

Herrn Dr. R. H. SCHULER bin ich für gewährte Gastfreundschaft und mannigfache Ratschläge zu tiefem Danke verpflichtet. Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTARD danke ich für die wohlwollende Förderung. Die Arbeit wurde vom SCHWEIZERISCHEN CENTENARFONDS, der SCHWEIZERISCHEN KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT (Projekt A 151) und der US ATOMIC ENERGY COMMISSION unterstützt, was auch hier bestens verdankt sei.

SUMMARY

The behaviour of benzene and its mixtures with cyclohexane and iodine under the influence of ionising radiation is examined. All the more important dimers are identified and a kinetic way of their formation is proposed. This way explains also part of the polymer production. Iodine does not act as a pure radical scavenger. It is shown that energy transfer between cyclohexane and benzene is much less important than was formerly believed.

Radiation Research Laboratories
Mellon Institute, Pittsburgh, USA
und
Physikalisch-chemisches Laboratorium
der ETH, Zürich

167. Das Trennrohr XXIII.

Über den Einfluss der unterschiedlichen Trägheitsmomente auf die Thermodiffusion der 4 Chlorwasserstoffe untereinander¹⁾

von K. Clusius

(6. VI. 61)

Einleitung. – Bei der Thermodiffusion zwischen ⁴⁰Ar einerseits und den Chlorwasserstoffen H³⁵Cl, D³⁵Cl und H³⁷Cl und D³⁷Cl andererseits ist die Massenverteilung in den zweiatomigen Molekeln, d. h. das Trägheitsmoment, von grossem Einfluss¹⁾. Unveröffentlichte Versuche über die Thermodiffusion des ²⁰Ne gegen CH₄, CH₃D, CH₂D₂, CHD₃ und CD₄ deuten ebenfalls auf eine entscheidende Mitwirkung der Trägheitsmomente hin²⁾. Kürzlich publizierte Messungen über die Grösse der Thermodiffusion von HT und DT in D₂ und HT in H₂ haben diese Auffassung bestätigt. In letzterem Falle liess sich der Thermodiffusionsfaktor α auf das additive Zusammenwirken zweier Glieder zurückführen, von denen eines von den Massen m , das andere von den Trägheitsmomenten θ herrührt, was formal folgenden Ausdruck ergibt³⁾:

$$\alpha_{ab} = C_m \frac{m_a - m_b}{m_a + m_b} + C_\theta \frac{\theta_a - \theta_b}{\theta_a + \theta_b} \quad (1)$$

¹⁾ Trennrohr XXII: K. CLUSIUS & P. FLUBACHER, *Helv.* 41, 2323 (1958).

²⁾ Die Bedeutung der Massenverteilung, d. h. der molekularen Trägheitsmomente, in diesen Systemen wurde in einer Diskussionsbemerkung im April 1957 beim «International Symposium on Isotope Separation» in Amsterdam festgestellt; veröffentlicht North Holland Publishing Company 1958, S. 482.

³⁾ J. SCHIRDEWANH, A. KLEMM & L. WALDMANN, *Z. Naturforschg.* 16a, 133 (1961).

C_m und C_θ sind dabei für eine vorgegebene Temperatur als konstant anzusehen. Für die eingangs erwähnten Systeme, die ausser mehratomigen Molekeln Edelgase als Stosspartner enthalten, existiert ein ähnlich einfacher Ausdruck nicht; bei ihnen müsste noch der Einfluss des unterschiedlichen Wirkungsquerschnitts und der Konzentration angemessene Berücksichtigung finden.

Es gibt verschiedene Systeme, auf die Gl. (1) ohne weiteres anwendbar sein sollte, z. B. auf die Thermodiffusion der vier oben genannten Chlorwasserstoffe, aber auch der vier entsprechenden Bromwasserstoffe oder der fünf erwähnten Methane untereinander. Eine spezielle Stellung nehmen isotopisobare Mischungen wie $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{13}\text{CH}_4$ oder isobarisomere Isotopenmolekeln wie $^{15}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ein, weil bei ihnen das erste Glied von Gl. (1) wegfällt und der Thermodiffusionsfaktor allein von den Trägheitsmomenten abhängen sollte. Freilich handelt es sich dabei um kleine Effekte, die jedoch mit geeigneten Trennröhrchen nachzuweisen sein dürften. Die isotopisobaren Molekeln $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ verhalten sich jedenfalls gegen $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ verschieden, wobei die Beobachter allerdings ihre Versuche im wesentlichen durch den Einfluss der Symmetriezahl erklärten⁴). Entsprechende Beobachtungen wurden in den Systemen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ gemacht⁵), in denen aber nur das Trägheitsmoment und nicht die Symmetriezahl zur Wirkung kommt.

Thermodiffusion eines quaternären Gemisches. – Im folgenden überlegen wir einige Zusammenhänge, die den Einfluss des Trägheitsmoments sauber hervortreten lassen. Dafür sind Deuteriumverbindungen besonders geeignet, weil manche von ihnen ein annähernd doppelt so grosses Trägheitsmoment wie die Molekeln mit leichtem Wasserstoff aufweisen.

Gegeben seien z. B. die vier Chlorwasserstoffe

	H^{35}Cl	D^{35}Cl	H^{37}Cl	D^{37}Cl
mit den Molenbrüchen	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
und den Massen	$m_1 = 36$	$m_2 = 37$	$m_3 = 38$	$m_4 = 39$
sowie den Trägheitsmomenten	θ_{36}	θ_{37}	θ_{38}	θ_{39}

Die Trägheitsachse verläuft nahe am Chloratom normal zur Kernverbindungsline. Aus der Grösse der reduzierten Molekelmassen folgt daher in sehr guter Näherung

$$1,95 \theta_{36} \approx 1,95 \theta_{38} \approx \theta_{37} \approx \theta_{39}. \quad (2)$$

Aus Gl. (1) ergibt sich weiter

$$\frac{\alpha_{ab} (m_a + m_b)}{C_m} = (m_a - m_b) + \frac{C_\theta}{C_m} \cdot \frac{m_a + m_b}{\theta_a + \theta_b} (\theta_a - \theta_b). \quad (3)$$

Beachten wir nun, dass die Massen der vier Chlorwasserstoffe sich höchstens um 8,3% unterscheiden, so kann man für $m_a + m_b$ mit einem Mittelwert rechnen. Weiter nimmt nach Gl. (2) die Differenz $(\theta_a - \theta_b)$ entweder den Wert 0 oder einen endlichen Wert an. Für ein konvektionsloses Temperaturfeld mit dem Gradienten dT/dx lässt sich (3) unter Zusammenziehung aller als konstant zu betrachtenden Grössen reduzieren auf

$$f_{ab} = -f_{ba} = (m_a - m_b) + f^* (\theta_a - \theta_b) = \Delta m_{ab} + \delta_{ab} \quad (4)$$

⁴) E. J. HELLUND, *Physic. Review* 57, 328 (1940); R. C. JONES, *ibid.* 59, 1019 (1941); L. WALDMANN, *Z. Naturforschg.* 5a, 399 (1950); K. CLUSIUS, *Helv.* 33, 2134 (1950); E. SCHUMACHER, *Helv.* 36, 949 (1953).

mit endlichem δ_{ab} falls $(\theta_a - \theta_b) \neq 0$. Der Absolutwert von $|\Delta m_{ab}|$ durchläuft für die verschiedenen Kombinationen der Chlorwasserstoffe die Werte 1, 2, 3. Die f -Werte sind dabei so normiert, dass $f_{ab} = 1$ für $\Delta m_{ab} = 1$ und $\delta_{ab} = 0$ wird; dieser willkürliche Ansatz bringt keine Beschränkung in der weiteren Anwendung der Überlegungen. Für die Thermodiffusion im quaternären Gemisch der Chlorwasserstoffe gelten die Simultangleichungen⁶⁾

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} &= f_{21} \gamma_2 + f_{31} \gamma_3 + f_{41} \gamma_4; & \frac{1}{\gamma_3} \frac{d\gamma_3}{dx} &= f_{13} \gamma_1 + f_{23} \gamma_2 + f_{43} \gamma_4; \\ \frac{1}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dx} &= f_{12} \gamma_1 + f_{32} \gamma_3 + f_{42} \gamma_4; & \frac{1}{\gamma_4} \frac{d\gamma_4}{dx} &= f_{14} \gamma_1 + f_{24} \gamma_2 + f_{34} \gamma_3. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Das Vorzeichen ist dabei so gewählt, dass die Konzentration der leichten Komponenten mit der in der x -Richtung steigenden Temperatur zunimmt, die der schweren Komponenten abnimmt. Dies folgt unmittelbar aus der Definition (4):

$$\left. \begin{aligned} f_{21} &= f_{43} = -f_{12} = -f_{34} = 1 + \delta; \\ f_{31} &= f_{42} = -f_{13} = -f_{24} = 2; \\ f_{41} &= -f_{14} = 3 + \delta; \\ f_{32} &= -f_{23} = 1 - \delta. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Mit diesen f -Werten geht (5) über in

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_1}{dx} &= (1 + \delta) \gamma_2 + 2 \gamma_3 + (3 + \delta) \gamma_4; \\ \frac{d \ln \gamma_2}{dx} &= -(1 + \delta) \gamma_1 + (1 - \delta) \gamma_3 + 2 \gamma_4; \\ \frac{d \ln \gamma_3}{dx} &= -2 \gamma_1 - (1 - \delta) \gamma_2 + (1 + \delta) \gamma_4; \\ \frac{d \ln \gamma_4}{dx} &= -(3 + \delta) \gamma_1 - 2 \gamma_2 - (1 + \delta) \gamma_3. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Mit der Definition der Molenbrüche

$$1 = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 \quad (8)$$

erhält man dann aus (7) Zusammenhänge der Art

$$\frac{d \ln \gamma_1}{dx} = (1 + \delta) (1 - \gamma_1 - \gamma_3 - \gamma_4) + 2 \gamma_3 + 3 \gamma_4 + \delta \gamma_4 = (1 + \delta) + \frac{d \ln \gamma_2}{dx} \text{ u. s. w.,}$$

so dass sich schliesslich ergibt

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_1}{dx} &= (1 + \delta) + \frac{d \ln \gamma_2}{dx} = 2 + \frac{d \ln \gamma_3}{dx} = (3 + \delta) + \frac{d \ln \gamma_4}{dx} \\ \frac{d \ln \gamma_2}{dx} &= -(1 + \delta) + \frac{d \ln \gamma_1}{dx} = (1 - \delta) + \frac{d \ln \gamma_3}{dx} = 2 + \frac{d \ln \gamma_4}{dx} \\ \frac{d \ln \gamma_3}{dx} &= -2 + \frac{d \ln \gamma_1}{dx} = -(1 - \delta) + \frac{d \ln \gamma_2}{dx} = (1 + \delta) + \frac{d \ln \gamma_4}{dx} \\ \frac{d \ln \gamma_4}{dx} &= -(3 + \delta) + \frac{d \ln \gamma_1}{dx} = -2 + \frac{d \ln \gamma_2}{dx} = -(1 + \delta) + \frac{d \ln \gamma_3}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

⁴⁾ E. W. BECKER & W. BEYRICH, *J. physic. Chemistry* 56, 911 (1952).

⁵⁾ A. E. DE VRIES, A. HARING & W. SLOTS, *Physica* 22, 247 (1956) sowie Zitat²⁾, S. 478.

Die Integration dieses Gleichungssystems wird mit der Einführung zweckmässiger Integrationskonstanten c_{12} , c_{13} usw., allgemein c_{ik} , verknüpft. c_{ik} gibt das Verhältnis γ_{i0}/γ_{k0} der i -ten und k -ten Komponente an einer noch frei wählbaren Nullstelle einer Raumkoordinate an. Für die Integrationskonstante gilt

$$c_{ik} = 1/c_{ki} \quad \text{und} \quad c_{ik}/c_{li} = c_{ilk}. \quad (10)$$

Das integrierte Gleichungssystem (9) schreibt man bequemerweise als ein übersichtliches Bezugsschema nach Tab. 1 hin. Dabei wird jede in der ersten Zeile angegebene Konzentration einer Molekelsorte durch die in der Vertikalspalte darunterstehenden Ausdrücke für die anderen Chlorwasserstoffe dargestellt. Gleichzeitig wird die Koordinate x durch die Koordinate ζ ersetzt. Wir erinnern uns nämlich, dass dT/dx der Gradient des konvektionslosen Temperaturfeldes war. In einem Trennrohr werden die in horizontaler Richtung x durch die Thermodiffusion bewirkten Konzentrationsgradienten in die Vertikale ζ abgebildet und durch die Gegenstromkonvektion in be-

Tabelle 1. Konzentrations-Bezugsschema der 4 Chlorwasserstoffe

$\gamma_1(\text{H}^{35}\text{Cl})$	$\gamma_2(\text{D}^{35}\text{Cl})$	$\gamma_3(\text{H}^{37}\text{Cl})$	$\gamma_4(\text{D}^{37}\text{Cl})$
—	$\gamma_1 c_{21} e^{-(1+\delta)\zeta}$	$\gamma_1 c_{31} e^{-2\zeta}$	$\gamma_1 c_{41} e^{-(3+\delta)\zeta}$
$\gamma_2 c_{12} e^{(1+\delta)\zeta}$	—	$\gamma_2 c_{32} e^{-(1-\delta)\zeta}$	$\gamma_2 c_{43} e^{-2\zeta}$
$\gamma_3 c_{13} e^{2\zeta}$	$\gamma_3 c_{23} e^{(1-\delta)\zeta}$	—	$\gamma_3 c_{43} e^{-(1+\delta)\zeta}$
$\gamma_4 c_{14} e^{(3+\delta)\zeta}$	$\gamma_4 c_{24} e^{2\zeta}$	$\gamma_4 c_{34} e^{(1+\delta)\zeta}$	—

kannter Weise verstärkt. Man darf daher die in Tab. 1 niedergelegten Beziehungen zur Beschreibung der Konzentrationsverteilung längs des Trennrohres im quasistationären Zustand unmittelbar benutzen und an Stelle von x ζ einführen. Die Längskoordinate ζ hat eine anschauliche Bedeutung. Hält man z. B. an einer Stelle des Trennrohres die natürliche Isotopenzusammensetzung einer binären $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$ -Gemisches aufrecht, so ist in der Entfernung $1/2 \zeta$ das Konzentrationsverhältnis der Chlorisotope um das e -fache verschoben. ζ ist von den Dimensionen der Trennanlage, den individuellen Eigenschaften der Gasfüllung und den Betriebsbedingungen wie Temperatur und Druck unabhängig. Es wird am besten empirisch ermittelt, wofür in einer folgenden Arbeit für die Trennung der Sauerstoffisotope ein Beispiel gebracht werden wird.

Unter Heranziehung von Gl. (8) lässt sich die Konzentration jeder Molekelsorte längs der Trennanlage durch vorgegebene Ausgangskonzentrationen darstellen. Es ist z. B.

$$\gamma_1 = 1 - \gamma_1 c_{21} e^{-(1+\delta)\zeta} - \gamma_1 c_{31} e^{-2\zeta} - \gamma_1 c_{41} e^{-(3+\delta)\zeta} \quad (11)$$

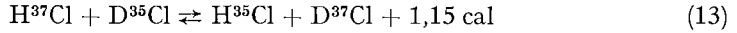
oder

$$\gamma_1 = \frac{1}{1 + c_{21} e^{-(1+\delta)\zeta} + c_{31} e^{-2\zeta} + c_{41} e^{-(3+\delta)\zeta}} \equiv \frac{1}{\psi}. \quad (12)$$

Mit dieser Abkürzung wird weiter

$$\gamma_2 = \frac{c_{21} e^{-(1+\delta)\zeta}}{\psi}; \quad \gamma_3 = \frac{c_{31} e^{-2\zeta}}{\psi}; \quad \gamma_4 = \frac{c_{41} e^{-(3+\delta)\zeta}}{\psi} \text{ usw.}$$

Anwendungen. – 7. Die gewonnenen Beziehungen gestatten zunächst die Beantwortung der früher aufgeworfenen Frage¹⁾, ob sich durch Zugabe von Deuteriumchlorid die Trennung der Chlorisotope beim leichten Chlorwasserstoff verbessern lässt. Man könnte sich nämlich vorstellen, dass durch den 1,5mal grösseren Massenunterschied von $D^{37}Cl/H^{35}Cl$ verglichen mit $H^{37}Cl/H^{35}Cl$ und durch den Einfluss des nahezu doppelt so grossen Trägheitsmoments von $D^{37}Cl$ im Vergleich zu $H^{37}Cl$ die Trennung erleichtert wird, wenn sich das Gleichgewicht



an den heissen Trennrührdrähten laufend einstellt. Man findet für das Verhältnis der Atomkonzentrationen der beiden Chlorisotope in einer Mischung der 4 Chlorwasserstoffe nach Gl. (12):

$$\frac{[^{35}Cl]}{[^{37}Cl]} = \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_3 + \gamma_4} = \frac{1 + c_{21}e^{-(1+\delta)\zeta}}{c_{31}e^{-2\zeta} + c_{41}e^{-(3+\delta)\zeta}} = \frac{1 + c_{21}e^{-(1+\delta)\zeta}}{c_{31}e^{-2\zeta}(1 + c_{43}e^{-(1+\delta)\zeta})} \quad (14)$$

wegen Gl. (10). Weiter ist nach Definition $c_{21} = \gamma_{20}/\gamma_{10}$ und $c_{43} = \gamma_{40}/\gamma_{30}$. Das Massenwirkungsgesetz verlangt für Gl. (13)

$$\frac{\gamma_{30} \cdot \gamma_{20}}{\gamma_{10} \cdot \gamma_{40}} = K, \text{ wobei } K \approx 1 \text{ wird,} \quad (15)$$

wie im Anhang gezeigt ist. Also ist auch $\gamma_{20}/\gamma_{10} \approx \gamma_{40}/\gamma_{30}$; d. h. $c_{21} \approx c_{43}$ und Gl. (14) geht über in

$$\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_3 + \gamma_4} = \frac{[^{35}Cl]}{[^{37}Cl]} \approx c_{31} e^{2\zeta} \text{ (mit DCI-Zusatz).} \quad (16)$$

Diese Beziehung ist aber die gleiche wie bei der Abwesenheit von Deuterium, wenn also $\gamma_2 = \gamma_4 = 0$ ist. Dann folgt nämlich aus Gl. (12) unmittelbar

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} = \frac{[^{35}Cl]}{[^{37}Cl]} = c_{31} e^{2\zeta} \text{ (ohne DCI-Zusatz).} \quad (17)$$

Die Trennung der Chlorisotope kann also durch Zugabe von DCI solange nicht beeinflusst werden, wie die Massenwirkungskonstante in der Nähe von 1 liegt; dies ist aber bei allen für eine Trennung durch Thermodiffusion praktisch in Frage kommenden Temperaturen der Fall. Die oben mitgeteilte Betrachtung über den möglichen Einfluss des DCI-Zusatzes auf die Trennung der Cl-Isotope ist ein Trugschluss. Dieser berücksichtigt beim Mechanismus der Thermodiffusion nur die für eine Vergrösserung der Trennung günstigen Vorgänge, während die Verminderung der Konzentration von $H^{35}Cl$ und $D^{37}Cl$ infolge des Gleichgewichts (13) und das damit verbundene Auftreten der Molekelsorten $D^{35}Cl$ und $H^{37}Cl$, die sich nur um eine Masseneinheit gegenüber $H^{35}Cl$ und $D^{37}Cl$ unterscheiden, unberücksichtigt blieb. Die Rechnung zeigt, dass alle Effekte sich gerade exakt kompensieren.

2. Wir wenden uns weiter der Möglichkeit zu, den Einfluss des Trägheitsmoments auf die Thermodiffusion experimentell nachzuweisen. Hierfür gibt es prinzipiell zwei Wege.

Bei dem einen Weg wird man in einem Trennrührer erst die totalen Trennfaktoren Q eines Gemisches von $H^{35}Cl/D^{35}Cl$ und dann unter genau denselben Versuchsbedingungen die Trennfaktoren eines Gemisches von $H^{35}Cl/H^{37}Cl$ untersuchen. Austausch-

prozesse am heissen Trennröhrdraht sind in derartigen binären Gemischen natürlich ohne Einfluss auf die Zusammensetzung und damit auf die Trennfaktoren. Man findet

für $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}$	für $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$
$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = c_{12} e^{(1+\delta)\zeta}$	$\frac{\gamma_1}{\gamma_3} = c_{13} e^{2\zeta}$
$Q_{12} = \frac{\gamma_1}{c_{12} \gamma_2} = e^{(1+\delta)\zeta}$	$Q_{13} = \frac{\gamma_1}{c_{13} \gamma_3} = e^{2\zeta}$

Daraus folgt

$$\ln Q_{13}/\ln Q_{12} = 2/(1 + \delta). \quad (18)$$

Aus derartigen Messungen lässt sich δ also experimentell ermitteln.

Natürlich ist der Versuch auch mit den Gemischen $\text{H}^{37}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$ und $\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$ durchführbar, die aber schwerer zugänglich sind und keinen Vorteil bieten. Die Hauptschwierigkeit dürfte die Einhaltung exakt gleicher Bedingungen bei zeitlich *nacheinander* vorgenommenen Trennröhr-Versuchen sein. Diese Schwierigkeit lässt sich teilweise umgehen, indem man zwei konstruktiv möglichst gleiche Trennröhre verwendet, die von demselben Strom durchflossen werden und deren Füllungen man später vertauscht, um Unsymmetrien zu erkennen und auszuschalten⁵⁾.

3. Der zweite Weg benutzt ein quaternäres Gleichgewichtsgemisch nach Gl. (13), das in einem Trennröhr behandelt wird, worauf man die Trennfaktoren aus der Konzentration der einzelnen Komponenten am leichten und am schweren Ende berechnet. Dieser Weg verlangt grosse analytische Genauigkeit, sollte aber durchaus beschreibbar sein. Es existieren 4 unabhängige Gleichungen, um $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$ und γ_4 zu ermitteln; sie seien der Deutlichkeit halber nochmals hingeschrieben:

$$1. \quad 1 = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 \quad (\text{definitionsgemäss}). \quad (8)$$

$$2. \quad \frac{\gamma_3 \gamma_2}{\gamma_1 \gamma_4} = K \quad (\text{statistisch zu berechnen}). \quad (15)$$

$$3. \quad \frac{\gamma_1 + \gamma_2}{\gamma_3 + \gamma_4} = \frac{[^{35}\text{Cl}]}{[^{37}\text{Cl}]} = a' \quad (\text{massenanalytisch bestimmbar}). \quad (14)$$

$$4. \quad \frac{\gamma_1 + \gamma_3}{\gamma_2 + \gamma_4} = \frac{[\text{H}]}{[\text{D}]} = b' \quad (\text{massenanalytisch bestimmbar}). \quad (19)$$

Aus diesen Beziehungen erhält man z. B. für γ_1 die quadratische Gleichung

$$\frac{\gamma_1^2 + \frac{a'b'}{(a'+1)(b'+1)} - \frac{a'\gamma_1}{a'+1} - \frac{b'\gamma_1}{b'+1}}{\gamma_1^2 + \gamma_1 - \frac{a'\gamma_1}{a'+1} - \frac{b'\gamma_1}{b'+1}} = K, \quad (20)$$

womit auch die anderen γ -Werte bestimmt sind. Für Temperaturen, bei denen $K \approx 1$ gesetzt werden darf, sieht man durch Vergleich der Glieder im Zähler und Nenner, dass

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= \frac{a'b'}{(a'+1)(b'+1)}, \text{ und weiter wird } \gamma_2 = \frac{a'}{(a'+1)(b'+1)}, \\ \gamma_3 &= \frac{b'}{(a'+1)(b'+1)}, \quad \gamma_4 = \frac{1}{(a'+1)(b'+1)}, \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

worauf dann wieder die totalen Trennfaktoren und nach Gl. (18) die δ -Werte bestimmt werden können.

Die vorstehenden Überlegungen bieten einen Zugang zu einer Möglichkeit, den Einfluss des Trägheitsmoments auf die Thermodiffusion in quantitativer Beziehung näher kennen zu lernen. Diese eigenartige Rolle des Trägheitsmoments ist jahrzehntelang verborgen geblieben. Die tiefere Ursache für diese Unterlassung liegt in den grossen mathematischen Schwierigkeiten, die einer exakten Behandlung gaskinetischer Systeme entgegenstehen, deren Partikeln nicht reinen Zentralkräften unterliegen. Die Bereicherung der Kenntnisse kam daher ausschliesslich von der Seite des Experimentes, als zufällig geeignete Systeme mit dem Trennrohr eingehender studiert wurden. Der Mechanismus, durch den das Trägheitsmoment in die Thermodiffusion eingreift, entzieht sich freilich durchaus der unmittelbaren Anschauung – wie das ganze Phänomen der Thermodiffusion überhaupt.

Anhang. – Die Massenwirkungskonstante der Austauschreaktion (13) folgt für voll angeregte Rotation und noch nicht merklich angeregte innere Schwingungen aus der statistischen Formel

$$\log K = - \frac{\Delta E_0}{4,57 T} + \frac{3}{2} \log \frac{m_{38} m_{37}}{m_{36} m_{39}} + \log \frac{\theta_{38} \theta_{37}}{\theta_{36} \theta_{39}}. \quad (22)$$

ΔE_0 bedeutet die Differenz der Nullpunktenergien, m_i bzw. θ_i die Masse bzw. das Trägheitsmoment der i -ten Molekel. Die Nullpunktenergie E_0 von $H^{35}Cl$ beträgt nach den Angaben von HERZBERG⁷⁾

$$E_0 = hc(1/2 \omega_e - 1/4 \omega_e x_e) \text{ mit } \omega_e = 2988,95 \text{ cm}^{-1}; \omega_e x_e = 51,65 \text{ cm}^{-1}. \quad (23)$$

Das Anharmonizitätsglied $\omega_e x_e$ liefert zur Differenz der Nullpunktenergien praktisch keinen Beitrag, so dass die Frequenz des Grundzustands der isotopen Molekelsorten aus der des $H^{35}Cl$ durch Multiplikation mit der Wurzel aus dem Verhältnis der reduzierten Massen $\sqrt{\mu/\mu_i}$ abgeleitet werden darf:

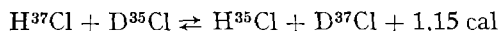
$$\left. \begin{aligned} E_0 &= 1/2 hc \cdot 2988,95 (0,99924 + 0,71685 - 1,00000 - 0,71582), \\ &= 1494,5 hc \cdot 0,27 \cdot 10^{-8} \text{ erg}; \text{ d. h. } = 1,15 \text{ cal}, \\ \text{also } \log K &= - \frac{1,15}{4,57 \cdot T} + \frac{3}{2} \log \frac{38 \cdot 37}{36 \cdot 39} + \log \frac{1,0015 \cdot 1,9460}{1 \cdot 1,9516}, \\ \log K &= - \frac{1,15}{4,57 T} + 0,00033. \end{aligned} \right\} \quad (24)$$

Für 380° K, einer bei der Trennung der Cl-Isotope üblicherweise eingehaltenen mittleren Gastemperatur wird $K_{380} = 0,9992$, d. h. ≈ 1 .

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS bin ich wiederum für die Unterstützung der Arbeiten, die sich mit Isotopentrennung befassen, zu grossem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird der Einfluss des Trägheitsmoments auf die Trennfaktoren der Chlorwasserstoffe $H^{35}Cl$, $D^{35}Cl$, $H^{37}Cl$, $D^{37}Cl$ untereinander untersucht. Unter Voraussetzung, dass in einem derartigen Gemisch der Thermodiffusionsfaktor eine lineare Funktion der Massendifferenzen und der Differenzen der Trägheitsmomente ist, ergibt sich folgendes: 1. Ein Zusatz von Deuteriumchlorid zu gewöhnlichem Chlorwasserstoff verändert die Trennparameter in einer Trennrohranlage nicht, wenn die Massenwirkungskonstante des Gleichgewichts



⁷⁾ G. HERZBERG, Molekülspektren u. Molekülstruktur, Verlag Steinkopff 1939, S. 41 u. 73.

1 ist; dies ist bei allen für praktische Trennungen in Frage kommenden Temperaturen der Fall. – 2. Der Einfluss des Trägheitsmoments lässt sich durch die Grösse der totalen Trennfaktoren eines Trennrohrs messen, das einmal mit einem Gemisch von $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}$ und dann unter denselben Bedingungen mit $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$ betrieben wird. – 3. Es ist auch möglich, das quaternäre Gleichgewichtsgemisch der Chlorwasserstoffe für derartige Messungen zu verwenden, falls sich das Gleichgewicht genügend rasch an jeder Stelle des Trennrohrs einstellt.

Physikalisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

168. Optische Methode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten

von A. van Tets und Hs. H. Günthard

(26. V. 61)

1. Einleitung. – Bei der Untersuchung der Absorptionsspektren von Deuterium-Isotopen des Azulens im Sichtbaren und Ultraviolett in festen Lösungen erwies es sich als nötig, die Geschwindigkeiten des Lösungsprozesses in Kunststoffolien zu messen. Die Beobachtung der Kinetik bei Polythen- und Teflon-Folien wies darauf hin, dass sowohl Grenzflächen- als Massen-Diffusionskoeffizienten einen Einfluss ausüben auf die Einstellung des Lösungsgleichgewichts. Die Frage nach einer Bestimmungsmöglichkeit dieser Grössen führte zu einer einfachen optischen Messmethode, die unter gewissen Voraussetzungen anwendbar ist und anscheinend nicht in der Literatur beschrieben ist. Wir geben nachstehend Voraussetzungen und Theorie dieser Technik und in einer späteren Mitteilung einige damit erzielte Resultate.

2. Methodik

2.1. Als experimentelle Anordnung wird eine plane Schicht (Folie) eines Festkörpers A aufgespannt im gesättigten Dampf des Stoffes B, dessen Diffusionsverhalten in der Folie untersucht werden soll. Dies kann direkt in der Absorptionzelle gemacht werden, derart, dass in dieser der Sättigungsdruck des Stoffes B herrscht. Zelle und Vergleichszelle sind in einem Spektralaufnahmegerät auf der konstanten Temperatur T gehalten. Für das Folgende nehmen wir an, das Reflexionsverhalten der Grenzflächen des Stoffes A (Folie) sei, ebenso wie die Dampfabsorption des Stoffes B, spektral bekannt und werde bei der Bestimmung der Transmission der Folie berücksichtigt.

2.2. Voraussetzungen. – *2.2.1. Modell des Diffusionsvorganges.* Es wird angenommen, dass der Diffusionsvorgang beschrieben werden kann als Diffusion in einer planparallelen Schicht mit Normale parallel der x -Achse, wie folgt:

$$\text{Inneres: } |x| < L, \quad t \geq 0, \quad D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial C}{\partial t}, \quad (2.2.1-1)$$

$$\text{Äusseres: } |x| > L, \quad t \geq 0, \quad C(x, t) = C_0. \quad (2.2.1-2)$$

Rand: An den Grenzflächen $|x| = L$ gelte das NERNST'sche Verteilungsgesetz:

$$C(-L, t) = C(L, t) = C_0/K = C_0', \quad (2.2.1-3)$$