zwischen den Kristallen, deren Durchmesser gleich  $2r$  ist, für die Flüssigkeitsströmung Kapillaren vom Radius  $r$  und der Länge  $L$  der Gesamtvorrichtung zur Verfügung stehen<sup>16)</sup>. Die Zahl  $\nu$  der auf den Querschnitt verteilten Kapillaren wäre wegen (51) zu bestimmen aus der Gleichung  $r^2\pi\nu = f\beta$ . Wenn auf die Gesamtstrecke  $L$  zur Erzeugung der Flüssigkeitsströmung, also an jeder der Kapillaren der Länge  $L$ , ein Druck  $\Delta P$  angewendet wird, erhält man auf Grund des Poiseuille'schen Gesetzes für  $V'$ , d. h. für den Durchsatz in der Vorrichtung Fig. 12 (Volumen Flüssigkeit pro Sek.), wenn  $\eta$  die Viskosität der Flüssigkeit bezeichnet:

$$V' = \frac{\pi}{8} \frac{r^4 \Delta P}{\eta L} \nu = \frac{r^2 \Delta P}{\eta L} \frac{\beta}{8} f \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (52)$$

<sup>16)</sup> Vgl. W. Kuhn, Z. Elektrochem. 55, 213 (1951).

Die Geschwindigkeit  $u_w$ , mit der die Flüssigkeit in den Kapillaren strömt, ist

$$u_w = \frac{V \cdot r^2 \Delta P}{8 \eta L} = \frac{r^2 \Delta P}{8 \eta L} \text{ cm sec}^{-1}. \quad (53)$$

(Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit)

c) Die bei verschiedener Strömungsgeschwindigkeit erreichbare Trennstufenzahl. Die Zahl der bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten  $u_w$  zu erreichenden Trennstufen ist z. T. bereits in § 1 in Gl. (7) ff angegeben worden. Insbesondere wurde in Gl. (7) die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{o,w}$ , bei welcher die Vervielfachung des Trenneffektes ein Maximum wird, angegeben. Durch Einsetzen der Zahlen für die Diffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}_w$  in Wasser und  $\mathfrak{D}_E$  in Eis aus Gl. (20) erhält man

$$u_{o,w} = \frac{2}{r} \sqrt{1,5 \cdot 10^{-5} \cdot 1,0 \cdot 10^{-10}} = \frac{7,7}{r} \cdot 10^{-8} \text{ cm sec}^{-1}. \quad (54)$$

(Zahlenbeispiel, Fall des Systems Eis-Wasser)

Man erhält, wie man sieht, auch bei kleinen Werten der linearen Kristallabmessungen  $r$  *sehr kleine Werte* für die optimale Strömungsgeschwindigkeit  $u_{o,w}$ . Die Zahl der Trennstufen, die man bei Anwendung dieser optimalen Translationsgeschwindigkeit und bei fehlender bzw. genügend kleiner Entnahme erhält, ergibt sich aus (9), ebenfalls für das Beispiel des Systems Eis-Wasser zu

$$n_o = \frac{L}{r} \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^{-10}}{1,5 \cdot 10^{-5}}} = \frac{L}{r} \cdot 2,2 \cdot 10^{-3}. \quad (55)$$

(Zahlenbeispiel, Fall des Systems Eis-Wasser)

Für  $r = 10^{-4}$  cm (Kristallgrösse ein Tausendstel Millimeter) würde nach (55) bei einer Länge  $L$  der Vorrichtung von 100 cm  $n_o = 2400$  werden. Dass die Trennstufenzahl nicht noch grösser wird, liegt, wie wir aus (55) bzw. (9) ersehen, an dem *kleinen* Wert der Diffusionskonstante  $\mathfrak{D}_E$  für D und  $^{18}\text{O}$  in Eis.

Die Druckdifferenz  $\Delta P$ , welche wir an der Vorrichtung Fig. 12 anwenden müssen, um die Strömungsgeschwindigkeit  $u_{o,w}$  zu erzeugen und welche wir mit  $\Delta P_o$  bezeichnen können, erhalten wir, indem wir in (53)  $u_w$  durch  $u_{o,w}$  und  $\Delta P$  durch  $\Delta P_o$  ersetzen und  $u_{o,w}$  aus (7) einsetzen. Wir erhalten in dieser Weise

$$\Delta P_o = u_{o,w} \frac{8 \eta L}{r^2} = \frac{16 \eta L}{r^3} \sqrt{\mathfrak{D}_w \mathfrak{D}_E} \quad (56)$$

und, wenn wir wiederum für  $\mathfrak{D}_w$  und  $\mathfrak{D}_E$  die für das System Eis-Wasser geltenden Zahlenwerte, für  $\eta$  gleichzeitig den Zahlenwert  $10^{-2}$  Poise einsetzen:

$$\Delta P_o = \frac{L}{r^3} 6,6 \cdot 10^{-9} \text{ Dyn cm}^{-2}. \quad (57)$$

(Zahlenbeispiel, Fall des Systems Eis-Wasser)

Setzen wir, ähnlich wie bei Gl. (55),  $r = 10^{-4}$  cm und  $L = 100$  cm, so ergibt sich aus (57):

$$\Delta P_o = 6,6 \cdot 10^5 \text{ Dyn cm}^{-2}, \text{ entsprechend } 0,7 \text{ Atmosphären.}$$

Die *Kleinheit* der Werte der optimalen Strömungsgeschwindigkeit  $u_{o,w}$  nach (7) bzw. (54) hat zur Folge, dass die Erzeugnismenge klein wird und dass man

daher im allgemeinen grössere Strömungsgeschwindigkeiten  $u_w$  [siehe Gl. (10)] anwendet. Wenn die Strömungsgeschwindigkeit  $u_w$  mindestens 2–3mal grösser als  $u_o$  gemacht wird, d. h. wenn  $q$  in Gl. (10) grösser als 2 oder 3 gesetzt wird, erhält man die Trennstufenzahl  $n$ , immer noch bei fehlender Entnahme, aus Gl. (12). Wenn wir die bei fehlender Entnahme, d. h. bei unendlichem Rücklaufverhältnis zu erzielende Trennstufenzahl, ähnlich wie bei der Destillation, anstatt mit  $n$  mit  $n_\omega$  bezeichnen, erhalten wir aus (12), (9) und (10):

$$n_\omega = \frac{2 n_o}{q} = \frac{2 L}{r q} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_E}{\mathcal{D}_W}}$$

oder

$$n_\omega = \frac{2 L}{r} \sqrt{\frac{\mathcal{D}_E}{\mathcal{D}_W}} \cdot \frac{2 \sqrt{\mathcal{D}_E \mathcal{D}_W}}{r u_w} = \frac{4 L}{r^2 u_w} \mathcal{D}_E. \quad (58)$$

Wenn wir hierin noch  $u_w$  aus (53) einsetzen, wird

$$n_\omega = \frac{4 L}{r^2} \mathcal{D}_E \frac{8 \eta L}{r^2 \Delta P} = \frac{32 \eta L^2}{r^4 \Delta P} \mathcal{D}_E. \quad (59)$$

Hier ist die (bei unendlichem Rücklaufverhältnis) zu erzielende Trennstufenzahl durch die Viskosität  $\eta$  der Flüssigkeit, die Länge  $L$  der Gegenstromvorrichtung Fig. 12, sowie durch die lineare Abmessung der Eiskristalle  $r$  und die zur Erzielung der Strömung verwendete Druckdifferenz  $\Delta P$  ausgedrückt. Man sieht, dass die zu erzielende Trennstufenzahl in sehr empfindlicher Weise von der Kristallgrösse  $r$  abhängt. Der starke Anstieg von  $n_\omega$  mit abnehmendem  $r$  hängt damit zusammen, dass der Austausch zwischen Kristall und Flüssigkeit durch den Wert der Diffusionskonstante  $\mathcal{D}_E$  beschränkt wird.

Der zur Erzielung einer Strömungsgeschwindigkeit  $u_w = q \cdot u_{o,w}$  erforderliche Druck  $\Delta P$  ist, wie man wegen (57) und (10) sofort einsieht, allgemein gegeben durch

$$\Delta P = q \Delta P_o = q \frac{16 \eta L}{r^3} \sqrt{\mathcal{D}_W \mathcal{D}_E}.$$

d) *Rücklaufverhältnis und Erzeugnismenge im stationären Zustand.* Die Angabe (59) für die mit Hilfe der Vorrichtung Fig. 12 zu erzielende Trennstufenzahl gilt, wie bemerkt wurde, für den Fall fehlender Entnahme, d. h. für unendliches Rücklaufverhältnis an den Enden der Vorrichtung. Wenn eine endliche Entnahme an den Enden getätigt wird, so definieren wir als Rücklaufverhältnis  $R$ , genau wie im Falle der Destillation, den Quotienten

$$R = \frac{\text{Pro Zeiteinheit zum Rückfluss gebrachte Substanzmenge}}{\text{Pro Zeiteinheit entnommene Substanzmenge}}. \quad (60)$$

Genau wie im Falle der Destillation wirkt sich eine steigende Entnahme, d. h. eine Herabsetzung des Rücklaufverhältnisses, im Falle der Anordnung Fig. 12 durch eine Herabsetzung der in Wirklichkeit erreichten, aus der Qualität der Ausgangs- und Endprodukte gemäss Gl. (13) berechneten Trennstufenzahl aus, die wir, wie bei der Destillation, als *effektive Trennstufenzahl*  $n_{\text{eff}}$  bezeichnen wollen. Es wird also, wenn  $R$  abnimmt,  $n_{\text{eff}}$  kleiner als  $n_\omega$ . Die quantitativen Beziehungen, welche zwischen der Ausgangskonzentration  $\gamma_o$ , der Endkonzentration  $\gamma_e$ , dem Trennparameter  $\delta$  und dem Rücklaufverhältnis

R bestehen, sind für eine mit Hilfe eines Haarnadelgegenstroms vervielfachte Kristallisations-Trennung auf Grund der bereits öfters hervorgehobenen quantitativen Analogie genau dieselben wie im Falle der Destillation. Es kann daher für diese Beziehungen auf die entsprechenden Formeln im Falle der Destillation hingewiesen werden. Eine der wichtigsten jener Beziehungen ist die Existenz eines minimalen Rücklaufverhältnisses  $H$ . Wenn in Fig. 12 die Stellen B und C zusammengelegt werden, bzw. dann, wenn am untern Ende der Vorrichtung Fig. 12 aus einem unendlich grossen Substanzbehälter Frischsubstanz (Eis) zugeführt und die herabströmende Flüssigkeit demselben sehr grossen Behälter (der Blase bei der Destillation entsprechend) zugeführt wird, so muss, wenn wir, ausgehend von einer Ausgangskonzentration  $\gamma_o$  am untern Ende der Apparatur, eine Endkonzentration  $\gamma_e$  am oberen Ende (bei A) verwirklichen und eine Entnahme bei A stationär aufrecht erhalten wollen, bei A ein Rücklaufverhältnis  $R$  aufrecht erhalten werden, welches grösser oder gleich  $H$  ist.  $H$  ist das minimale Rücklaufverhältnis; wenn  $\delta \ll 1$  ist, gilt

$$H = \frac{1}{\delta} \frac{\gamma_e - \gamma_o}{\gamma_o (1 - \gamma_o)} \quad (61)$$

(minimales Rücklaufverhältnis)

Für weitere, genauere Formeln sei auf die erwähnten Arbeiten über die Destillation verwiesen<sup>5)</sup>); ebenso für die Formeln, welche  $n_{\text{eff}}$  als Funktion von  $R$ ,  $\gamma_o$ ,  $\gamma_e$ ,  $n_\omega$  wiedergeben. Bei der praktischen Durchführung von Trennungen, sei es in einer Destillations-, sei es in einer Kristallisationskolonne (gemäss Fig. 12), hat man damit zu rechnen, dass man  $R$  ungefähr gleich  $2H$  machen muss. Das hat zur Folge, dass die im stationären Zustande pro Zeiteinheit zu entnehmende Substanzmenge  $E$  in  $\text{cm}^3 \text{sec}^{-1}$  gleich ist dem Durchsatz (52), geteilt durch das Rücklaufverhältnis, also praktisch geteilt durch  $2H$ ; in Formeln:

$$E = \frac{r^2 \Delta P}{\eta L} \cdot \frac{\beta}{8} \cdot f \cdot \frac{\delta_{E,W} \gamma_o (1 - \gamma_o)}{2 (\gamma_e - \gamma_o)} \quad (62)$$

oder, wenn  $\beta = 0,5$  und der Querschnitt  $f$  der Kolonne gleich  $1 \text{ cm}^2$  gesetzt wird,

$$E = \frac{r^2 \Delta P}{32 \eta L} \delta_{E,W} \frac{\gamma_o (1 - \gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \text{ g} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (62a)$$

(praktisch zu erzielende Mengenleistung an Erzeugnis pro Zeiteinheit;  
aus (62) für  $\beta = 0,5$  und  $f = 1$ )

Selbstverständlich können wir in (62) oder (62a)  $\Delta P$  aus (59) einsetzen und erhalten beispielsweise anstatt (62a):

$$E = \frac{L}{r^2 n_\omega} \mathfrak{D}_E \delta_{E,W} \frac{\gamma_o (1 - \gamma_o)}{\gamma_e - \gamma_o} \text{ g} \cdot \text{sec}^{-1} \quad (62b)$$

(praktisch zu erzielende Mengenleistung an Erzeugnis pro Zeiteinheit,  
für  $\beta = 0,5$  und  $f = 1$ ).

$n_\omega$  könnte in der letzteren Formel noch (gemäss Gl. 13) ersetzt werden durch

$$n_\omega = \frac{1}{\delta_{E,W}} \left[ \ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_o}{1 - \gamma_o} \right], \quad (62c)$$

so dass (62b) lauten würde

$$E' = \frac{L}{r^2} \mathfrak{D}_E \delta_{E,W}^2 \frac{\gamma_0 (1-\gamma_0)}{\gamma_e - \gamma_0} \frac{1}{\ln \frac{\gamma_e}{1-\gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1-\gamma_0}} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}. \quad (62e)$$

(praktisch zu erzielende Erzeugnismenge in  $\text{cm}^3 \text{ sec}^{-1}$  der Endkonzentration  $\gamma_e$ , ausgehend von einer Ausgangskonzentration  $\gamma_0$ , in einer Säule von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt und der Länge  $L$ ,  $\beta = 0,5$ , Eiskristallradius =  $r$ )

Setzen wir in (62e)  $\gamma_0 = 0,01$ ;  $\gamma_e = 0,5$ ,  $L = 100 \text{ cm}$ ,  $r = 10^{-4} \text{ cm}$ ,  $\delta_{E,W} = 1,86 \cdot 10^{-2}$  (Gl. 38c),  $\mathfrak{D}_E = 1,0 \cdot 10^{-10}$ , so wird

$$E' = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1} = 0,15 \text{ cm}^3 \text{ pro Tag}. \quad (62f)$$

(Beispiel: Erzeugnismenge in einer Säule von  $1 \text{ cm}^2$  Querschnitt bei  $100 \text{ cm}$  Länge)

Für den Druck  $\Delta P$ , welchen wir zur Erzeugung der Flüssigkeitsströmung in der Vorrichtung Fig. 12 anwenden müssen, um das Ergebnis (62f) zu erhalten, erhalten wir, indem wir (62a) nach  $\Delta P$  auflösen:

$$\Delta P = E' \cdot \frac{32 \eta L}{r^2} \cdot \frac{\gamma_e - \gamma_0}{\delta_{E,W} \gamma_0 (1-\gamma_0)} \text{ Dyn cm}^{-2}. \quad (62g)$$

Werden dieselben Werte wie für das Beispiel (62f) eingesetzt und für die Viskosität  $\eta$  der Wert  $10^{-2}$  angenommen, so erhält man

$$\Delta P = 2,32 \cdot 10^7 \text{ Dyn cm}^{-2} = 35 \text{ Atm}. \quad (62h)$$

e) *Einstelldauer*. Ausser der pro Zeiteinheit zu erzielenden Erzeugnismenge ist die Zeit  $\tau$  von Interesse, während welcher die Apparatur vom Versuchsbeginn an bis zur Erreichung des stationären Zustandes in Betrieb gehalten werden muss.

Wir fragen, genauer gesprochen, nach der Zeit  $\tau$ , welche bis zur Erreichung des stationären Zustandes in der Apparatur Fig. 12 verstreicht, wenn die Apparatur zunächst mit einem Produkt der Konzentration  $\gamma_0$  gefüllt ist, wenn sodann bei B in Fig. 12 laufend Frischsubstanz der Konzentration  $\gamma_F$  zugeführt wird, während abgereicherte Substanz der Konzentration  $\gamma_0$  an der Stelle C entnommen wird, während an der Stelle A, an der sich die *darzustellende* Substanz anreichert, während der Einstelldauer *keine* Entnahme getätigt wird. Wir ermitteln diese Zeit  $\tau$  durch eine Überlegung, welche analog ist zu einer entsprechenden Betrachtung, die für die Destillation in dem speziellen Fall, dass B und C in Fig. 12 zusammenfallen, durchgeführt wurde. Hier betrachten wir den Fall, dass die Frischsubstanz irgendwo in der Mitte der Vorrichtung, nicht am untern Ende bei C, zugeführt wird.

Für die folgende Diskussion wollen wir, um eine weitere Vereinfachung zu erzielen, den meistinteressierenden Fall zugrunde legen, nämlich dass

$$\gamma_F \ll 1 \quad (62i)$$

sei. Es folgt dann, dass für die Konzentration des am untern Ende der Vorrichtung von Fig. 12 zu entnehmenden abgereicherten Produktes erst recht dasselbe gilt, also

$$\gamma_0 \ll 1. \quad (62k)$$

In den erwähnten Überlegungen<sup>7)</sup> (siehe daselbst insbesondere S. 154) wurde gezeigt, dass die mittlere Konzentration  $\bar{\gamma}$  in einer Apparatur vom Typus Fig. 12, bei welcher die Konzentration in Abhängigkeit vom Orte den für eine Destillations- oder Kristallisationssäule charakteristischen Verlauf hat, nach Erreichung des stationären Zustandes gegeben ist durch

$$\bar{\gamma} = \frac{1}{n_{\text{eff}} \cdot \delta} \ln \frac{1 - \gamma_0}{1 - \gamma_e}. \quad (63)$$

Somit enthält die in Fig. 12 angedeutete Apparatur, wenn wir die Dichte  $\rho$  des Wassers und des Eises für diese Überschlagsrechnung gleich 1 setzen,

$$J = f \cdot L \cdot \rho = f \cdot L. \quad (64)$$

Gramm, und sie enthält damit nach Ablauf der Einstelldauer, ebenfalls mit praktisch genommen ausreichender Genauigkeit

$$S = J \cdot \bar{\gamma} \quad (65)$$

Gramm an anzureichernder Komponente (an HDO). Da die Apparatur zu Versuchsbeginn mit Ausgangsmaterial der Konzentration  $\gamma_0$  beschickt wurde, so war die damals in den Apparat eingebrachte Menge an anzureichernder Komponente gleich  $S_0 = J \cdot \gamma_0$ . Es müssen also der Apparatur während der gesuchten Einstelldauer  $\tau$

$$S - S_0 = S_F = J (\bar{\gamma} - \gamma_0) \quad (66)$$

Gramm an anzureichernder Komponente zugeführt werden.

Ist  $\gamma_F$  die relative Konzentration an D in der dem System Fig. 12 bei B zugeführten Frischsubstanz, so werden dem System mit F Gramm Frischsubstanz

$$\sigma = F \cdot \gamma_F \quad (67)$$

Gramm an anzureichernder Substanz zugeführt. Da das Gesamtvolumen der Apparatur ungeändert bleibt, muss mit jedem ml Frischsubstanz, welche bei B zugeführt wird, ein gleich grosses Volumen bei C entnommen werden, wobei nach den eingangs gemachten Voraussetzungen die bei C entnommene Substanz praktisch genommen während der gesamten Einstelldauer die Konzentration  $\gamma_0$  an D besitzt. Der Zufuhr (67) an anzureichernder Substanz bei B entspricht also eine Abnahme bei C um

$$\sigma_0 = F \cdot \gamma_0. \quad (68)$$

Die Gleichsetzung von (66) mit der Differenz von (67) und (68) ergibt jetzt unter Berücksichtigung von (64) für die Menge F (in ml) an Frischsubstanz, welche der Apparatur Fig. 12 während der Einstelldauer zugeführt werden muss, die Beziehung

$$F = \frac{fL}{\gamma_F - \gamma_0} (\bar{\gamma} - \gamma_0). \quad (69)$$

Diese Frischsubstanz darf an der Stelle B von Fig. 12 nicht beliebig rasch zugeführt werden; der Zufuhr bei B muss, wie wir sehen, eine volumenmässig gleich grosse Entnahme an abgereicherter Substanz der Konzentration  $\gamma_0$  bei C entsprechen. Zwischen B und C muss also eine Konzentrationsänderung von  $\gamma_B$  auf  $\gamma_0$  stattfinden. Zu Versuchsbeginn ist die Konzentration  $\gamma_B$  an der

Stelle B in Fig. 12 gleich  $\gamma_0$ , am Ende wird sie gleich  $\gamma_F$  sein. In jeder Phase des Einstellvorganges erfordert die Konzentrationsänderung von  $\gamma_B$  auf  $\gamma_0$  ein minimales Rücklaufverhältnis an der Entnahmestelle, hier an der Stelle C von der Grösse

$$H = \frac{1}{\delta_{E,W}} \frac{\gamma_B - \gamma_0}{\gamma_B}, \quad (70)$$

indem für diesen Abreicherungsvorgang  $\gamma_B$  die Konzentration der Ausgangssubstanz,  $\gamma_0$  die Konzentration des Erzeugnisses ist. Wie wir weiter sehen, ist praktisch ein Rücklaufverhältnis  $R = 2H$  anzuwenden, damit das Gegenstromsystem durch die Entnahme nicht zu stark belastet wird. In der ersten Phase, wenn  $\gamma_B = \gamma_0$  ist, ist das minimale Rücklaufverhältnis nach (70) gleich 0; später jedoch, wenn  $\gamma_B$  wesentlich grösser als  $\gamma_0$  geworden ist, wird bis zur Erreichung des stationären Zustandes, in welchem  $\gamma_B = \gamma_F$  ist, praktisch genommen:

$$H = \frac{1}{\delta_{E,W}} \frac{\gamma_F - \gamma_0}{\gamma_F}. \quad (70a)$$

Für die weitere Abschätzung nehmen wir während der Periode des Einstellvorganges den Wert (70a) als Rücklaufverhältnis an der Stelle C von Fig. 12. Wenn der Durchsatz durch (52) gegeben ist, wird die Menge an abgereichertem Produkt, welches wir pro Zeiteinheit bei C entnehmen können, und damit auch F, die Menge an Frischsubstanz, welche wir bei B in Fig. 12 pro Zeiteinheit zuführen können, gleich sein:

$$F = \frac{V}{H} = \frac{r^2 \Delta P}{\eta L} \frac{\beta}{8} f \delta_{E,W} \frac{\gamma_F}{\gamma_F - \gamma_0}. \quad (71)$$

Für die Einstelldauer  $\tau$  erhalten wir damit aus (69) und (71)

$$\tau = \frac{F}{F} = \frac{f L}{\gamma_F - \gamma_0} \frac{(\bar{\gamma} - \gamma_0)}{V} \frac{H}{V} = \frac{8 \eta L^2}{\beta r^2 \Delta P \delta_{E,W}} \cdot \frac{\bar{\gamma} - \gamma_0}{\gamma_F} \quad (72)$$

oder, indem wir auch hier  $\Delta P$  aus (59) einsetzen und (62c) berücksichtigen,

$$\tau = \frac{\bar{\gamma} - \gamma_0}{\gamma_F} \frac{r^2}{\delta_{E,W}^2 \mathfrak{D}_E \beta} \frac{1}{4} \left[ \ln \frac{\gamma_e}{1 - \gamma_e} - \ln \frac{\gamma_0}{1 - \gamma_0} \right]. \quad (73)$$

Als konkreten Fall betrachten wir die Anreicherung von schwerem Wasser durch Kristallisation, mit  $\delta_{E,W} = 1,85 \cdot 10^{-2}$ . Die Konzentration der Frischsubstanz sei  $\gamma_F = 10^{-3}$  (0,1%). Die Konzentration des am untern Ende der Vorrichtung Fig. 12 an D verarmten Wassers sei  $\gamma_0 = 1,5 \cdot 10^{-4}$  (entsprechend dem D-Gehalt von gewöhnlichem Wasser). Die Konzentration am obern Ende (bei A in Fig. 12) soll  $\gamma_e = 6,0 \cdot 10^{-3}$  sein; es entspricht dies nach (62c) einem Wert von  $n_{\text{eff}} \cong n_w = 200$ . Auf Grund von (63) wird  $\bar{\gamma} = 1,62 \cdot 10^{-3}$ . Wir setzen wiederum  $\beta = 0,5$ ,  $r = 10^{-4}$  cm,  $\mathfrak{D}_E = 1,0 \cdot 10^{-10}$ . Aus (73) erhält man dann für die Einstellzeit

$$\tau = 7,9 \cdot 10^6 \text{ sec.} = 220 \text{ h} = 9,2 \text{ Tage (Beispiel)}. \quad (73a)$$

Für dasselbe  $\gamma_0$  und  $\gamma_F$ , aber mit  $\gamma_e = 0,5$ , käme  $n_w = 4,8 \cdot 10^2$ ,  $\bar{\gamma} = 7,85 \cdot 10^{-2}$  und

$$\tau = 9,3 \cdot 10^6 \text{ sec.} = 116 \text{ Tage (Beispiel)} \quad (73b)$$



Die Zahlenbeispiele zeigen, dass im Falle von Eis-Wasser eine Vervielfachung des bei der teilweisen Kristallisation erfolgenden Trenneffektes hinsichtlich Deuterium in einem Haarnadelgegenstrom gemäss Fig. 12 grundsätzlich möglich ist und dass dabei Einstelldauern von einigen Tagen oder Monaten in Frage kommen. Die grosse Einstelldauer ist im wesentlichen durch den kleinen Wert der Diffusionskonstante im Eis ( $\mathfrak{D}_E = 1,0 \cdot 10^{-10}$ ) bedingt. Die Einstelldauern sind nach (73) proportional dem Quadrat der linearen Abmessungen der Kristalle. Mit  $r = 10^{-3}$  anstatt  $r = 10^{-4}$  (Kristallkantenlänge 1/100 mm anstatt 1/1000 mm) würden die Einstelldauern 100mal grösser und eine Vervielfachung nach dem Haarnadelgegenstromprinzip käme schon auf Grund der grossen Einstelldauer nicht mehr in Frage. Eine Vervielfachung nach dem in Fig. 1 und Fig. 12 angedeuteten Prinzip wird daher im Falle des Systems Eis-Wasser (Deuteriumanreicherung) nur in Frage kommen, wenn es gelingt, Eiskristalle einheitlicher Grösse mit einer linearen Abmessung von  $10^{-4}$  cm oder weniger herzustellen.

In kürzlichen Arbeiten<sup>17)</sup> konnte gezeigt werden, dass Eiskristalle homogener Grösse mit linearen Abmessungen von  $10^{-5}$  cm bis  $10^{-4}$  cm durchaus erzeugt werden können, dann nämlich, wenn das Wasser im Innern eines wässerigen Gels zur Ausscheidung gelangt, dessen Netzwerk durch punktweise miteinander verknüpfte Fäden hochpolymerer Stoffe, wie Polyvinylalkohol, Polyacrylsäure usw., gebildet wird. Es ist also nicht ausgeschlossen, dass die Multiplikationsmethode gemäss Fig. 12 bei geeigneter Wahl der Versuchsbedingungen praktisch verwendet werden kann.

Die Notwendigkeit, im System Eis-Wasser *sehr* kleine Kristalle zu verwenden, hängt mit der Kleinheit der Diffusionskonstante  $\mathfrak{D}_E$  des Deuteriums in Eis zusammen. Wenn bei andern Systemen grössere Diffusionskoeffizienten gefunden werden sollten, würde die Methode der Vervielfachung gemäss Fig. 1 und 12 auch bei Anwendung grösserer Kristalle Erfolg versprechen.

Die vorstehende Arbeit wurde grösstenteils mit Hilfe von Mitteln, die uns von der *Schweizerischen Kommission für Atomenergie* zur Verfügung gestellt wurden, durchgeführt. Insbesondere wurde das für die Versuche verwendete  $D_2O$  und  $H_2^{18}O$  mit Hilfe von Präzisions-Destillationskolonnen gewonnen, welche im Rahmen eines Forschungsprogrammes der *SKA* entwickelt und in andern Arbeiten beschrieben wurden<sup>18)</sup>.

### Zusammenfassung.

Bei der teilweisen Kristallisation von Wasser findet eine Anreicherung sowohl des im Wasser enthaltenen HDO als auch des  $H_2^{18}O$  in der kristallinen Phase statt. Es wird gezeigt, dass die Anreicherung in der kristallinen Phase je durch *einen* Trennparameter erfasst wird, welcher aus der Smp.-Differenz von HDO und  $H_2O$  bzw.  $H_2^{16}O$  und  $H_2^{18}O$ , sowie der molekularen Schmelzwärme und der absoluten Schmelztemperatur berechnet werden kann. Für den Fall der Deuterium- und der  $^{18}O$ -Anreicherung wird der Trennparameter

<sup>17)</sup> W. Kuhn & H. Majer, Z. angew. Chem. **68**, 345 (1956).

<sup>18)</sup> W. Kuhn, Chem. Ing. Techn. **1957**, 6; P. Baertschi & W. Kuhn, Techn. Rundschau **1954**, Nr. 52.

experimentell bestimmt. Er beträgt für die HDO-Anreicherung  $\delta_{E,W} = 1,71 \cdot 10^{-2}$  in guter Übereinstimmung mit dem theoretisch berechneten Wert. Für die Anreicherung von  $H_2^{18}O$  ist  $\delta_{E,W} = 5 \cdot 10^{-4}$ . Die daraus berechnete Schmelztemperatur von reinem  $H_2^{18}O$  liegt bei  $t = + 0,05^\circ$ .

Grundsätzlich ist es möglich, die bei der teilweisen Kristallisation von Wasser auftretenden kleinen Trenneffekte in einem Haarnadelgegenstromsystem zu vervielfachen.

Für die Bedingungen, unter denen eine Vervielfachung praktisch durchgeführt werden könnte, ist die Grösse des Diffusionskoeffizienten von D bzw. von  $^{18}O$  in festem Eis entscheidend. Diese Diffusionskoeffizienten  $\mathfrak{D}$  wurden bei  $- 1,5$  bis  $- 2^\circ$  experimentell bestimmt. Sie sind für D und für  $^{18}O$  innerhalb der Fehlergrenze identisch und haben den Wert  $\mathfrak{D} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ; er ist etwa  $10^6$ mal kleiner als der Diffusionskoeffizient für dieselben Teilchen in flüssigem Wasser. Immerhin folgt aus dem in festem Eis gemessenen Diffusionskoeffizienten, dass eine gegebene Wassermolekel im Eis mit ihrem Nachbarn etwa  $10^6$ mal pro Sek. den Platz wechselt. Für die Diffusion in Eis kommt ein Wandern der Molekeln, jedoch nicht ein Wandern von H-Ionen oder H-Atomen in Frage.

Auf Grund der gemessenen Trennparameter und Diffusionskoeffizienten wird die Möglichkeit einer Vervielfachung der Trennung durch ein Haarnadelgegenstromverfahren diskutiert. Unter Aufzeigung einer weitgehenden Analogie zu den in einer Rektifiziersäule auftretenden Verhältnissen werden die Trennstufenzahlen, der Durchsatz, der notwendige Rücklauf, die Mengenleistung und die Einstelldauer eines auf der Vervielfachung des Trenneffektes beruhenden Verfahrens allgemein angegeben, und die Formeln werden auf den speziellen Fall der beim Gefrieren von Wasser eintretenden  $D_2O$ -Trennung angewendet. Eine praktische Verwendung kommt in Frage, wenn es gelingt, Kristalle von einer einheitlichen linearen Abmessung von  $10^{-4} \text{ cm}$  oder darunter herzustellen und in einer Haarnadelgegenstromvorrichtung in Zirkulation zu setzen. Auf die Möglichkeit, Kristalle solcher Grösse durch Gefrieren wässriger Gele zu erzeugen, wird hingewiesen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

---