

246. Das Trennrohr XXII. Einfluss der Massenverteilung bei der Thermodiffusion zwischen ^{40}Ar und H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl und D^{37}Cl ¹⁾

von Klaus Clusius und Peter Flubacher

(11. X. 58)

Die Thermodiffusion in einem binären Gasmisch ist nach den bis jetzt explizit entwickelten Theorien eine Funktion folgender Parameter: 1. der Temperatur, 2. der Molekelmassen, 3. der gaskinetischen Wirkungsquerschnitte, 4. der Tiefe der Potentialmulde, die für ein bestimmtes Molekelmodell die Wechselwirkungskräfte beschreibt und 5. des molaren Mischungsverhältnisses. Von diesen Theorien werden jedoch gewisse Effekte nicht erfasst. So haben BECKER & BEYRICH gefunden, dass sich die isotop-isobaren Molekeln $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ gegen die häufigste Molekelsorte im Kohlendioxyd $\text{O}^{16}\text{C}^{12}\text{O}$ verschieden verhalten²⁾. Beide Molekeln der Massenzahl 45 unterscheiden sich sowohl durch ihre Symmetriezahl wie durch ihr Trägheitsmoment. Da die Molekel $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ sich analog wie $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ benimmt, erklären die Autoren ihre Versuche wesentlich durch einen Einfluss der Symmetriezahl. Weiter haben DE VRIES und Mitarbeiter gefunden, dass die unsymmetrischen isotop-isobaren Molekeln $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ einen unterschiedlichen Thermodiffusionsfaktor gegen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ besitzen³⁾. Die Molekel $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ wird in einem Trennrohr um $(15 \pm 3)\%$ besser als $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ angereichert. Beide Molekeln unterscheiden sich durch das Trägheitsmoment, aber nicht durch ihre Symmetriezahl.

Der beim Kohlenoxyd beobachtete Einfluss des Trägheitsmoments erscheint verhältnismässig unbedeutend, so dass man ihn im Hinblick auf die sehr komplexen Vorgänge beim Zustandekommen der Thermodiffusion zunächst bagatellisieren möchte. Immerhin beunruhigt doch die Feststellung, dass das im Vergleich mit $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ nur um 3,7% grössere Trägheitsmoment des $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ einen Unterschied von 15% im Thermodiffusionsfaktor bedingt. Alle Zweifel, dass es sich hier nicht bloss um eine unwichtige Nebenerscheinung, sondern im Gegenteil um einen sehr beachtenswerten Effekt erster Ordnung handelt, schwinden jedoch bei der Untersuchung der Thermodiffusion zwischen ^{40}Ar und H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl , D^{37}Cl .

Die eingehendere Beschäftigung mit diesen Gemischen wurde notwendig, nachdem die vollständige Trennung der drei Argonisotope ^{40}Ar , ^{38}Ar , ^{36}Ar mit den isotopen Chlorwasserstoffen als Hilfgasen gelungen war⁴⁾. Durch eine zu-

¹⁾ Das Trennrohr XXI: Ein Lichtbogentrennrohr, Z. physikal. Chem. **15**, 14 (1958).

²⁾ E. W. BECKER & W. BEYRICH, J. phys. Chemistry **56**, 911 (1952).

³⁾ A. E. DE VRIES, A. HARING & W. SLOTS, Physica **22**, 247 (1956); Isotope Separation Symposium, Amsterdam 1957, S. 478.

⁴⁾ K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HÜRZELER & H. U. HOSTETTLER, Z. Naturforschg **11 a**, 713 (1956).

nächst mehr zufällig auftretende innere Unstimmigkeit unserer Messungen wurden wir darauf aufmerksam, dass die *gleiche* Änderung des durchschnittlichen Molgewichts des gewöhnlichen Chlorwasserstoffs sich auf die Thermodiffusion gegen Argon *verschieden* auswirkt, je nachdem ob sie durch eine Erhöhung des D-Gehalts oder durch eine entsprechende Erhöhung der ^{37}Cl -Konzentration herbeigeführt wird. Diese Zufallsbeobachtung wurde weiter verfolgt und führte bald zu einer recht überraschenden Feststellung: Bei der Thermodiffusion des Argons gegen die Chlorwasserstoffe ist der Einfluss des Trägheitsmoments, oder allgemeiner ausgedrückt der *Massenverteilung* in der Chlorwasserstoffmolekel um *ein mehrfaches* grösser als der gewöhnlich als beherrschend angesehene Einfluss des *Massenunterschieds* zwischen den Diffusionspartnern. Es ist klar, dass von einem Einfluss der Symmetriezahl im vorliegenden Fall ebenso wenig die Rede sein kann wie beim Kohlenoxyd, so dass dieser Parameter wegfällt.

Experimentelles

1. Die Messungen wurden mit dem schon früher benutzten Trennrohr mit Ringspalt vorgenommen⁵⁾. Es war mit einer Trennschaukel⁶⁾ geeicht worden und wies $n = 53,5$ Trennstufen auf⁷⁾. Der Thermodiffusionsfaktor α berechnet sich aus dem an den Enden des Trennrohrs beobachteten maximalen Trennfaktor Q_m , der Trennstufenzahl n und den Temperaturen von kalter (T_k) und heisser Wand (T_h) nach

$$Q_m = \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{\text{oben}} / \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right)_{\text{unten}} \quad (1)$$

$$\log Q_m = n \alpha \log(T_h/T_k). \quad (2)$$

Um den maximalen Trennfaktor festzustellen, wurde bei jeder Zusammensetzung die Entmischung für 4 bis 6 verschiedene Drücke, die zwischen 200 und 400 mm Hg lagen, gemessen. Innerhalb dieses Gebiets durchlief die Entmischung ein Maximum, das graphisch aufgesucht wurde. Nach den früher mitgeteilten Überlegungen⁵⁾ gehen am Maximum die Viskosität und Diffusionskonstante nicht explizit ein, so dass diese unbequemen Parameter, die für Gasgemische oft nicht genügend genau bekannt sind, herausfallen. Wir verzichten im folgenden auf die Wiedergabe dieser mehr als 130 Messdaten und beschränken uns auf die Mitteilung der graphisch ermittelten Q_m -Werte.

2. Zur *Gasanalyse* wurden die Proben mit Pipetten von 5 ml Inhalt entnommen, deren Zusammensetzung wie früher durch partielle Kondensation des Chlorwasserstoffs in einer Apparatur konstanten Volumens bestimmt wurde⁵⁾. Gasdichtebestimmungen mit der Schwebewaage kontrollierten die isotope Beschaffenheit der Chlorwasserstoffe.

3. *Gase*. Es wurde an ^{36}Ar und ^{38}Ar nach dem Trennrohrverfahren abgereichertes reines Argon benutzt, aus dem die üblichen Verunreinigungen, O_2 und N_2 , sicher entfernt waren. – H^{35}Cl wurde in unserer Trennrohranlage gewonnen und hatte ein Molgewicht von 35,990, was einem Gehalt von 99,5% ^{35}Cl entsprach. Gewöhnliches HCl wurde durch Hydrolyse von Siliciumtetrachlorid dargestellt und vor dem Gebrauch zweimal destilliert. H^{37}Cl stammte wieder aus der Trennrohranlage; sein Molgewicht betrug 37,925, entsprechend einem Gehalt von 97,5% ^{37}Cl . – Zur Darstellung von D^{35}Cl wurde H^{35}Cl in Wasser gelöst und das Chlor-Ion mit Silbernitrat gefällt. Das Ag^{35}Cl wurde nach dem Trocknen

⁵⁾ K. CLUSIUS & M. HUBER, Z. Naturforschg **10a**, 556 (1955).

⁶⁾ K. CLUSIUS & M. HUBER, Z. Naturforschg **10a**, 230 (1955); B. L. VAN DER WAERDEN, *ibid.* **12a**, 583 (1957).

⁷⁾ Der in der Arbeit⁵⁾ angegebene Wert von ungefähr 10 Stufen ist falsch, weil irrtümlich $n = \log Q_m/\alpha$ gesetzt wurde. Auf die Auswertung hatte dieser Umstand keinen Einfluss.

und Schmelzen bei 600° in einem gläsernen Schiffchen im Pyrexglasrohr mit elektrolytisch dargestelltem Deuterium reduziert. Das Molgewicht betrug 36,963, der D-Gehalt 97% und der ³⁵Cl-Gehalt 99,5%. D³⁷Cl wurde entsprechend aus Ag³⁷Cl erhalten. Das Molgewicht betrug 38,800, so dass sich bei einem Gehalt von 97,5% ³⁷Cl nur eine Deuteriumkonzentration von 88% ergab. Die erwähnten Abweichungen von einer 100-proz. Zusammensetzung sind unschädlich, da sich auf Grund der während der Untersuchung gewonnenen Erfahrungen eine Umrechnung auf reine Gase leicht durchführen liess.

Ergebnisse und Diskussion

Sämtliche Versuche wurden unter gleichen Temperaturbedingungen durchgeführt. Die kalte Wand wurde durch Kühlwasser auf 12° ± 2° gehalten, während die warme Wand durch siedendes o-Dichlorbenzol auf 179° gebracht war. Die Mitteltemperatur des Gases lag aus geometrischen Gründen bei 107° und nicht beim arithmetischen Mittel [(12 + 179)/2 = 95,5°], wie durch Expansion des zunächst kalten Rohrinhalts nach dem Einschalten der Heizung festgestellt wurde.

Die Ergebnisse sind für die einzelnen Gaspaare in der Tab. (S. 2327) niedergelegt. Ausser der Zusammensetzung, die als Molenbruch an Argon angegeben ist, enthält sie die beobachteten Trennfaktoren Q_m , die daraus abgeleiteten Werte des Thermodiffusionsfaktors α_{gefunden} und die auf reinen Isotopen Chlorwasserstoff extrapolierten α -Werte. Auf Fig. 1 sind diese α -Werte für die vier Gemische eingetragen. Zur Ergänzung ist noch die Kurve für die Isotopenmischung des gewöhnlichen HCl mit aufgenommen. Die Kurvenschar gibt Anlass zu folgenden Feststellungen:

1. Man beobachtet vom leichten H³⁵Cl nach dem schweren D³⁷Cl hin eine Abnahme der α -Werte. Da in der gleichen Richtung die Differenz der Massen von Argon gegen Chlorwasserstoff abnimmt, stimmt dieses Verhalten mit der Erwartung überein. Ganz unerwartet sind aber die quantitativen Verhältnisse. Nach den bisherigen Erfahrungen und Theorien sollten die α -Werte einen monotonen Gang mit den Massenzahlen zeigen:

| | | | | |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Massenzahl | 36 | 37 | 38 | 39 |
| Chlorwasserstoffe | H ³⁵ Cl | D ³⁵ Cl | H ³⁷ Cl | D ³⁷ Cl |

Danach müsste man erwarten, dass die α -Werte für D³⁵Cl zwischen denen für H³⁵Cl und H³⁷Cl und die α -Werte für H³⁷Cl zwischen denen für D³⁵Cl und D³⁷Cl liegen würden. Dies trifft aber durchaus nicht zu, denn der Ersatz von H durch D bewirkt eine fast *doppelt* so grosse Verschiebung wie der von ³⁵Cl durch ³⁷Cl, obwohl im ersteren Fall die Massenänderung nur *eine*, im anderen Falle dagegen *zwei* Einheiten beträgt! Die Reihenfolge der Kurven ist daher nicht die erwartete, sondern liefert die Ordnung 36, 38, 37, 39 für die Massenzahlen.

2. Über das Verhalten *ternärer* Mischungen ist folgendes zu sagen. Die Kurve für gewöhnlichen Chlorwasserstoff, der aus 75,7% H³⁵Cl und 24,3% H³⁷Cl besteht, fügt sich in die Kurvenschar gut ein, wenn man sie nach der linearen Mischungsregel aus den Kurven für die H-Chlorwasserstoffe berechnet. Diese Mischungsregel stimmt auch für gewöhnliches DCl, wenn man die α -Werte von D³⁵Cl und D³⁷Cl benutzt. Die DCl-Kurve wurde nicht eingezeichnet,

um die Fig. nicht zu überladen. Man kann sich aber an Hand der Messdaten der Tab. von der Richtigkeit dieser Behauptung leicht überzeugen. Weiter gilt eine entsprechende Mischungsregel für $H^{35}Cl/D^{35}Cl$ -Gemische, wenn man den D-Gehalt variiert, und analoges gilt für $H^{37}Cl/D^{37}Cl$ -Gemische.

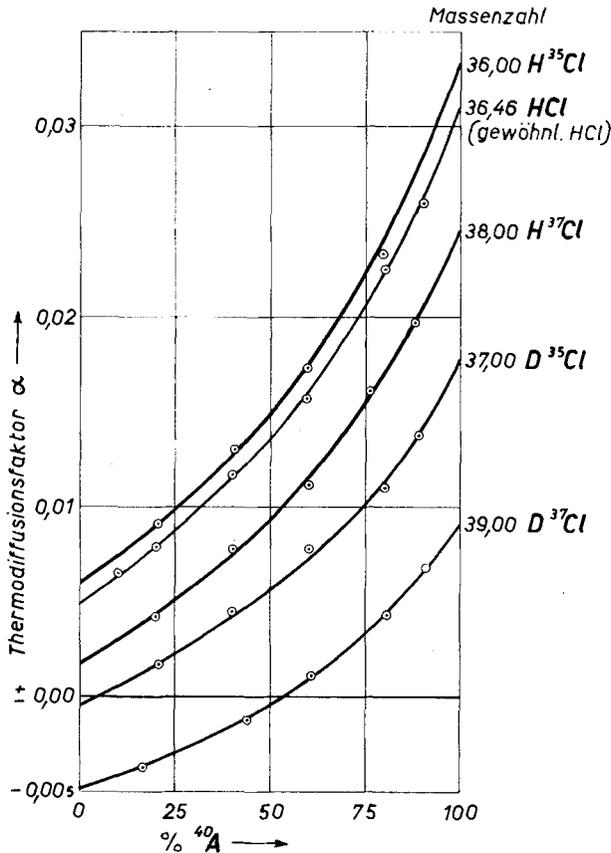


Fig. 1

Verlauf der Thermodiffusionsfaktoren von ^{40}Ar gegen die isotopen Chlorwasserstoffe in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis. Temperatur 107° , Druck etwa 300 mm Hg.

Nach diesen Ausführungen ist es verständlich, dass für eine bestimmte Argonmischung auch mit guter Näherung die Differenzregel gilt:

$$\alpha_{D^{35}Cl} - \alpha_{D^{37}Cl} = \alpha_{H^{35}Cl} - \alpha_{H^{37}Cl} \text{ usw.}$$

Man kann sich die Verhältnisse an Fig. 2 und 3 besonders leicht klarmachen. Fig. 2 behandelt den Vorgang, bei dem nur der Gehalt an Chlorisotopen geändert wird. Alle α -Werte von Mischungen der H-Chlorwasserstoffe liegen dann in dem oberen schraffierten Streifen, die der D-Chlorwasserstoffe im unteren schraffierten Streifen. Die beiden Streifen überlappen sich nicht. Bei Fig. 3 ist dagegen angenommen, dass nur der Deuteriumgehalt variiert wird.

Thermodiffusionsfaktoren α für ^{40}Ar -Gemische mit den isotopen Chlorwasserstoffen bei einer Durchschnittstemperatur von 380°K

| Molenbruch $\gamma(^{40}\text{Ar})$ | Maximaler Trenn- faktor Q | Beobachtetes α_{gefunden} | α für reinen isotopen Chlorwasserstoff | Isotope Beschaffen- heit des Chlorwasser- stoffs |
|--|--|---|---|--|
| 0,205 0,405 0,598 0,795 | 1,248 1,375 1,530 1,770 | 0,0090 0,0130 0,0173 0,0233 | 0,0091 0,0130 0,0174 0,0233 | H³⁵Cl (Molgewicht 35,990 ~ 99,5% ³⁵ Cl) |
| 0,100 0,200 0,401 0,598 0,800 0,901 | 1,175 1,215 1,333 1,465 1,730 1,890 | 0,0066 0,0080 0,0118 0,0156 0,0224 0,0260 | – – – – – – | Gewöhnliches HCl (75,7% H ³⁶ Cl; 24,3% H ³⁷ Cl) |
| 0,206 0,401 0,602 0,802 0,889 | 1,048 1,120 1,214 1,315 1,405 | 0,0019 ₅ 0,0047 0,0081 0,0113 0,0141 | 0,0018 0,0045 0,0078 0,0110 0,0138 | D³⁵Cl (Molgewicht 36,967; 97% D; 99,5% ³⁵ Cl) |
| 0,206 0,399 0,601 0,798 0,897 | 1,028 1,086 1,165 1,273 1,368 | 0,0006 0,0027 0,0055 0,0089 0,0117 | – – – – – | Gewöhnliches DCl (75,7% D ³⁶ Cl; 24,3% D ³⁷ Cl) |
| 0,201 0,400 0,601 0,760 0,881 | 1,110 1,210 1,312 1,480 1,613 | 0,0043 0,0079 0,0113 0,0163 0,0198 | 0,0042 0,0078 0,0112 0,0161 0,0196 | H³⁷Cl (Molgewicht: 37,925; 97,5% ³⁷ Cl) |
| 0,167 ₅ 0,440 0,600 0,805 0,906 | 0,935 1,002 1,057 1,152 1,225 | – 0,0028 0,0001 0,0023 0,0060 0,0086 | – 0,0038 – 0,0011 0,0011 0,0044 0,0068 | D³⁷Cl (Molgewicht 38,800; 88% D; 97,5% ³⁷ Cl) |

Die beiden Streifen sind dann entsprechend dem viel grösseren Einfluss des Deuteriums breiter und greifen übereinander. Dies führt zu der eigentümlichen Konsequenz, dass im Überlappungsgebiet Chlorwasserstoff-Argon-Mischungen verschiedenen Molgewichts existieren, die denselben Thermodiffusionsfaktor haben. Z. B. verhält sich reines H³⁷Cl mit dem Molgewicht 38,00 genau so wie eine Mischung von 45% H³⁵Cl – 55% D³⁵Cl mit dem Molgewicht 36,55 usw. Umgekehrt existieren auch Chlorwasserstoffgemische gleichen Molgewichts, die doch einen verschiedenen Thermodiffusionsfaktor gegen Argon haben. Damit ist die eingangs erwähnte Unstimmigkeit, von der die eingehendere Untersuchung ihren Ausgang nahm, ihrer Herkunft nach aufgeklärt.

Variert man gleichzeitig den Gehalt an Wasserstoff- und Chlor-Isotopen, so zerlegt man den Vorgang in zwei Schritte, indem man erst die eine Änderung mit dem für die Wasserstoffisotope charakteristischen Faktor berechnet, dann die andere Änderung mit dem für die Chlorisotope charakteristischen Faktor vornimmt.

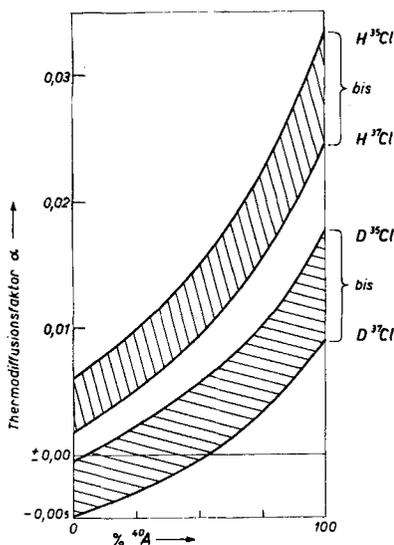


Fig. 2

Im oberen schraffierten Streifen liegen alle Thermodiffusionsfaktoren der ternären Gemische von $H^{35}Cl$ bis $H^{37}Cl$ mit ^{40}Ar , im unteren Streifen die der Gemische von $D^{35}Cl$ bis $D^{37}Cl$ mit ^{40}Ar . In jedem Streifen variiert nur die Konzentration der Chlorisotope. Die Streifen belegen getrennte Gebiete.

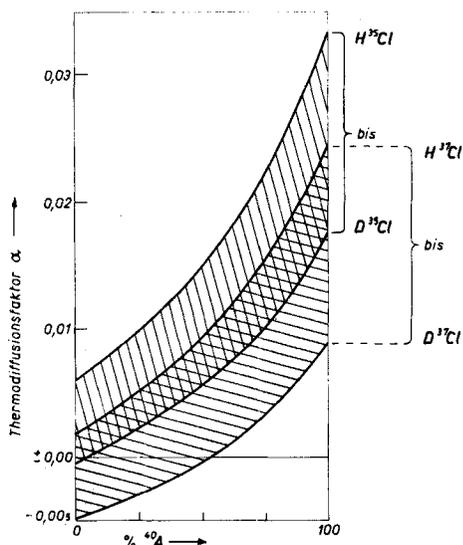


Fig. 3

Im oberen schraffierten Streifen liegen alle Thermodiffusionsfaktoren der ternären Gemische von $H^{35}Cl$ bis $D^{35}Cl$ mit ^{40}Ar , im unteren Streifen die der Gemische von $H^{37}Cl$ bis $D^{37}Cl$ mit ^{40}Ar . In jedem Streifen variiert nur die Konzentration der Wasserstoffisotope. Die Streifen überlappen sich.

3. Worauf ist nun der hier beschriebene Effekt zurückzuführen? Vermutlich handelt es sich um einen ausgeprägten Einfluss der Rotationsquanten. Die Substitution von ^{35}Cl durch ^{37}Cl ändert das Trägheitsmoment des Chlorwasserstoffs nur um wenige Promille, ein Einfluss, der gegenüber der Massenänderung der gesamten Molekel unbedeutend ist. Dagegen ist das Trägheitsmoment des DCl 1,95mal grösser als das des HCl ; die Rotationskonstante beträgt für HCl $10,44 \text{ cm}^{-1}$, die für DCl nur $5,35 \text{ cm}^{-1}$. Dieser Umstand führt zu einer wesentlich anderen Verteilung der Energie auf die einzelnen Rotationszustände, indem die Rotationsniveaus des DCl viel dichter als die des HCl liegen. Eine Berücksichtigung dieses Umstandes beim Stossvorgang in der Theorie der Thermodiffusion wird freilich auf grosse Schwierigkeiten stossen, scheint aber unumgänglich zu sein. Jedenfalls wird die herkömmliche Ansicht, dass Quanteneffekte im Äquipartitionsgebiet, in dem die Rotation voll ange-regt ist, zu vernachlässigen sind, im vorliegenden Falle nochmals kritisch zu

prüfen sein. Vielleicht ist die Beeinflussung des quantenmechanischen Streuquerschnitts durch die Rotation einschneidender als man bisher geglaubt hat.

4. Man kann natürlich noch an andere Einwirkungen denken. So ändert sich auch die Verteilung der Schwingungsenergie bei der Substitution von H durch D. Es beträgt $\Delta G_{1/2}$ für HCl 2885,6 cm^{-1} , für DCl 2087,5 cm^{-1} . Der BOLTZMANN-Faktor zeigt jedoch, dass sich bei 380° K nur 0,002% HCl-Molekeln und 0,030% DCl-Molekeln im ersten angeregten Zustand befinden. Diese Anteile sind viel zu gering, um für den grossen beobachteten Effekt verantwortlich zu sein.

5. Weiter kann man die rein geometrische Schwerpunktsverlagerung beim Ersatz von H durch D im Chlorwasserstoff in Betracht ziehen. Der Abstand des Schwerpunkts vom H-Kern ist um 5,4% grösser als vom D-Kern. Ist die Rotationsgeschwindigkeit gross gegen die Stossdauer, so sollte beim HCl ein etwas grösserer effektiver Wirkungsquerschnitt als beim DCl resultieren. Aber abgesehen von der Tatsache, dass die Wasserstoffkerne praktisch in die Elektronenhülle des Chlors eingebettet sind, führt diese Überlegung zum falschen Vorzeichen. Denn ein kleinerer Wirkungsquerschnitt hat den Effekt einer kleineren effektiven Masse, so dass dadurch der Abstand der Deuteriumchloridkurven von den Protiumchloridkurven verkleinert, aber nicht vergrössert werden sollte. Macht man umgekehrt – rein formal – den Versuch, die Differenz der HCl-Ar- von den DCl-Ar-Kurven etwa mit der KIHARA-Näherung durch einen grösseren effektiven Wirkungsquerschnitt des DCl auszudrücken, so erhält man kein befriedigendes Resultat. Der scheinbare Radius des DCl wächst dann nämlich auf den 2,8 bis 3,5fachen Wert des Radius vom HCl an, was physikalisch sinnlos ist.

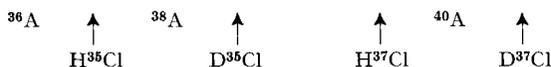
6. Es liegt auf der Hand, dass eine theoretische Beschreibung der Ergebnisse mit einem der bekannten Molekelmodelle, etwa dem LENNARD-JONES (6,12)-Potential und der KIHARA-Näherung, nicht möglich ist. Denn der Beobachtung, dass sich der Übergang von HCl zu DCl, d. h. die Vermehrung der Molekelmasse um eine Einheit, so auswirkt, wie wenn in der Argonecke die Massendifferenz um 3,7 Einheiten und in der Chlorwasserstoffecke um 2,7 Einheiten zugenommen hätte, wird weder von dieser noch von einer anderen Theorie Rechnung getragen. Dagegen ist die Verschiebung der α -Werte der H^{35}Cl -Ar-Kurve bis zur H^{37}Cl -Ar-Kurve etwa von der Grössenordnung, wie es der Einfluss der Massen bei der genannten Theorie erwarten lässt; wir verzichten hier aber auf numerische Angaben.

7. Die Tiefe der Potentialmulde ist für HCl und DCl sicher nicht verschieden anzusetzen. Dies geht schon aus der Tatsache hervor, dass beide Verbindungen praktisch dieselbe kritische Temperatur besitzen.

8. Der Umstand, dass die α -Werte eine starke Abhängigkeit vom Molenbruch zeigen, verdient besondere Erwähnung. Argon-Chlorwasserstoff verhält sich darin genau so wie Neon-Ammoniak⁶⁾, auch insofern, als die grössten α -Werte in der Edelgasecke auftreten. Kurven dieses Typs kommen durch die gleichzeitige Wirkung von Massen- und Durchmesser-Effekten zustande. Falls die schwerere Molekel den kleineren Durchmesser hat, kann nach CHAPMAN

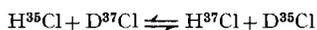
eine Umkehrung des Vorzeichens der Thermodiffusion in Abhängigkeit vom Molenbruch stattfinden⁸⁾. GREW hat diesen interessanten Effekt im System Ne/NH₃ entdeckt, aber im System Ar/HCl vergeblich gesucht⁹⁾. Das Durchmesserverhältnis σ_{Ar}/σ_{HCl} beträgt etwa 0,815. Unsere Messungen bestätigen seine Angaben, wie Fig. 1 zeigt. Denn mit gewöhnlichem Chlorwasserstoff treten tatsächlich keine negativen α -Werte auf. Dies ist aber für D³⁷Cl/Ar-Gemische der Fall, deren Komponenten nur noch um eine Masseneinheit auseinanderliegen. Dadurch ist der Einfluss der Massendifferenz gegenüber den Durchmesserereffekten stark geschwächt, wie wir schon früher erörtert haben¹⁰⁾. In Gemischen mit mehr als 53% Ar wandert das Argon noch auf die kalte Seite, was dem normalen Verhalten entspricht. In Gemischen mit weniger als 53% Ar diffundiert jedoch das kleinere, aber schwerere Edelgas auf die warme Seite. Dies ist CHAPMAN's Umkehreffekt. Es ist klar, dass analoge Effekte in Chlorwasserstoffgemischen geeigneter Zusammensetzung mit den leichten Argonisotopen mehrfach vorkommen müssen.

9. Damit wird die Ausgangsfrage der Schichtung polynärer Argon-Chlorwasserstoff-Gemische in Trennanlagen berührt. Ursprünglich hatten wir die Anordnung



angenommen. Tatsächlich sind die Zusammenhänge wegen der starken Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis und Trägheitsmoment viel komplizierter und lassen sich nicht in ein derartig einfaches Schema bringen. Dass man trotz der damaligen Unkenntnis der wahren Verhältnisse die vollständige Trennung der Argonisotope sehr gut erreicht hat, war jedoch kein blinder Zufall. Der Erfolg lag teils daran, dass man auf Grund der analytischen Überwachung stets unwillkürlich die zweckmässigsten Massnahmen ergriff, teils an dem glücklichen Umstand, dass sich die «richtige» Verteilung der Chlorwasserstoffe in der Trennanlage weitgehend von selbst einstellte.

10. Es lässt sich nicht mit Sicherheit voraussagen, welche Beziehungen zwischen den Thermodiffusionsfaktoren der Systeme H³⁵Cl/H³⁷Cl, D³⁵Cl/D³⁷Cl, H³⁵Cl/D³⁵Cl und H³⁷Cl/D³⁷Cl bestehen werden. Zwar darf die Wechselwirkung zwischen dem unpolaren Argon und dem polaren Chlorwasserstoff wie eine solche zwischen unpolaren Molekeln behandelt werden, doch entfällt diese Vereinfachung für die Austauschkräfte der polaren Chlorwasserstoffe untereinander. Sollte sich auch hier der Einfluss der Trägheitsmomente in dem Sinne ändern, dass sie eine Erhöhung der effektiven Masse bewirken, so ergeben sich vielleicht praktische Anwendungen für eine verbesserte Trennung der Chlorisotope. Versuche mit den erwähnten binären Gemischen und einem Gemisch aller Chlorwasserstoffe, deren Gleichgewicht



⁸⁾ S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. A **117**, 38 (1940).

⁹⁾ K. E. GREW, Phil. Mag. **35**, 30 (1944).

¹⁰⁾ K. CLUSIUS & E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta **36**, 969 (1953).

sich an den heissen Trennrührdrähten rasch einstellt, sollten hier Aufschluss bringen.

11. Der beschriebene Effekt legt es natürlich nahe, noch verschiedene andere Gaspaare in ähnlicher Weise zu untersuchen. Aus Analogiegründen wird man bei Kr/HBr, DBr-Gemischen ähnliche Eigentümlichkeiten erwarten. Aber auch die Thermodiffusion von Neon gegen $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ und $^{13}\text{CH}_4$ bzw. $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ und $^{15}\text{NH}_3$ oder von Argon gegen andere Wasserstoffverbindungen wie H_2^{32}S , D_2^{32}S , H_2^{34}S , D_2^{34}S u. dgl. verdienen Beachtung.

Zusammenfassung

Der Thermodiffusionsfaktor α von ^{40}Ar gegen die Chlorwasserstoffe H^{35}Cl , H^{37}Cl , D^{35}Cl und D^{37}Cl wird in einem Trennröhr mit Ringspalt, das durch eine Trennschaukel geeicht ist, bei einer Mitteltemperatur von 107° gemessen. Folgende Ergebnisse werden erhalten:

1. Während man einen monotonen Gang der α -Werte mit den Massenzahlen nach

| | | | | |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Massenzahl | 36 | 37 | 38 | 39 |
| Chlorwasserstoff | H^{35}Cl | D^{35}Cl | H^{37}Cl | D^{37}Cl |

erwarten würde, ordnen sich die Kurven der α -Werte tatsächlich in der Reihenfolge an:

| | | | | |
|----------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Massenzahl | 36 | 38 | 37 | 39 |
| Chlorwasserstoff | H^{35}Cl | H^{37}Cl | D^{35}Cl | D^{37}Cl |

2. Geht man von einem H-Chlorwasserstoff zum D-Chlorwasserstoff über, d. h. vermehrt man die Molekelmasse um eine Einheit, so wirkt sich diese Änderung so aus, als ob in der Argonecke die Massendifferenz um 3,7 Einheiten, in der Chlorwasserstoffecke um 2,7 Einheiten der Chlormasse zugenommen hätte.

3. Es gilt für die α -Werte ternärer Systeme beim Übergang der H- zur D-Verbindung die einfache Mischungsregel; ebenso mit einem anderen Faktor beim Übergang der ^{35}Cl - zur ^{37}Cl -Verbindung. Für quaternäre Systeme gelten beide Mischungsregeln zugleich.

4. Wahrscheinlich hängt der Effekt mit einem Einfluss der Rotationsquanten zusammen. Die Schwingungsenergie ist bei der Versuchstemperatur praktisch nicht angeregt. Ein einfacher, rein geometrischer Querschnittseffekt durch Verschiebung des Molekelschwerpunkts beim Übergang vom H- zum D-Chlorwasserstoff ist jedenfalls nicht verantwortlich, zumal er das falsche Vorzeichen besitzt.

5. Die Kurvenschar der α -Werte hat den typischen Habitus für die gleichzeitige Wirkung von Massen- und Durchmesserereffekten, wie er auch bei Neon-Ammoniak-Gemischen beobachtet wird. Es liegt eine starke Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis vor. Eine Vorzeichenumkehr des α -Werts tritt im System $^{40}\text{Ar}/\text{D}^{37}\text{Cl}$ auf. Oberhalb von 53% ^{40}Ar diffundiert das schwerere Argon auf die kalte Seite, verhält sich also normal; unterhalb von 53% ^{40}Ar wandert es jedoch auf die warme Seite trotz seiner grösseren Masse.