

PEPERLE²⁾ gemessenen Dampfdrucke gut zu der von uns gefundenen Sublimationskurve, die damit einen hohen Sicherheitsgrad erhält.

Die von HEILBRONNER & WIELAND aufgeführten thermodynamischen Grössen stimmen teilweise gut mit denjenigen für den Tripelpunkt in Tabelle 2 überein. Dagegen scheint die von HOYER & PEPPERLE bestimmte Verdampfungsenthalpie mit grossen Fehlern behaftet zu sein. Besonders zu beachten ist auch die starke Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlungsenthalpien und -entropien¹¹⁾.

Wir danken Herrn Prof. PL. A. PLATTNER (F. HOFFMANN-LA ROCHE & CIE, Basel) sowie dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Gesuche Nr. 1938 und 1948) für die Unterstützung dieser Arbeit.

SUMMARY

The vapor pressure from 20 to 150°C of the liquid and solid state of azulene has been measured with a mercury manometer and with the effusion method. The vapor pressure equations, which fit best the measured values, have been calculated. From these equations, the enthalpies and entropies of phase transitions have been determined; the results agree well with previously reported data.

Laboratorium für physikalische Chemie,
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

¹¹⁾ Über eine Anwendung dieser Messergebnisse zur Diskussion der Entropie des festen Azulens werden wir später berichten.

197. Das Trennrohr XXIV. Darstellung von ¹⁸O₂ und das Problem der Anreicherung von ¹⁷O¹⁾

von Klaus Clusius und Kuno Schleich

(16. V. 62)

Einführung

1. Zur Untersuchung der Dampfdrucke des schweren Sauerstoffs ¹⁸O₂ und der Dampfdrucke seiner Verbindungen mussten grössere Mengen dieses Gases dargestellt werden²⁾. Dazu eignet sich das Trennrohr sehr gut, wie schon eine früher durchgeführte Reindarstellung von ¹⁸O₂ gezeigt hatte³⁾. Doch blieb dabei noch manche Frage offen, weil das Ergebnis nur in summarischer Weise durch Messungen der Gasdichte kontrolliert werden konnte, während es wünschenswert ist, mit einem Massenspektrometer die Häufigkeit der einzelnen Molekelsorten selbst festzustellen. So blieb es unbekannt, wie rasch und wie weitgehend sich die Gleichgewichte zwischen den sechs Sorten isotoper Sauerstoffmolekeln einstellen und welche Rolle dem seltenen Isotop ¹⁷O bei der Trennung zufällt. Es ist natürlich vorauszusehen, dass

¹⁾ Trennrohr XXIII: Einfluss des Trägheitsmoments auf die Thermodiffusion der 4 Chlorwasserstoffe, *Helv.* **44**, 1349 (1961).

²⁾ ¹⁶O₂/¹⁸O₂: K. CLUSIUS, F. ENDTINGER & K. SCHLEICH, *Helv.* **44**, 98 (1961); S¹⁶O₂/S¹⁸O₂: K. CLUSIUS, K. SCHLEICH & R. B. BERNSTEIN, *Helv.* **45**, 252 (1962).

³⁾ K. CLUSIUS & G. DICKEL, *Z. physik. Chem.* **193**, 274 (1944).

die Anwesenheit von ^{17}O die Darstellung von reinem ^{18}O erschweren muss, wobei es jedoch von grossem Interesse ist abzuklären, wie diese Vorgänge zur Anreicherung des ^{17}O selbst dienen können. Gerade nach diesem Isotop besteht eine grosse Nachfrage; die Physiker möchten es für Kernreaktionen, die Chemiker zur Lösung chemischer Probleme mit Hilfe der Kernresonanz verwenden. Ein Liter Sauerstoffgas mit 3,9% ^{17}O kostet gegenwärtig noch 6000.– \$, was die Schwierigkeiten der Darstellung dieses Isotops besser beleuchtet als die theoretischen Begründungen, die wir noch folgen lassen.

2. Die natürliche Häufigkeit der stabilen Sauerstoffisotope ist je nach der Herkunft kleinen Schwankungen unterworfen. Wir benutzen folgende Werte 4):

$$99,7575\% \text{ } ^{16}\text{O}; \quad 0,0392\% \text{ } ^{17}\text{O}; \quad 0,2033\% \text{ } ^{18}\text{O}$$

Bei statistischer Verteilung kommen die schweren Isotope vor allem als $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ neben sehr viel $^{16}\text{O}_2$ vor, wie folgende Aufstellung nach fallenden Häufigkeiten zeigt:

$$\begin{array}{cccccc} ^{16}\text{O}_2 & ^{16}\text{O}^{18}\text{O} & ^{16}\text{O}^{17}\text{O} & ^{18}\text{O}_2 & ^{17}\text{O}^{18}\text{O} & ^{17}\text{O}_2 \\ 99,5156\% & 0,4056\% & 0,0782\% & 4,13 \cdot 10^{-4}\% & 1,59 \cdot 10^{-4}\% & 0,15 \cdot 10^{-4}\% \end{array}$$

Obwohl die Molekelsorte $^{18}\text{O}_2$ sehr selten ist, lieferte die in München benutzte Trennrohranlage in einigen Monaten am schweren Ende ein Sauerstoffgas, dessen Dichte der des reinen $^{18}\text{O}_2$ entsprach³⁾. Bei der kleinen $^{18}\text{O}_2$ -Konzentration im Ausgangsgas waren Versuchszeiten von 10^2 bis 10^3 Jahren zu erwarten, wenn man auf diese Molekelsorte allein angewiesen gewesen wäre, und ausserdem hätte auf der leichten Seite ein riesiges Reservoir von gewöhnlichem Sauerstoff vorhanden sein müssen. Weder die lange Zeit noch ein besonders grosser Vorratsbehälter standen zur Verfügung. Es wurde daher angenommen, dass sich an den 1000°K heissen Trennrohrdrähten aus der berylliumhaltigen Platinlegierung FL89 isotope Gleichgewichte wie



genügend schnell einstellten, wodurch bei genügender Anreicherung der Mischmolekel immer wieder $^{18}\text{O}_2$ nach dem schweren Ende nachgeliefert wurde, während $^{16}\text{O}_2$ am leichten Ende austrat. Es sind jedoch Zweifel geäussert worden, ob die Geschwindigkeit der Einstellung wirklich so gross war, wie wir damals annahmen⁵⁾.

Die Frage ist wichtig, nicht nur für die präparative Anwendung des Trennrohrverfahrens, sondern auch für die Berechnung der quasistationären Konzentrations-

Tabelle 1. Verteilung der Sauerstoffisotope im Trennrohr-Sauerstoff auf die einzelnen Molekelsorten bei einem Gehalt von 57,69% ^{16}O ; 5,31% ^{17}O ; 37,00% ^{18}O

Massenzahl	32	33	34	35	36
Molekelsorte	$^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{17}\text{O}_2$	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$
% gefunden	33,60	6,29	42,15	3,78	14,18
% berechnet für statistische Verteilung	33,30	6,12	42,97	3,92	13,69

4) J. MATTAUCH & A. FLAMMERSFELD, Verlag Z. f. Naturforschung, Tübingen 1949, S. 32/34.
 5) G. DICKEL, Z. physikal. Chem. 197, 197 (1951).

verteilung der isotypen Molekelsorten des Sauerstoffs, die innerhalb endlicher Versuchszeiten ganz anders erfolgen müsste, wenn sich isotope Gleichgewichte von der Art der Gl. (1) nur unvollkommen oder langsam einstellen. Dies wäre offenbar ein grosser praktischer Nachteil, doch gehen alle in Zürich während eines Jahrzehnts gesammelten Erfahrungen glücklicherweise dahin, dass die isotypen Gleichgewichte zwischen den 6 Molekelsorten bei 1000° K an Platindrähten mit 20% Iridiumzusatz schnell eingestellt werden. Diese Tatsache sei durch ein einziges Beispiel in Tab. 1 erläutert, dem wir noch viele weitere beifügen könnten. Die systematischen Abweichungen zwischen Experiment und Rechnung, welche fraglos noch vorliegen, erklären sich weitgehend durch die Art der Probenahme; sie sind gering und für praktische Zwecke belanglos.

Tabelle 2. *Mischversuch zur Kontrolle des Massenspektrometers auf fehlende Gleichgewichtseinstellung der isotypen Sauerstoffmolekeln an der Glühkathode*

Massenzahl	32	33	34	35	36
Gemischt werden 55,5% gewöhnl. O ₂	99,52	0,08	0,40	—	—
44,5% ¹⁸ O ₂	0,63	—	0,10	0,57	98,70
Berechnete Zusammensetzung:					
mit Gleichgewichtseinstellung	30,96	0,19	49,17	0,15	19,53
ohne Gleichgewichtseinstellung	55,51	0,03	0,23	0,31	43,92
Gefundene Zusammensetzung	55,63	0,04	0,27	0,25	43,81

3. Um den naheliegenden Einwand zu entkräften, dass die Gleichgewichtseinstellung erst an der weissglühenden Wolfram- oder Rheniumkathode in dem verwendeten ATLAS-Massenspektrometer CH4 erfolgt, wurden 48 mm Hg gewöhnlicher Sauerstoff mit 38,5 mm Hg ¹⁸O₂ in einer Pipette gemischt und analysiert. Die gefundene Verteilung der Massenzahlen stimmt mit den nach der Mischungsregel ohne Gleichgewichtseinstellung berechneten Intensitätsverhältnissen gut überein, wie Tab. 2 zeigt. Es war wegen der kleinen Gasdichte in der Ionisierungskammer von vornherein unwahrscheinlich gewesen, dass das Massenspektrometer einen merklichen Beitrag zur Gleichgewichtseinstellung liefern würde. Heisses Platin bildet mit Sauerstoff PtO und PtO₂⁶⁾, die im Trennrohr im Laufe der Monate dauernden Versuche wegsublimieren und an der Glaswand einen schwarzglänzenden Belag bilden. Es ist zu vermuten, dass sich diese Oxide an der Oberfläche des Platins in einem Dissoziationsgleichgewicht befinden und bei der Einstellung der isotypen Gleichgewichte die Funktion äusserst wirksamer Austauschkatalysatoren übernehmen. Doch ist es nicht ausgeschlossen, dass sich auf heissen, berylliumhaltigen Platindrähten in einer Sauerstoffatmosphäre eine Deckschicht von Berylliumoxid ausbildet, die katalytisch weniger wirksam ist als die Platinoxide. Muss man doch beachten, dass die Verdampfung von Platin bzw. PtO und PtO₂ von berylliumlegierten Platindrähten selbst in reinem Sauerstoff ausgesprochen geringfügig ist.

Es ist im Augenblick gleichgültig, wie diese Beobachtungen im einzelnen aufzufassen sind. Für die vorliegende Untersuchung können wir sie zur empirischen Grundlage der theoretischen Behandlung machen und voraussetzen, dass sich die

⁶⁾ G. C. FRYBURG & H. M. PETRUS, J. chem. Physics 32, 622 (1960).

isotopen Gleichgewichte an den aus 80% Pt/20% Ir bestehenden Trennröhrdrähten schneller einstellen als die Diffusions- und Thermodiffusionsgleichgewichte zwischen den Molekelsorten im Trennröhr.

Das hexanäre Gemisch der isotopen Sauerstoffmolekeln im Trennröhr

a) *Die erste Näherung.* – 1. Mit der Thermodiffusion in polynären Gemischen haben sich bereits verschiedene Autoren nach verschiedenen Gesichtspunkten befasst⁷⁾. Wir schliessen hier an eine einfache, kürzlich für den Fall der vier Chlorwasserstoffe gegebene Darstellung an¹⁾.

Die Konzentration der Isotope selbst sei durch die Atombrüche

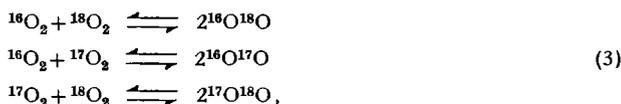
$$\gamma_{^{16}\text{O}}; \gamma_{^{17}\text{O}}; \gamma_{^{18}\text{O}} \text{ mit } \gamma_{^{16}\text{O}} + \gamma_{^{17}\text{O}} + \gamma_{^{18}\text{O}} = 1 \tag{2}$$

gegeben. Im Hochtemperaturgleichgewicht wird die Anzahl der gebildeten Molekeln bestimmt durch:

$$(\gamma_{^{16}\text{O}} + \gamma_{^{17}\text{O}} + \gamma_{^{18}\text{O}})^2 = \gamma_{^{16}\text{O}}^2 + 2\gamma_{^{16}\text{O}}\gamma_{^{17}\text{O}} + 2\gamma_{^{16}\text{O}}\gamma_{^{18}\text{O}} + \gamma_{^{17}\text{O}}^2 + 2\gamma_{^{17}\text{O}}\gamma_{^{18}\text{O}} + \gamma_{^{18}\text{O}}^2$$

Massenzahl	32	33	34	34	35	36	(2a)
Molenbruch	γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6	
an Molekeln	$^{16}\text{O}_2$	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{17}\text{O}_2$	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}_2$	

Die Molenbrüche sind wegen der Hochtemperaturgleichgewichte



nicht unabhängig voneinander, sondern werden mit der Massenwirkungskonstanten $K = 1/4$ eingestellt; sie sind also durch die Beziehungen verknüpft:

$$\frac{\gamma_1 \gamma_6}{\gamma_3^2} = \frac{\gamma_1 \gamma_4}{\gamma_2^2} = \frac{\gamma_4 \gamma_6}{\gamma_5^2} = \frac{1}{4}. \tag{4}$$

Weiter gilt definitionsgemäss für die Molenbrüche

$$\Sigma \gamma_i = \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 + \gamma_5 + \gamma_6 = 1. \tag{5}$$

Für zwei isotope Molekeln mit der Massendifferenz 1 sei der Thermodiffusionsfaktor α_0 , für zwei Molekeln der Massendifferenz $m_i - m_k$ mit $m_i > m_k$ ist er dann $\alpha_0 f_{ik}$, wobei die $f_{ik} = -f_{ki}$ ganze Zahlen sind. Es wird also angenommen, dass es meistens ausreicht, mit einer mittleren Masse \bar{m} beim Thermodiffusionsfaktor zu rechnen:

$$\frac{m_i + m_k}{2} \approx \bar{m} = \frac{1}{n} \sum_1^n m_i. \tag{6}$$

Im folgenden bezeichnen wir die Annahme, dass die Thermodiffusionsfaktoren proportional $(m_i - m_k)/\bar{m}$ angesetzt werden dürfen, als «erste Näherung». Dagegen soll der genauere Ansatz die «zweite Näherung» genannt werden, bei der die Thermo-

⁷⁾ E. J. HELLUND, *Physic. Rev.* 57, 328 (1940); R. C. JONES, *ibid.* 59, 1019 (1941); L. WALDMANN, *Z. Naturforschung* 5a, 399 (1950); K. CLUSIUS, *Helv.* 33, 2134 (1950); E. SCHUMACHER, *Helv.* 36, 949 (1953).

diffusionsfaktoren proportional $(m_i - m_k)/(m_i + m_k)$ gesetzt sind⁸⁾. Der Unterschied von erster und zweiter Näherung bedingt für die extremen Thermodiffusionsfaktoren von $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}^{17}\text{O}$ und $^{17}\text{O}^{18}\text{O}/^{18}\text{O}_2$ eine Abweichung von etwa

$$\pm \frac{100}{2} \left(\frac{35 + 36}{32 + 33} - 1 \right) = \pm 4,6\%$$

gegenüber der Mittelung $\bar{m} = 34$. Derartige Beträge verraten sich im Trennrohr durchaus und sollten bei der Diskussion exakter Experimente berücksichtigt werden. Die erste Näherung stimmt jedoch bereits recht gut und ist schon deshalb gerechtfertigt, weil sie die Darstellung vereinfacht und die wesentlichen Zusammenhänge übersichtlich hervortreten lässt.

In einem Temperaturfeld ohne Konvektion wird der Konzentrationsgradient der i -ten Komponente

$$\text{grad } \gamma_i = \frac{0,445 R_T \text{ grad } T}{m T} \gamma_i [\gamma_1 (m_i - m_1) + \gamma_2 (m_i - m_2) + \dots] \quad (7)$$

Der vor der Klammer stehende Quotient ist im Gemisch für alle Komponenten gleichzeitig gültig und wirksam. R_T bedeutet dabei einen Faktor, der den Anteil misst, mit dem sich die Molekeln wie ideal harte Kugeln verhalten. Der Quotient braucht uns im einzelnen nicht zu kümmern, und wir erteilen ihm im Hinblick auf die Tatsache, dass wir zunächst nur an dem *relativen* Verhalten der Molekelsorten und nicht an *Absolutwerten* interessiert sind, bis auf weiteres den Wert 1. Später wird darauf verwiesen werden, wie man sich von dieser beschränkenden Normierung wieder löst.

Zwischen 1, 2, 3 (n-1), n isotopen Molekelsorten werden die simultanen Thermodiffusionsgleichgewichte angestrebt:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\gamma_1} \frac{d\gamma_1}{dx} &= f_{21}\gamma_2 + f_{31}\gamma_3 + f_{41}\gamma_4 + \dots + f_{(n-1)1}\gamma_{(n-1)} + f_{n1}\gamma_n \\ \frac{1}{\gamma_2} \frac{d\gamma_2}{dx} &= f_{12}\gamma_1 + f_{32}\gamma_3 + f_{42}\gamma_4 + \dots + f_{(n-1)2}\gamma_{(n-1)} + f_{n2}\gamma_n \\ \frac{1}{\gamma_3} \frac{d\gamma_3}{dx} &= f_{13}\gamma_1 + f_{23}\gamma_2 + f_{43}\gamma_4 + \dots + f_{(n-1)3}\gamma_{(n-1)} + f_{n3}\gamma_n \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{1}{\gamma_{(n-1)}} \frac{d\gamma_{(n-1)}}{dx} &= f_{1(n-1)}\gamma_1 + f_{2(n-1)}\gamma_2 + f_{3(n-1)}\gamma_3 + \dots + f_{(n-2)(n-1)}\gamma_{(n-2)} + f_{n(n-1)}\gamma_n \\ \frac{1}{\gamma_n} \frac{d\gamma_n}{dx} &= f_{1n}\gamma_1 + f_{2n}\gamma_2 + f_{3n}\gamma_3 + \dots + f_{(n-2)n}\gamma_{(n-2)} + f_{(n-1)n}\gamma_{(n-1)} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

⁸⁾ Es sei daran erinnert, dass bei Isotopen CHAPMAN den Thermodiffusionsfaktor (α_1) näherungsweise durch Reihenentwicklung proportional

$$\frac{3(1+1/A)}{4H} \cdot \frac{m_i - m_k}{m_i + m_k} \left[1 - \gamma^* (\gamma_i - \gamma_k) \frac{m_i - m_k}{m_i + m_k} \right]$$

findet, wobei A , H und γ^* -Funktionen der molekularen Stossintegrale sind (Proc. Roy. Soc. A 177, 38 (1940)). Sicherlich ist der Faktor γ^* klein, so dass der Wert der eckigen Klammer nahezu 1 beträgt. Jedenfalls hat A. FISCHER in unserem Laboratorium bei $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ vergeblich nach einer Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors gesucht, obwohl bei diesem Edelgas hierfür die Voraussetzungen noch am günstigsten sind. Daraus leiten wir empirisch die Brauchbarkeit des im Text benutzten Ansatzes ab. Das Endergebnis der vorliegenden Arbeit rechtfertigt wegen der guten Übereinstimmung von Theorie und Experiment dieses Vorgehen vollkommen.

2. Speziell für Sauerstoff nehmen die f_{ik} Werte an wie z. B. $f_{21} = f_{32} = f_{42} = f_{53} = \dots = 1$, $f_{31} = f_{41} = f_{52} = \dots = 2$. Weil $^{17}\text{O}_2$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ massengleich sind und ihre Trägheitsmomente sich nur um 0,35% unterscheiden, ist $f_{34} = 0$, wodurch sich das Gleichungssystem (8) auf 5 Beziehungen reduziert:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_1}{dx} &= \gamma_2 + 2(\gamma_3 + \gamma_4) + 3\gamma_6 + 4\gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_2}{dx} &= -\gamma_1 + (\gamma_3 + \gamma_4) + 2\gamma_5 + 3\gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_3}{dx} &= \frac{d \ln \gamma_4}{dx} = -2\gamma_1 - \gamma_2 + \gamma_5 + 2\gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_5}{dx} &= -3\gamma_1 - 2\gamma_2 - (\gamma_3 + \gamma_4) + \gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_6}{dx} &= -4\gamma_1 - 3\gamma_2 - 2(\gamma_3 + \gamma_4) - \gamma_5 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Die dritte Gleichung im System (9) bedeutet, dass sich im Temperaturfeld die Konzentrationsgradienten von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{17}\text{O}_2$ verhalten wie die Konzentrationen selbst. Auf der rechten Seite dieser Gleichung treten γ_3 und γ_4 nicht auf, während sie in den übrigen Gleichungen additiv enthalten sind. Man eliminiert daher $\gamma_3 + \gamma_4$ mit Gl. (5) zweckmässig aus den anderen 4 Gl. von System (9) und erhält

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_1}{dx} &= 1 + \frac{d \ln \gamma_2}{dx} = 2 + \frac{d \ln \gamma_3}{dx} = 2 + \frac{d \ln \gamma_4}{dx} = 3 + \frac{d \ln \gamma_5}{dx} = \dots \\ \frac{d \ln \gamma_2}{dx} &= 1 + \frac{d \ln \gamma_3}{dx} = 1 + \frac{d \ln \gamma_4}{dx} = 2 + \frac{d \ln \gamma_5}{dx} = \dots \\ \text{usw.} & \qquad \qquad \text{usw.} \qquad \qquad \text{usw.} \qquad \qquad \text{usw.} \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

oder integriert

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= \gamma_2 c_{12} e^{2x} = \gamma_3 c_{13} e^{2x} = \gamma_4 c_{14} e^{2x} = \gamma_5 c_{15} e^{2x} = \text{usw.} \\ \gamma_2 &= \gamma_3 c_{23} e^{2x} = \gamma_4 c_{24} e^{2x} = \gamma_5 c_{25} e^{2x} = \text{usw.} \end{aligned} \quad (11)$$

Die Konstanten c_{12} , c_{13} , c_{14} , allgemein c_{ik} , geben das Verhältnis γ_{i0}/γ_{k0} der i-ten und k-ten Komponente an der noch frei wählbaren Nullstelle von x an. Für sie gilt

$$c_{ik} = 1/c_{ki} \text{ und } c_{ik}/c_{li} = c_{ik} \quad (12)$$

Tabelle 3. Erste Näherung für das Konzentrations-Bezugsschema der 6 Sauerstoff-Molekelarten

γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6
—	$\gamma_1 c_{21} e^{-\zeta}$	$\gamma_1 c_{31} e^{-2\zeta}$	$\gamma_1 c_{41} e^{-2\zeta}$	$\gamma_1 c_{51} e^{-3\zeta}$	$\gamma_1 c_{61} e^{-4\zeta}$
$\gamma_2 c_{12} e^{\zeta}$	—	$\gamma_2 c_{32} e^{-\zeta}$	$\gamma_2 c_{42} e^{-\zeta}$	$\gamma_2 c_{52} e^{-2\zeta}$	$\gamma_2 c_{62} e^{-3\zeta}$
$\gamma_3 c_{13} e^{2\zeta}$	$\gamma_3 c_{23} e^{\zeta}$	—	$\gamma_3 c_{43}$	$\gamma_3 c_{53} e^{-\zeta}$	$\gamma_3 c_{63} e^{-2\zeta}$
$\gamma_4 c_{14} e^{2\zeta}$	$\gamma_4 c_{24} e^{\zeta}$	$\gamma_4 c_{34}$	—	$\gamma_4 c_{54} e^{-\zeta}$	$\gamma_4 c_{64} e^{-2\zeta}$
$\gamma_5 c_{15} e^{3\zeta}$	$\gamma_5 c_{25} e^{2\zeta}$	$\gamma_5 c_{35} e^{\zeta}$	$\gamma_5 c_{45} e^{\zeta}$	—	$\gamma_5 c_{65} e^{-\zeta}$
$\gamma_6 c_{16} e^{4\zeta}$	$\gamma_6 c_{26} e^{3\zeta}$	$\gamma_6 c_{36} e^{2\zeta}$	$\gamma_6 c_{46} e^{2\zeta}$	$\gamma_6 c_{56} e^{\zeta}$	—

Sämtliche vorkommenden Gleichungen lassen sich in das Bezugsschema von Tab. 3 bringen. Der am Kopf einer Spalte angegebene Molenbruch wird durch jeden der darunterstehenden Ausdrücke dargestellt. Mit diesem Schema und den Gl. (5) und

(16) kann die Thermodiffusion aller 6 Komponenten durch die einer einzigen ausgedrückt werden, wobei der Ersatz von x durch ξ weiter unten erklärt wird, z. B.:

$$\left. \begin{aligned} \gamma_3 + \gamma_4 &= 1 - \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_5 - \gamma_6 \\ \gamma_3 + \frac{c_{13}}{c_{14}} \gamma_3 &= 1 - \gamma_3 c_{13} e^{2x} - \gamma_3 c_{23} e^x - \gamma_3 c_{53} e^{-x} - \gamma_3 c_{63} e^{-2x} \\ \gamma_3 &= \frac{1}{1 + \frac{c_{13}}{c_{14}} + c_{13} e^{2x} + c_{23} e^x + c_{53} e^{-x} + c_{63} e^{-2x}} \equiv 1/\Psi \end{aligned} \right\} (13)$$

und entsprechend mit der Abkürzung Ψ für den Nenner in (13)

$$\left. \begin{aligned} \gamma_1 &= c_{13} e^{2x}/\Psi; & \gamma_2 &= c_{23} e^x/\Psi; & \gamma_4 &= \gamma_3 c_{13}/c_{14}; \\ \gamma_5 &= c_{53} e^{-x}/\Psi; & \gamma_6 &= c_{63} e^{-2x}/\Psi. \end{aligned} \right\} (14)$$

3. Die für eine horizontale Strecke dx im Temperaturfeld auftretende Entmischung wird längs eines vertikalen Trennrohrelements ζ eine proportionale Entmischung bewirken. Der Proportionalitätsfaktor hängt von den Dimensionen des Trennrohrs und dem Gasdruck ab, wobei jetzt auch noch der auf 1 normierte Quotient in Gl. (7) berücksichtigt werden muss. Er wird am bequemsten in die Längskordinate ζ der Trennanlage einbezogen und experimentell bestimmt, was eben auf die Einführung der charakteristischen Trennlänge ζ herausläuft. Zu einer übersichtlichen Beschreibung der Konzentrationsverteilung längs der Trennrohranlage ist es dann nur noch notwendig, die Nullstelle von ζ so zu wählen, dass man eine Integration umgehen kann, die für den allgemeinen Fall schwierig durchzuführen ist. Dazu gehen wir so vor, dass die ^{17}O -Konzentration vorgegeben und der Koordinatenanfang an die Stelle $d\gamma_3/dx = 0$ gelegt wird, d. h. man setzt $\gamma_{30} = \gamma_{3\max}$; hier wird wegen (9) zugleich $d\gamma_4/dx = 0$ und $\gamma_{40} = \gamma_{4\max}$. Diese Festsetzung sei als γ, ζ -System für das isotope Sauerstoffgemisch bezeichnet. Es hat die bequeme Eigenschaft, dass die Verläufe entsprechender γ -Kurven für positive und negative ζ -Werte durch Spiegelung an der γ -Achse an der Stelle $\zeta = 0$ aus einander hervorgehen, solange die Näherung (6) benutzt wird. Aus Symmetriegründen gelten wegen Gl. (4) für $\zeta = 0$ ferner die Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{10} &= \frac{1}{2} \gamma_{30} = \gamma_{60} = \gamma_0^2(^{16}\text{O}) = \gamma_0^2(^{18}\text{O}); \\ \gamma_{20} &= \gamma_{50}; & \gamma_{40} &= \gamma_0^2(^{17}\text{O}). \end{aligned} \right\} (15)$$

Daraus folgt weiter

$$c_{13} = c_{63} = \frac{1}{2}; \quad c_{53} = c_{23} \quad \text{und} \quad c_{23}^2 \cdot c_{14} = 1. \quad (16)$$

Dadurch lässt sich der Nenner Ψ von Gl. (13) so vereinfachen, dass er nur noch eine einzige Konstante enthält. Als diese wählen wir vorteilhaft c_{23} , das nach Definition (12) durch die ^{17}O -Konzentration ausgedrückt werden kann:

$$c_{23} = 2 \gamma_0(^{17}\text{O}) / (1 - \gamma_0(^{17}\text{O})) \quad \text{bei} \quad \zeta = 0 \quad (17)$$

und erhalten mit (16) ein Ψ_0 aus (13)

$$2 \Psi_0 = 2 + c_{23}^2 + e^{-2\zeta} + 2c_{23} e^{-\zeta} + 2c_{23} e^{\zeta} + e^{2\zeta}, \quad (18a)$$

$$\Psi_0 = \frac{1}{2} (c_{23} + 2 \cosh \zeta)^2. \quad (18)$$

Unter Berücksichtigung von (14) und (15) ergibt sich schliesslich für die Verteilung der 6 Sauerstoffmolekeln längs der Trennanlage:

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= e^{2\zeta}/2 \Psi_0; & \gamma_2 &= c_{23}e^\zeta/\Psi_0; & \gamma_3 &= 1/\Psi_0; \\ \gamma_4 &= c_{23}^2/2 \Psi_0; & \gamma_5 &= c_{23}e^{-\zeta}/\Psi_0; & \gamma_6 &= e^{-2\zeta}/2 \Psi_0. \end{aligned} \tag{19}$$

Die Verteilung der 3 Isotope selbst wird

$$\left. \begin{aligned} \gamma_{16O} &= \gamma_1 + \frac{1}{2}(\gamma_2 + \gamma_3) = e^\zeta/\sqrt{2\Psi_0} = e^\zeta/(c_{23} + 2 \cosh \zeta) \\ \gamma_{17O} &= \frac{1}{2}\gamma_2 + \gamma_4 + \frac{1}{2}\gamma_5 = c_{23}/\sqrt{2\Psi_0} = c_{23}/(c_{23} + 2 \cosh \zeta) \\ \gamma_{18O} &= \frac{1}{2}(\gamma_3 + \gamma_6) + \gamma_6 = e^{-\zeta}/\sqrt{2\Psi_0} = e^{-\zeta}/(c_{23} + 2 \cosh \zeta) \end{aligned} \right\} \tag{20}$$

Diese letzten Gleichungen sind identisch mit den Beziehungen, welche die Häufigkeitsverteilung in einem ternären Gemisch isotoper Edelgase wie $^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ oder $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}/^{40}\text{Ar}$ beschreiben⁹⁾. Sie gestatten zugleich, die physikalische Bedeutung von ζ anschaulich zu interpretieren. Längs der Trennröhrestrecke $\zeta = 1$ verschiebt sich nach (20) das atomare Häufigkeitsverhältnis $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ um den Faktor e^2 und die atomaren Häufigkeitsverhältnisse $^{16}\text{O}/^{17}\text{O}$ bzw. $^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ um den Faktor e .

4. Um den allgemeinen Charakter der Funktionen (19) zu zeigen, sind sie für die ^{17}O -Konzentrationen von 20, 40, 60 und 80% auf Fig. 1 aufgetragen. Wenn wir bisher auch noch nicht so hohe Konzentrationen erreicht haben, so bringen wir diese Darstellung doch, um die Schwierigkeiten bei der Anreicherung dieses seltenen Isotops zu verdeutlichen. In dem Masse wie der ^{17}O -Gehalt ansteigt, werden die Kurven für $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ nach den Rändern abgedrängt, so dass die Anlage immer grössere ζ -Werte aufweist, d. h. *in praxi* immer länger werden muss, um einen bestimmten Reinheitsgrad an ^{18}O zu erreichen und die steigende ^{17}O -Menge zu fassen, ohne dass Verluste durch Überschreiten einer durch die äusseren Umstände vorgegebenen Minimal-Konzentration von ^{17}O am leichten bzw. schweren Ende auftreten. Gleichzeitig nimmt natürlich der Gehalt an $^{17}\text{O}_2$ zu, das ebenso wie $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ sein Maximum stets bei $\zeta = 0$ besitzt.

Die unsymmetrischen Kurven für $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ und $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ durchlaufen ebenfalls Maxima, die symmetrisch zu $\zeta = 0$ liegen und mit steigendem ^{17}O -Gehalt mehr und mehr auseinanderrücken. Die Maxima dieser Kurven sind mit der Atomkonzentration des ^{17}O durch die Beziehung verknüpft

$$\frac{2 \gamma_0(^{17}\text{O})}{1 - \gamma_0(^{17}\text{O})} = c_{23} \begin{cases} = e^\zeta - 3 e^{-\zeta} & (\text{für positives } \zeta) \\ = e^{-\zeta} - 3 e^\zeta & (\text{für negatives } \zeta) \end{cases} \tag{21}$$

Diese Maxima können wegen ihrer asymmetrischen Lage niemals die Nullachse von ζ erreichen, denn für verschwindende ^{17}O -Konzentrationen, d. h. für $c_{23} \rightarrow 0$ wird $2\zeta = \ln 3$ oder $\zeta = 0,5495$ beim positiven ζ -Ast, und $2\zeta = -\ln 3$ oder $\zeta = -0,5495$ beim negativen ζ -Ast. Zwischen diesen Grenzen liegende ζ -Werte würden negativen c_{23} -Werten entsprechen und haben daher keine physikalische Bedeutung. Fig. 2

⁹⁾ Für Neon siehe: K. CLUSIUS, M. HUBER, H. HÜRZELER & E. SCHUMACHER, Z. Naturforschung 11 a, 702 (1956); für ARGON siehe: K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HÜRZELER & H. U. HOSTETTLER, Z. Naturforschung 11 a, 715 (1956).

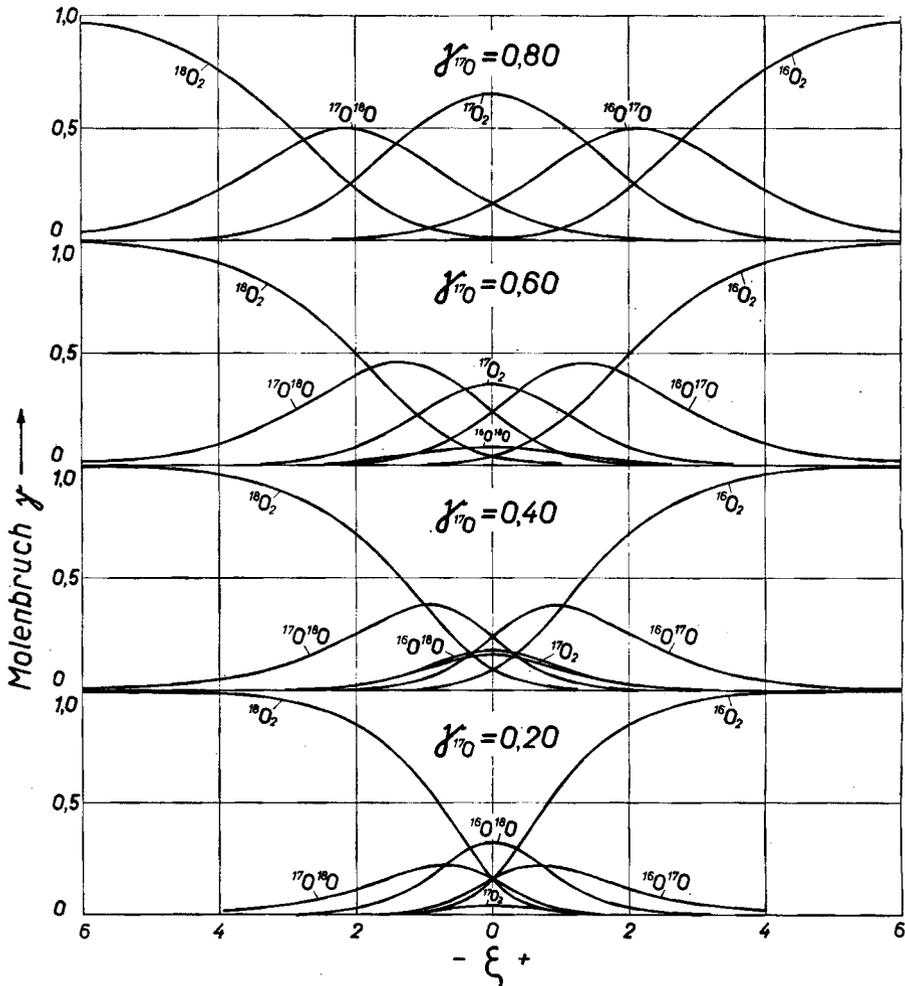


Fig. 1. Verteilungsfunktion der sechs Molekelsorten des Sauerstoffs längs einer Trennanlage für verschiedene maximale ^{17}O -Gehalte

veranschaulicht den Verlauf der Funktion (21); sie enthält ausserdem den Verlauf der Konzentration von $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ und $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ am Maximum. Dieses wird durch folgende Formeln angegeben:

$$\text{für } ^{16}\text{O}^{17}\text{O} \text{ ist } \gamma_{2\text{max}} = \frac{e^2 \zeta - 3}{2(e\zeta - e^{-\zeta})^2}; \quad (\zeta > 0,5495); \quad (22)$$

$$\text{für } ^{17}\text{O}^{18}\text{O} \text{ ist } \gamma_{5\text{max}} = \frac{e^{-2\zeta} - 3}{2(e^{-\zeta} - e^{\zeta})^2}; \quad (\zeta < -0,5495). \quad (23)$$

Die Werte von $\gamma_{2\text{max}}$ und $\gamma_{5\text{max}}$ konvergieren für hohe positive bzw. negative ζ -Werte, d. h. hohe ^{17}O -Konzentrationen, nach 0,50, wie ebenfalls aus Fig. 2 hervorgeht. Die γ_4 -Konzentration von $^{17}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ bzw. $^{16}\text{O}_2$ beträgt dann natürlich

0,25, wie den Gl. (3) und (4) zu entnehmen ist, und die atomare ^{17}O -Konzentration 50%. Für hohe ^{17}O -Konzentrationen werden die Kurven ausserordentlich breit, so dass die Füllung einer Anlage enorme ^{17}O -Mengen beanspruchen würde, deren Beschaffung gegenwärtig wohl ausserhalb jeder Möglichkeit liegt.

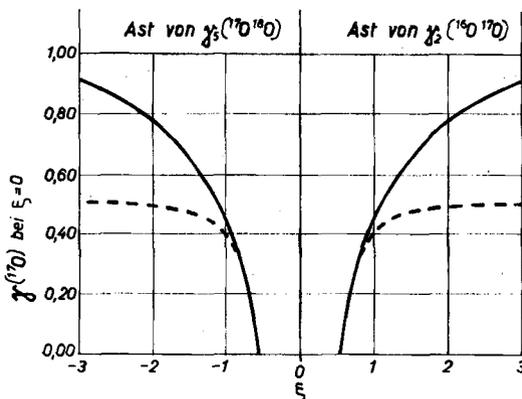


Fig. 2. Die ausgezogenen Kurven zeigen die Lage der Maxima der $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ - und $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ -Konzentrationen (s. a. Fig. 1) längs der Trennanlage in Abhängigkeit vom ^{17}O -Gehalt bei $\zeta = 0$.

Die gestrichelten Kurven geben die atomare Konzentration von ^{17}O am Maximum an, die nicht über 50 Atom % steigen kann

5. Ausgezeichnete γ -Werte sind noch die Schnittpunkte der Konzentrationskurven, die zur Konstruktion der Fig. 1 nützlich sind. Sie ergeben sich ohne weiteres aus den Gl. (19). Für zwei γ -Kurven existiert mit einer Ausnahme stets ein und nur ein Schnittpunkt, der den Betrag von ζ und damit den γ -Wert eindeutig festlegt. Die Ausnahme bilden die Kurven für γ_3 und γ_4 , d. h. $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{17}\text{O}_2$, die sich untereinander nie schneiden. Dafür fallen diese Kurven in der ganzen Ausdehnung für $c_{28} = \sqrt{2}$, d. h. $\gamma(^{17}\text{O}) = 0,414$, zusammen. Bei kleineren Werten von $\gamma(^{17}\text{O})$ liegt die Kurve für $^{17}\text{O}_2$ unter der für $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, bei grösseren darüber.

b) Die zweite Näherung für die Konzentrationsverteilung. Die durch Fig. 1 veranschaulichte symmetrische Konzentrationsverteilung ist bereits eine gute Näherung für das tatsächliche Verhalten, trifft aber nicht streng zu. In Wirklichkeit macht es sich bemerkbar, dass der Trennfaktor zwischen zwei isotopen Molekeln $(m_i - m_k)/(m_i + m_k)$ und nicht $(m_i - m_k)/\bar{m}$ proportional ist. Er ist infolgedessen für das Gaspaar $^{16}\text{O}^{17}\text{O}/^{16}\text{O}_2$ um den Faktor $(35 + 36)/(32 + 33) = 1,092$ grösser als für $^{18}\text{O}_2/^{17}\text{O}^{18}\text{O}$. Für die anderen Gaspaare der Sauerstoffpleiade treten ähnliche, wenn auch kleinere Unterschiede auf. Dieser Umstand blieb bisher unberücksichtigt und wurde durch die Einführung einer mittleren Massenzahl nach Gl. (6) unterdrückt. Er ist aber nicht ganz unwesentlich und wird sich in grösseren Trennanlagen auf den totalen Trennfaktor auswirken, in dem der Thermoeffusionsfaktor im Exponenten auftritt.

Lässt man die Beschränkung (6) fallen, so geht Gl. (7) über in

$$\text{grad } \gamma_i = \frac{0,890 R_T \text{ grad } T}{T} \gamma_i \left[\gamma_1 \frac{(m_i - m_1)}{m_i + m_1} + \gamma_2 \frac{(m_i - m_2)}{m_i + m_2} + \dots \right]. \quad (7a)$$

Genau wie früher normieren wir den Quotienten vor der Klammer wieder auf die Einheit und erhalten dann folgende Beziehungen an Stelle von (9):

$$\left. \begin{aligned} \frac{d \ln \gamma_1}{dx} &= \frac{1}{65} \gamma_2 + \frac{2}{66} (\gamma_3 + \gamma_4) + \frac{3}{67} \gamma_5 + \frac{4}{68} \gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_2}{dx} &= -\frac{1}{65} \gamma_1 + \frac{1}{67} (\gamma_3 + \gamma_4) + \frac{2}{68} \gamma_5 + \frac{3}{69} \gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_3}{dx} &= \frac{d \ln \gamma_4}{dx} = -\frac{2}{66} \gamma_1 - \frac{1}{67} \gamma_2 + \frac{1}{69} \gamma_5 + \frac{2}{70} \gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_5}{dx} &= -\frac{3}{67} \gamma_1 - \frac{2}{68} \gamma_2 - \frac{1}{69} (\gamma_3 + \gamma_4) + \frac{1}{71} \gamma_6 \\ \frac{d \ln \gamma_6}{dx} &= -\frac{4}{68} \gamma_1 - \frac{3}{69} \gamma_2 - \frac{2}{70} (\gamma_3 + \gamma_4) - \frac{1}{71} \gamma_5 \end{aligned} \right\} (9a)$$

Dieses Gleichungssystem lässt sich genau wie zuvor durch Substitution mit Gl. (5) aufarbeiten. Man bedient sich dabei noch solcher Näherungen wie

$$\frac{1}{a+\delta} + \frac{1}{a-\delta} \approx \frac{2}{a}$$

und dergl. für $a \gg \delta$. Der dadurch bedingte Fehler bleibt jetzt überall kleiner als $\pm 0,1\%$, während er früher wegen der Mittelung $\pm 4,6\%$ ausmachte. So ergeben sich Beziehungen wie

$$\text{z. B. } \frac{d \ln \gamma_1}{dx} = \frac{d \ln \gamma_6}{dx} + \frac{2}{66} + \frac{1}{69} \text{ usw. ,} \quad (10a)$$

die sich exakt auswerten lassen. Beim Übergang vom konvektionslosen Temperaturfeld zum Trennrohr durch Einführung der ζ -Koordinate normiert man die Exponentialfaktoren zweckmässig durch Multiplikation mit 68, d. h. der 2fachen mittleren Massenzahl der Sauerstoffpleiade. Dadurch wird ein unmittelbarer Vergleich mit den ganzzahligen Faktoren von ζ bei der ersten Näherung in Tab. 3 ermöglicht. Für die zweite Näherung ergibt sich auf diese Weise Tab. 4. Die Wahl der Nullstelle für ζ bleibt genau so wie früher bei $\gamma^{(16O)} = \gamma^{(18O)}$ bestehen, ebenso bleiben die Beziehungen (15), (16) und (17) gültig. Bezeichnen wir noch bei der zweiten Näherung mit Ψ_0^* den echten Bruch, der dem Ψ_0 der ersten Näherung entspricht, so erhält man

$$2 \Psi_0^* = 2 + c_{23}^2 + e^{2,061 \zeta} + 2 c_{23} e^{1,015 \zeta} + 2 c_{23} e^{-0,986 \zeta} + e^{-1,943 \zeta} \quad (2. \text{ Näherung}) \quad (18a)$$

anstelle von Gl. (18). Entsprechend bekommt man für (19):

$$\begin{aligned} \gamma_1 &= e^{2,061 \zeta} / 2 \Psi_0^* ; & \gamma_2 &= c_{23} e^{1,015 \zeta} / 2 \Psi_0^* ; & \gamma_3 &= 1 / \Psi_0^* , \\ \gamma_4 &= c_{23}^2 / 2 \Psi_0^* ; & \gamma_5 &= c_{23} e^{-0,986 \zeta} / 2 \Psi_0^* ; & \gamma_6 &= e^{-1,943 \zeta} / 2 \Psi_0^* \end{aligned} \quad (2. \text{ Näherung}) \quad (19a)$$

Tabelle 4. Zweite Näherung für das Konzentrations-Bezugsschema der 6 Sauerstoff-Molekelsorten

γ_1	γ_2	γ_3	γ_4	γ_5	γ_6
—	$\gamma_1 c_{21} e^{-1,046 \zeta}$	$\gamma_1 c_{31} e^{-2,061 \zeta}$	$\gamma_1 c_{41} e^{-2,061 \zeta}$	$\gamma_1 c_{51} e^{-3,046 \zeta}$	$\gamma_1 c_{61} e^{-4,003 \zeta}$
$\gamma_2 c_{12} e^{1,046 \zeta}$	—	$\gamma_2 c_{32} e^{-1,015 \zeta}$	$\gamma_2 c_{42} e^{-1,015 \zeta}$	$\gamma_2 c_{52} e^{-2,004 \zeta}$	$\gamma_2 c_{62} e^{-3,076 \zeta}$
$\gamma_3 c_{13} e^{2,061 \zeta}$	$\gamma_3 c_{23} e^{1,015 \zeta}$	—	$\gamma_3 c_{43}$	$\gamma_3 c_{53} e^{-0,986 \zeta}$	$\gamma_3 c_{63} e^{-1,943 \zeta}$
$\gamma_4 c_{14} e^{2,061 \zeta}$	$\gamma_4 c_{24} e^{1,015 \zeta}$	$\gamma_4 c_{34}$	—	$\gamma_4 c_{54} e^{-0,986 \zeta}$	$\gamma_4 c_{64} e^{-1,943 \zeta}$
$\gamma_5 c_{15} e^{3,046 \zeta}$	$\gamma_5 c_{25} e^{2,004 \zeta}$	$\gamma_5 c_{35} e^{0,986 \zeta}$	$\gamma_5 c_{45} e^{0,986 \zeta}$	—	$\gamma_5 c_{65} e^{-0,9573 \zeta}$
$\gamma_6 c_{16} e^{4,003 \zeta}$	$\gamma_6 c_{26} e^{3,076 \zeta}$	$\gamma_6 c_{36} e^{1,943 \zeta}$	$\gamma_6 c_{46} e^{1,943 \zeta}$	$\gamma_6 c_{56} e^{0,9573 \zeta}$	—

Diese Ergebnisse lassen sich zwar noch anders schreiben, liefern aber insgesamt keinen so einfachen Zusammenhang für die Atomkonzentrationen wie die Gl. (20). Wir werden an einem praktischen Beispiel, dem wir uns jetzt zuwenden, die Brauchbarkeit der 2. Näherung und den Fortschritt, den sie gegenüber der 1. Näherung bringt, diskutieren. Doch sei bereits hier bemerkt, dass die Verbesserungen durch noch höhere Näherungen so geringfügig sind, dass man von ihnen absehen darf.

Experimenteller Teil

7. Um die voranstehenden Ausführungen zu prüfen, musste ein Konzentrat der drei Sauerstoffisotope hergestellt werden, das etwa gleich viel ^{16}O und ^{18}O neben einem genügend hohen Prozentsatz ^{17}O enthielt. Diese Aufgabe erforderte einen erheblichen Aufwand und wurde so gelöst, dass mit zwei Trennrohanlagen A und B gleichzeitig gearbeitet wurde. Die Anlage A diente zur Vorkonzentration von ^{17}O und ^{18}O und zur Weiterverarbeitung des an schweren Isotopen abgereicherten Materials der zweiten Anlage B. In der Anlage B wurde das Konzentrat in der Weise aufgearbeitet, dass am schweren Ende $^{18}\text{O}_2$ mit einer Reinheit von 99,6 bis 99,7% austrat, während am leichten Ende Sauerstoff mit 2 bis 5% ^{18}O anfiel, der zur Anlage A zurückkehrte und ihr an passender Stelle wieder zugeführt wurde. Es wurde streng darauf geachtet, dass aus der Anlage B nur Gase mit niedriger ^{17}O -Konzentration abgezogen wurden, so dass sich dieses Isotop in ihr allmählich bis zum erforderlichen Grade anreicherte. In der dafür notwendigen Zeit von einigen Monaten stellten sich die thermodynamischen und Thermodiffusions-Gleichgewichte vollständig ein, so dass anschliessend die Häufigkeitsverteilung der einzelnen Molekelsorten mit einem Atlas-CH₄-Massenspektrometer gemessen werden konnte.

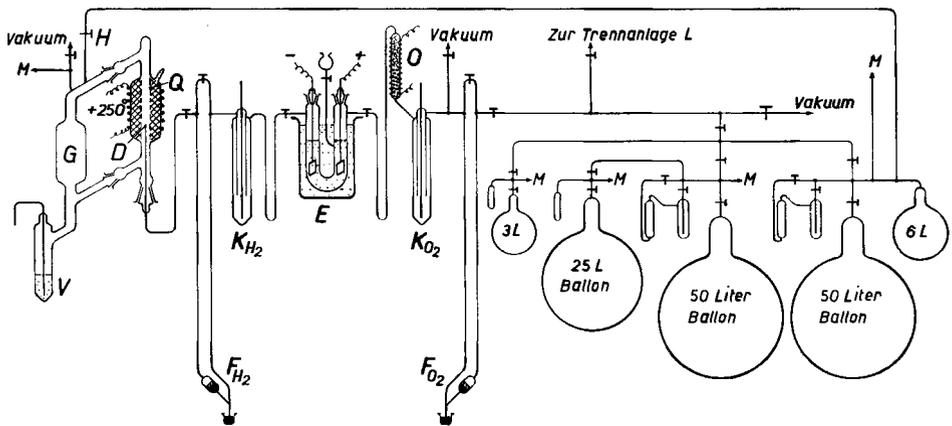


Fig. 3. Schema der Anlage zur Elektrolyse von H_2^{18}O bzw. D_2^{18}O zur Darstellung von ^{18}O -haltigem Sauerstoff und zur Verbrennung des abgereicherten Trennguts

2. Die Darstellung des Sauerstoffs erfolgte durch Elektrolyse von Wasser mit 1,5 bis 2,5% ^{18}O im gekühlten Elektrolyseur E der Fig. 3. Der im Anodenschenkel aus der NaClO_4 enthaltenden Lösung entwickelte Sauerstoff strich zur Beseitigung von Wasserstoff-, Ozon- und Chlor-Spuren durch den auf 300° geheizten Ofen O, der im oberen Abschnitt mit Silberwolle, im unteren mit Pd-Asbest gefüllt war. Zur Trocknung folgte eine mit Trockeneis gekühlte Falle K_{O_2} , worauf das Gas durch das Hg-Frittenventil F_{O_2} in eine Batterie von Vorratsballons verteilt wurde, die 3 bis 50 Liter fassten. Von ihnen führte die Leitung L zur eigentlichen Trennanlage. Die Ballons nahmen nicht nur den frisch dargestellten Sauerstoff, sondern auch das an schweren Isotopen bis auf $\sim 0,5\%$ ^{18}O abgereicherte Gas auf, das mit dem gleichzeitig entwickelten H_2 bzw. D_2 wieder zu Wasser verbrannt wurde. Dazu wurde der im Kathodenschenkel von E entwickelte Wasserstoff in der Falle K_{H_2} getrocknet und über die Hg-Fritte F_{H_2} in den Verbrennungsöfen

geleitet. Dieser besteht aus einem Quarzgefäß Q , in dem durch eine Kupferdrahtnetzrolle ein zentraler Schacht ausgespart ist, der von Kupferoxid in Drahtform umgeben ist. Durch Schliffe ist Q mit dem Gefäß G (500 ml) verbunden, an das unten ein Vorratsgefäß zur Aufnahme des Verbrennungswassers (100 ml) angeblasen ist. In die Vorrichtung mündet noch beim Hahn H eine Verbindungsleitung von den Vorratsballons her, so dass kontinuierlich abgereicherter Sauerstoff zufließen kann. Heizt man den Ofen auf 250° und tritt an der Düse D Wasserstoff aus, so vereinigen sich die Gase katalytisch, während zugleich eine durch den Dichtenunterschied einsetzende Konvektion das dampfförmige Wasser nach G führt, wo es sich kondensiert und nach V abfließt. Der Sauerstoffdruck fällt allmählich, kann aber durch Umkondensation des Vorrats in kleinere Ballons immer wieder schrittweise erhöht werden. Falls sich Inertgase anreichern, übernimmt das Kupferoxid zeitweilig die Oxydation. Die ganze Apparatur arbeitete jahrelang einwandfrei.

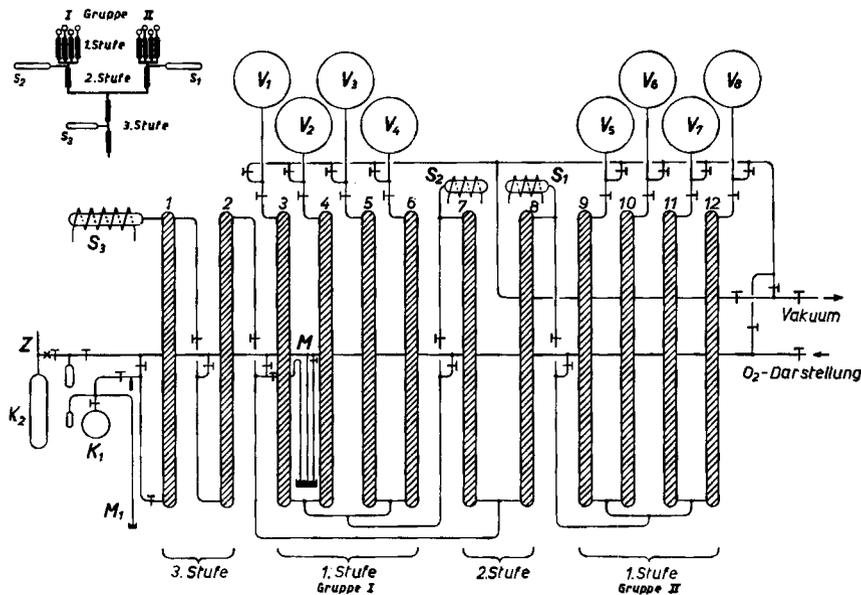


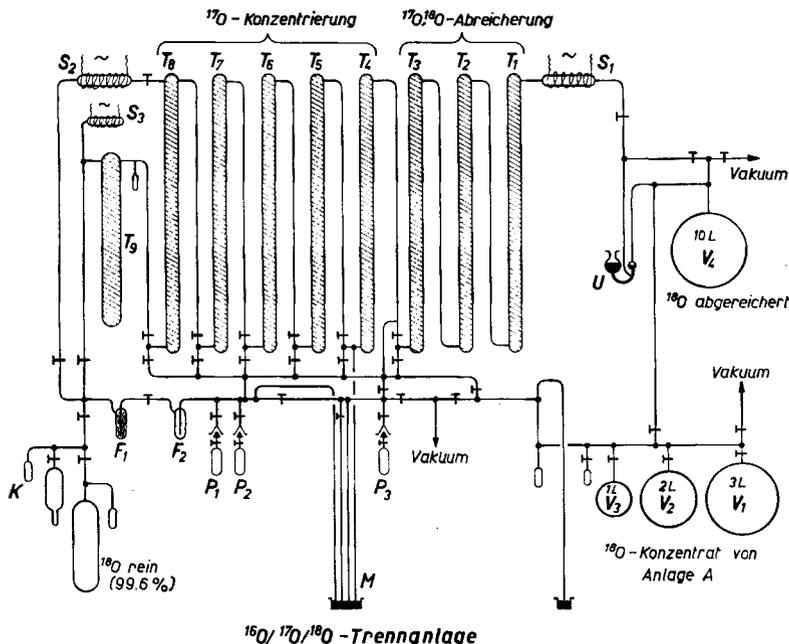
Fig. 4. Schema der Anlage A zur Voranreicherung von ^{18}O in einer 3stufigen, gestaffelten Trennrohrapparatur.

Links oben das Schaltschema der Gasschaukeln und der einzelnen Trennrohrgruppen

3. Die Trennanlage A ist auf Fig. 4 wiedergegeben¹⁰⁾. Links oben ist das Schema der Zusammenschaltung und der Gasbewegung durch die Schaukeln S_1 , S_2 , S_3 zu sehen. Zwei Gruppen von je vier Rohren arbeiten als 1. Stufe parallel. Am leichten Ende trägt jedes Trennrohr für den Sauerstoff einen 5 Liter fassenden Vorratsballon, von denen insgesamt 8 vorhanden sind. Das erhaltene Konzentrat jeder Gruppe gelangt in die aus 2 Rohren bestehende 2. Stufe, an die sich die aus 2 hintereinander geschalteten Rohren bestehende 3. Stufe anschließt. Jedes Rohr hatte eine Länge von 340 cm und 0,46 cm Radius; sie waren wassergekühlt und mit 0,4 mm dicken Platindrähten mit 20% Iridiumzusatz ausgerüstet. Die Heizstromstärke betrug 4,5 Amp., die gesamte Leistungsaufnahme 3,0 kW, von denen 0,1 kW auf die Schaukeln entfielen. Es wurde dabei eine Drahttemperatur von etwa 900° erreicht. Bei einem Arbeitsdruck von 700 mg Hg und einer Ausgangskonzentration von 1,5 Atom-% ^{18}O erhielt man am schweren Ende nach 2 Wochen eine Konzentration von 64% ^{18}O , nach 3 Wochen von 81% ^{18}O . Doch begnügte man sich im Interesse einer möglichst vollständigen Erfassung des ^{17}O -Gehalts meist mit abgezapften Konzen-

¹⁰⁾ Bei der Planung und Aufstellung dieser Anlage wirkte Herr Dr. H. Meister mit. S. a. *Chimia* 10, 92 (1956).

trationen von 30 bis 55% ^{18}O , wobei ^{17}O mit 0,7 bis 1,4% anwesend war. Abgereichertes Material der Anlage B wurde nach einer grösseren Entnahme zwischen der 2. und 3. Stufe allmählich wieder eingeschoben.



$^{16}\text{O}/^{17}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Trennanlage

Fig. 5. Schema der Anlage B zur Darstellung von reinem $^{18}\text{O}_2$ aus dem Konzentrat der Anlage A (Fig. 4), wobei zugleich ^{17}O in der Anlage B zurückbehalten wird

4. Etwa 12 Liter derartige Konzentrate mit durchschnittlich 40% ^{18}O wurden in der Anlage B (Fig. 5) zur Darstellung einiger Liter $^{18}\text{O}_2$ verwendet. Die Anlage bestand aus 8 wassergekühlten Trennröhren $T_1 \dots T_8$, von je 285 cm Länge und 1,21 cm Weite und einem Endtrennröhr T_9 von 100 cm Länge bei 1,5 cm Weite. Auch diese Röhre waren mit 80% Pt-20% Ir-Drähten von 0,4 mm Stärke ausgerüstet, die alle 20 cm durch abgefederte Pt-Dreiecke zentriert wurden. Die Anlage wurde aus einem auf $\pm 0,5\%$ hinsichtlich der Spannung stabilisierten Netz gespeisen; die Stromstärke betrug 4,75 Amp., so dass die Drahttemperatur bei 1000° lag. Ein-schliesslich der Gasschaukeln S_1, S_2, S_3 , die etwa 80 Watt brauchten, belief sich die Leistungsaufnahme auf 2 kW. T_9 wurde nur mit 4,0 Amp. beheizt, es diente zur Abscheidung einer kleinen Menge von Kohlendioxid, das sich während der Trennung laufend in den Anlagen bildete und durch Austausch mit ^{18}O an den Platindrähten hoch markiert war. Das C^{18}O_2 wurde durch Ausfrieren in den Fallen F_1, F_2 mit flüssiger Luft, bzw. flüssigem Wasserstoff vom $^{18}\text{O}_2$ getrennt und in den Pipetten P_1, P_2 aus dem System entfernt, während der schwere Sauerstoff in den Kolben links unten übertrat und aus ihm von Zeit zu Zeit in Kolben mit Zerschlagventilen abgefüllt wurde. Beim Abschmelzen derartiger Kolben muss reiner $^{18}\text{O}_2$ mit flüssigem Wasserstoff ausgefrenen werden, weil sonst ein Austausch des Gases mit ^{16}O an dem weissglühenden Pyrexglas erfolgt. Das ^{18}O -Konzentrat wurde in den Vorratsballons $V_1 \dots V_3$ gespeichert, von wo es nach und nach zwischen T_3 und T_4 eingedrückt wurde. Zugleich trat am leichten Ende durch den Frittenregulator U eine entsprechende Menge abgereichertes Material in den Kolben V_4 über. Der optimale Arbeitsdruck lag bei 550 mm Hg, wie besondere Versuche ergeben hatten¹¹⁾. Meist wurde bei 580–600 mm Hg gearbeitet, um eine gute Trennschärfe mit möglichst hohem Transport zu verbinden.

¹¹⁾ Im Rahmen einer anderen Untersuchung hatte Herr Prof. Dr. JUSTINIANO CASAS von der Universität Zaragoza diesen Wert erhalten, für dessen Mitteilung wir ihm bestens danken.

Die Versuche wurden etwa 1955 begonnen, mussten aber aus äusseren Gründen oft über längere Zeit unterbrochen werden. Der gesamte Zeitaufwand mit Errichtung und Einfahren der Apparaturen ist auf 2 bis 3 Jahre zu veranschlagen. Die Trennarbeiten sollen mit Anlage *B* noch fortgesetzt werden.

Ergebnisse und Diskussion

7. Nach der Abtrennung einiger Liter $^{18}\text{O}_2$ wurde die Häufigkeitsverteilung der Massenzahlen 32 bis 36 in den Röhren $T_4 \dots T_8$ gemessen und als Funktion der Trennröhrlänge aufgetragen (Fig. 6). Zunächst gilt es, die Konzentrationen der drei O-Isotope bei $\zeta = 0$, d. h. an der Stelle $\gamma_1 = \gamma_6$; $\gamma_2 = \gamma_5$ und $\gamma_3 = \gamma_{3\text{max}}$ zu bestimmen. Der Schnitt von γ_2 und γ_5 erfolgt bei dem Molenbruch 0,058₅; dies bedeutet, dass noch zugleich $\gamma_4 = 0,058_5^2$ der Sorte $^{17}\text{O}_2$ vorhanden sind. Insgesamt sind also 100 $(0,0585 + 0,0035) = 6,2$ Atom-% ^{17}O am Maximum anwesend. Daraus folgt für die nachstehende Rechnung als Grundlage:

bei $\zeta = 0$ sind $\gamma_{^{16}\text{O}} = \gamma_{^{18}\text{O}} = 0,469$ und $\gamma_{^{17}\text{O}} = 0,062$.

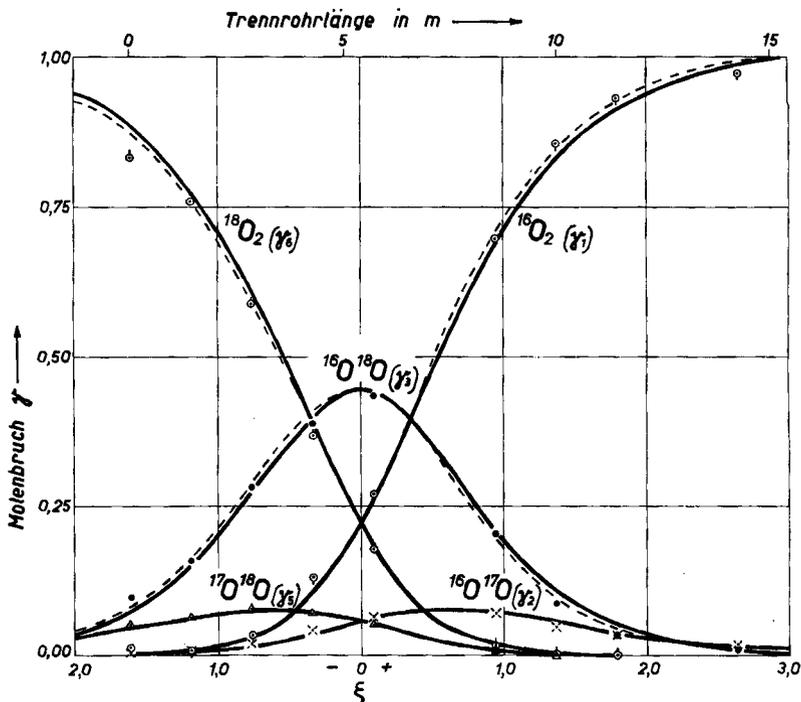


Fig. 6. Messpunkte der Molenbrüche von 5 Molekelsorten des Sauerstoffs mit einem Gehalt von 6,2% ^{17}O bei $\zeta = 0$ im thermodynamischen und Trennröhr-Gleichgewicht; die Sorte $^{17}\text{O}_2$ bleibt wegen ihrer geringen Absolut-Konzentration unberücksichtigt.

Die ausgezogenen Kurven folgen aus der Theorie für die erste Näherung und entsprechen den Gl. (18) und (19); die gestrichelten Kurven gelten für die zweite Näherung [Gl. (18a) und (19a)]. Die obere Abszisse gibt die Längsausdehnung der Trennanlage für die Röhre $T_3 \dots T_4$ von Anlage *B* (Fig. 5) an

Die Konzentration von γ_4 ($^{17}\text{O}_2$) ist bei $\zeta = 0$ zwar so gross, dass sie für die Gesamtkonzentration des ^{17}O berücksichtigt werden muss; sie ist aber hier und an

allen anderen Stellen der Trennanlage klein gegen die jeweilige Konzentration von $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $\gamma_4 \ll \gamma_3$. Infolgedessen dürfen wir im folgenden die mit $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ isotop-isobare Molekelsorte $^{17}\text{O}_2$ in guter Näherung ganz vernachlässigen. Die Nichtunterscheidbarkeit der beiden Molekelsorten $^{17}\text{O}_2$ und $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ spielt im vorliegenden Konzentrationsbereich demnach keine Rolle.

2. *Anwendung der ersten Näherung.* Der Wert von c_{23} ergibt sich nach Gl. (17) aus $\gamma_{17\text{O}}$ zu 0,132. Jetzt können die Verteilungen aller Molekelsorten mit Hilfe der Gleichungen (18) und (19) als Funktion von ζ ausgerechnet und mit dem Experiment verglichen werden. Dazu ist es nur noch notwendig, ζ an die in Metern gemessene Trennröhrlänge anzupassen. Es ist dies der einzige empirische Parameter, der in die Theorie des Mehrkomponentensystems eingeführt wird.

Man bestimmt den Maßstab von ζ am einfachsten und genauesten aus geeigneten Schnittpunkten der γ -Kurven untereinander. Ohne Benutzung der ^{17}O -Konzentration gilt stets

$$\gamma_1 = \gamma_3 \quad \text{bei} \quad \zeta = \frac{1}{2} \ln 2 = 0,347 \quad (24)$$

$$\text{und} \quad \gamma_3 = \gamma_6 \quad \text{bei} \quad \zeta = -\frac{1}{2} \ln 2 = -0,347. \quad (25)$$

Mit Benutzung der ^{17}O enthaltenden Molekeln werden

$$\gamma_1 = \gamma_5 \quad \text{bei} \quad \zeta = \frac{1}{3} \ln 2 c_{23} = -0,443 \quad (26)$$

$$\text{und} \quad \gamma_2 = \gamma_6 \quad \text{bei} \quad \zeta = -\frac{1}{3} \ln 2 c_{23} = 0,443. \quad (27)$$

Andere Zusammenhänge (wie $\gamma_2 = \gamma_3$ bei $\zeta = -\ln c_{23}$ usw.) sind weniger vorteilhaft, weil die entsprechenden Kurven sich unter spitzen Winkeln und bei kleinen γ -Werten schneiden.

Auf diese Weise ist es ohne Schwierigkeit möglich, die berechneten Kurven für die einzelnen Molekelsorten zugleich als Funktion von ζ und der Trennröhrlänge anzugeben, wie es in Fig. 6 geschehen ist. Dem Einheitswert $\zeta = 1$ entsprechen in unserem Versuch 3,34 m der Trennröhranlage.

Mit dem Wert $c_{23} = 0,132$ berechnen sich die Koordinaten für die Lage der Maxima der Mischmolekeln $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ bzw. $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ zu $\gamma_{2(\text{max})} = \gamma_{5(\text{max})} = 0,0777$ für $\zeta = \pm 0,588$, während man aus Fig. 6 die Werte 0,077 für die Molenbrüche und $\pm 0,60$ für ζ abliest.

3. *Die Anwendung der zweiten Näherung* bringt noch eine kleine Verbesserung in der Wiedergabe, wie die gestrichelten Kurvenäste auf Fig. 6 zeigen. Wir beschränken uns dabei auf die Häufigkeiten von γ_1 , γ_3 und γ_6 , bei denen der Unterschied in der graphischen Darstellung eben noch hervortritt. Dagegen fällt bei γ_2 und γ_5 die erste Näherung mit der zweiten fast zusammen. Die gestrichelten Kurvenäste nähern sich bei negativen ζ -Werten, d. h. die Trennung ist auf der schweren Seite tatsächlich schlechter, als die erste Näherung erwarten lässt. Bei positiven ζ -Werten ist das Umgekehrte der Fall, die gestrichelten Kurvenäste entfernen sich von einander und die Trennung ist auf der leichten Seite besser, als die erste Näherung ergibt. Dieses Verhalten ist auf Grund des Einflusses der Masse auf den Trennfaktor qualitativ sofort verständlich.

Die anfangs entwickelte Theorie ist aber auch quantitativ ausgezeichnet erfüllt. Noch vorhandene Abweichungen lassen sich auf unvermeidliche Messfehler und technische Mängel der Trennanlage und der Probenahme zurückführen. Dazu gehören Ungleichheiten im Rohrdurchmesser, ein Fehler, der mit der 4. Potenz in ζ eingeht. Ebenso wirken sich schon geringe Dezentrierungen der Heizdrähte schädlich aus, da sie zu parasitären Konvektionen führen¹²⁾. Weiter ist die Drahttemperatur längs der Anlage nicht genau konstant, auch wenn der gleiche Heizstrom die Drähte von gleicher Beschaffenheit durchfließt. Vom leichten bis zum schweren Ende nimmt nämlich die Wärmeleitfähigkeit der Gasmischung um den Faktor $\sqrt{36/32} \approx 1,06$ ab. Gleichzeitig erniedrigt sich in demselben Verhältnis die Zähigkeit. Dadurch tritt bis zu einem gewissen Grade eine Kompensation der beiden Effekte ein, deren Mass von der Höhe des Arbeitsdrucks abhängt. Die Störeffekte lassen sich auf experimentellem Wege kaum ausschalten und ihre rechnerische Berücksichtigung ist schwierig und unsicher. Bei der Probenahme schliesslich, die nicht unendlich schnell erfolgen kann, nimmt der Gesamtdruck in der Anlage ab, wodurch sich die Diffusionsverhältnisse ändern.

Wir stellen noch ausdrücklich fest, dass die Übereinstimmung von Theorie und Experiment sich auf die im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen isotopen Molekelsorten desselben Elements bezieht. In diesem Falle tritt ein Einfluss des beim Sauerstoff maximal 12,5% betragenden Unterschieds der Trägheitsmomente der einzelnen Molekelsorten auf die Thermodiffusion nicht hervor. Ganz andere Verhältnisse sind dagegen bei den gewöhnlichen und deuterierten Chlorwasserstoffen zu erwarten, wie an anderer Stelle ausgeführt ist¹⁾.

Richtlinien für die ¹⁷O-Anreicherung

1. Nachdem die Anwendbarkeit der Theorie erhärtet ist, darf man aus ihr die Richtlinien für die Anreicherung des ¹⁷O ableiten. Wegen der oben S. 1709 besprochenen Ausweitung der ¹⁷O-Kurven erscheint es zunächst fast unmöglich, ohne eine Vorkonzentration der schweren Sauerstoffisotope in industriellem Masstab eine Probe von hochprozentigem ¹⁷O darzustellen.

Wir wollen daher überlegen, ob ein spezieller Zugang zur Lösung des Problems existiert. Dazu fassen wir eine bestimmte Variante des Kunstgriffs ins Auge, «Hilfsgase» zur Isolierung seltener Isotope zu verwenden¹³⁾. Unser Vorschlag zielt darauf ab, ein einzelnes, chemisch indifferentes Hilfsgas zu benutzen, das von einer ¹⁷O-haltigen Molekel durch Thermodiffusion *nicht* trennbar ist, wohl aber trennbar von den ¹⁶O- und ¹⁸O-haltigen Molekelsorten.

Als Sauerstoffverbindung kommt Kohlenoxid mit den Molekelsorten ¹²C¹⁶O, ¹²C¹⁷O, ¹²C¹⁸O in Frage, als Hilfsgas der Stickstoff ¹⁴N¹⁵N, der mit ¹²C¹⁷O isobar und isoster ist¹⁴⁾. ¹⁴N¹⁵N und ¹²C¹⁷O werden nur eine verschwindende oder wenigstens sehr kleine Thermodiffusionskonstante gegeneinander besitzen. Bei gewöhnlichem Stickstoff und Kohlenoxid, die im wesentlichen aus ¹⁴N₂ und ¹²C¹⁶O bestehen,

¹²⁾ G. DICKEL, Z. f. Naturforschung 16a, 755 (1961); G. DICKEL & A. BÜRKHOLZ, *ibid.* 16a, 760 (1961).

¹³⁾ K. CLUSIUS, Helv. phys. Acta 22, 473 (1949).

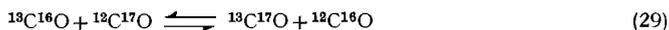
¹⁴⁾ K. CLUSIUS, Proceedings International Symposium on isotope separation, Amsterdam 1958, S. 349.

kommt jedenfalls kaum eine Trennung durch Thermodiffusion zustande¹⁵⁾. Die Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ ist im Trennrohr genügend stabil, weil sich das Gleichgewicht

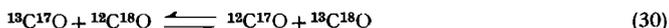


wegen der grossen Dissoziationswärme des Stickstoffs an heissem Platin nur sehr langsam einstellt¹⁶⁾. In der Mitte der Trennanlage sollte daher $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ neben $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ verbleiben, während $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ nach der leichten, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ nach der schweren Seite abwandern, wo sie abgezogen werden können. Die Mischung von $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ lässt sich auf verschiedenen Wegen aufarbeiten, z. B. physikalisch durch Adsorption oder Destillation oder chemisch durch Hydrierung u. ä., so dass schliesslich ^{17}O -Verbindungen hoher isotoper Reinheit zugänglich werden müssten.

2. Die praktische Brauchbarkeit dieses Vorschlages ist allerdings an verschiedene Voraussetzungen geknüpft. So wird die Anwesenheit des im natürlichen Kohlenstoff zu 1,1% vorkommenden ^{13}C nur dann nicht stören, wenn die ^{16}O -Konzentration genügend niedrig liegt. Denn die Molekelsorten $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ sind isotop-isobar und durch Thermodiffusion kaum zu trennen. Eine besondere Situation tritt ein, wenn sich das Gleichgewicht

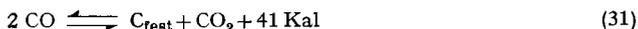


an den Trennrohrdrähten rasch einstellt. Dies wäre an sich günstig, denn dann würde ^{16}O als $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ nach der leichten und ^{13}C als $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ nach der schweren Seite abwandern. Der letztere Vorgang braucht nicht unbedingt zu einem Verlust an ^{17}O in der Mitte der Trennanlage zu führen. Am schweren Ende herrscht nämlich notwendig eine grosse $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ -Konzentration, und wenn die isotopen Kohlenoxide untereinander rasch ins Gleichgewicht treten, so wird im Endeffekt doch das gewünschte $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ gebildet nach



Das entstandene $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ bleibt natürlich am schweren Ende, wo es abgezogen werden kann, während das gebildete $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ nach der Mitte der Anlage zu der dort befindlichen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ -Mischung zurückkehrt.

3. Eine weitere Bedingung ist die ausreichende Stabilität der Trennrohrfüllung. So muss die Einstellung des BOUDOUARD-Gleichgewichts



weitgehend verhindert werden, was durch die Wahl geeigneten Drahtmaterials und nicht zu hoher Arbeitstemperaturen erreicht werden kann. Die Aussichten für ein Gelingen der Trennung sind unter vergleichbaren Umständen offenbar umso grösser, je kürzer die Verweilzeit der Gase im Trennrohr ist, d. h. je höher die anfängliche ^{17}O -Konzentration im Sauerstoff liegt. Diese Erwägung führt also dazu, die Voranreicherung im Sauerstoff möglichst weit zu treiben.

4. An sich liesse sich der Einfluss des schweren Kohlenstoffs ausschalten. Dazu würde es genügen, die ^{13}C -Konzentration in dem zur Kohlenoxidarstellung benutzten Kohlenstoff durch eines der bekannten Trennverfahren um eine Zehnerpotenz herabzusetzen. Wird ausserdem das ^{17}O auf das 250-fache, d. h. auf 10% vorkonzentriert,

¹⁵⁾ F. T. WALL & C. H. HOLLEY JR., *J. chem. Physics* **8**, 348 (1940).

¹⁶⁾ K. CLUSIUS & E. W. BECKER, *Z. f. Naturforschung* **2a**, 154 (1947); K. CLUSIUS, *Helv.* **33**, 2134 (1950); K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, *Helv.* **42**, 1343 (1958).

während ^{16}O ebenso häufig wie ^{18}O ist – dies wäre zugleich das Optimum für die ^{17}O Anreicherung bei vorgegebenen Ausgangskonzentrationen – so beträgt die $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ -Konzentration weniger als 0,5% der $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ -Konzentration. Eine derartige Verunreinigung würde das Endprodukt nicht wesentlich verschlechtern. In diesem Falle brauchte man sich nicht auf die Wirksamkeit der Austauschmechanismen (29) und (30) zwischen den Isotopen Kohlenoxiden zu verlassen, müsste aber die Unbequemlichkeit der $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Trennung in Kauf nehmen.

5. Wenn sich Kohlenoxid im Trennrohr über längere Zeit hin als genügend stabil erweist, kann man sich natürlich fragen, ob man nicht die ganze Trennung überhaupt mit diesem Gas anstelle von Sauerstoff durchführen sollte. Die für atomaren Sauerstoff gültigen Gleichungen (20) sind ohne weiteres auf das ternäre Gemisch $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{17}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ anwendbar. Es handelt sich also darum, die ζ -Werte von Sauerstoff und Kohlenoxid miteinander zu vergleichen. Nach Gl. (7) ist $\zeta \sim (R_T \text{ grad } T)/(\bar{m} T)$, wenn man von den in den Klammern angegebenen Massenfaktoren zunächst absieht. Beim Kohlenoxid ist \bar{m} um 17% kleiner als beim Sauerstoff (29 gegen 34). Der Reduktionsfaktor R_T wird vermutlich nur unwesentlich grösser sein als beim Sauerstoff. Beide günstigen Einflüsse dürften wahrscheinlich durch die Notwendigkeit kompensiert werden, $(\text{grad } T)/T$ beim Kohlenoxid niedriger zu wählen als beim Sauerstoff, bei dem eine obere Grenze praktisch nur durch die Warmfestigkeit der Platin-Iridium-Legierungen vorgeschrieben wird. Infolgedessen erhält man $\zeta_{\text{O}_2} \approx \zeta_{\text{CO}}$, also keinen nennenswerten Vorteil bei der Verwendung von Kohlenoxid anstelle von Sauerstoff. Zieht man noch die besprochenen Komplikationen durch anwesendes ^{13}C in Betracht, die bei niedrigen ^{17}O - und ^{18}O -Konzentrationen ganz erheblich sind, so wird man mindestens für die Voranreicherung unbedingt dem Sauerstoffgas den Vorzug geben, wie es in der vorliegenden Arbeit geschehen ist.

Noch ein weiterer Gesichtspunkt darf nicht ausser Acht gelassen werden. Der optimale Trenndruck p_0 ist dem Quotienten aus Zähigkeit und mittlerem Molekulargewicht \bar{M} proportional, d. h. $\sim \eta/\bar{M}$. Für die beiden Gase wird also bei einer mittleren Gastemperatur von 100°C

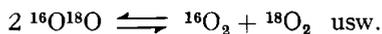
$$p_0(\text{O}_2) \sim 244 \cdot 10^{-6}/34 = 7,18 \cdot 10^{-6} \quad \text{und} \quad p_0(\text{CO}) \sim 210 \cdot 10^{-6}/29 = 7,23 \cdot 10^{-6},$$

d. h. die optimalen Drucke sind praktisch gleich gross. Beim O_2 erfasst man daher in einer Trennanlage bestimmter Länge die doppelte Anzahl an O-Atomen wie beim CO. Dieser Umstand spricht bei der Voranreicherung zugunsten des Sauerstoffs, da er bei weitem den geringen Nachteil überwiegt, dass Sauerstoff eine um 10% höhere Wärmeleitfähigkeit als Kohlenoxid besitzt, die Trennanlage also unter den gleichen Arbeitsbedingungen mit Sauerstoff 10% mehr Energie verbraucht. Bei der Hilfsgasmethode mit $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ am Ende der Trennoperationen ist es dagegen von Vorteil, dass beim Kohlenoxid nur die halbe Anzahl von O-Atomen zur Füllung bis zu dem gleichen Partialdruck an Trenngas notwendig ist wie beim Sauerstoff.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sind wir für Sachbeihilfen und die Bereitstellung des ATLAS-Massenspektrometers CH4, mit dem mehr als 100 Überwachungsanalysen ausgeführt wurden, zu vielem Dank verpflichtet, ebenso Herrn Prof. Dr. W. KUHN, Basel, für die Überlassung von Wasser, das an ^{18}O angereichert war. Herrn Dr. U. PIESBERGEN und Herrn E. MORF danken wir vielmals für die Ausführung zahlreicher Massenanalysen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Trennung eines polynären Isotopengemisches durch Thermodiffusion wird am Beispiel des Sauerstoffs theoretisch und experimentell behandelt. Wegen des Vorhandenseins von drei Sauerstoffisotopen liegen sechs Molekelsorten $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ vor. Es wird vorausgesetzt, dass sich an den 1000°K heissen Trennrohrdrähten aus Platin-Iridium isotope Gleichgewichte wie



im Vergleich mit den von der Thermodiffusion und der Konvektion abhängigen Gleichgewichten in einer Trennrohranlage schnell einstellen. Diese Voraussetzung wird empirisch geprüft, wobei noch kontrolliert wird, dass innerhalb des Massenspektrometers keine Verschiebung eines vorgegebenen Häufigkeitsverhältnisses der Sauerstoffmolekelsorten erfolgt.

2. Das Verhalten des hexanären Gemisches der Sauerstoffmolekeln wird unter zwei Voraussetzungen für den Thermodiffusionsfaktor α untersucht. Einmal soll α in «erster Näherung» proportional $(m_i - m_k)/\bar{m}$ sein, wobei \bar{m} die mittlere Massenzahl bedeutet. Bei der «zweiten Näherung» wird α proportional $(m_i - m_k)/(m_i + m_k)$ angesetzt. Die auf einer Horizontalstrecke dx im Temperaturfeld auftretende Entmischung bewirkt längs eines vertikalen Trennrohrelements $d\zeta$ eine proportionale Entmischung. Indem man die Nullstelle von ζ so wählt, dass die atomare ^{17}O -Konzentration maximal wird, lässt sich unter Umgehung einer Integration die Konzentrationsverteilung der sechs Molekelsorten als Funktion der Längskoordinate ζ der Trennanlage berechnen. Die Eigenschaften der sich so ergebenden Kurven werden diskutiert. Der Wert von ζ lässt sich empirisch bestimmen.

3. In einer Trennanlage *A* von 40 m Gesamtlänge wurden aus Sauerstoff mit 1,5 bis 2,5% ^{18}O -Gehalt 12 Liter Konzentrat mit 30 bis 55% ^{18}O gewonnen. Diese wurden in einer zweiten Trennanlage *B* von 24 m Gesamtlänge weiterverarbeitet. Dabei traten am schweren Ende einige Liter $^{18}\text{O}_2$ mit einer Reinheit von 99,6% aus, während am leichten Ende an ^{18}O abgereicherter Sauerstoff anfiel, der zur Anlage *A* zurückkehrte. Auf diese Weise konnte das äusserst schwierig anzureichernde Mittelisotop ^{17}O die Anlage *B* nicht verlassen, so dass es bis zu einer Maximalkonzentration von 6,2% angereichert wurde. In diesem Stadium wurde der Versuch abgebrochen und die Verteilung der Molekelsorten längs der Trennanlage gemessen. Es ergab sich schon für die erste Näherung eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit der Theorie, die durch die zweite Näherung noch merklich verbessert wurde.

4. Aus der Theorie ergeben sich Richtlinien, um das Isotop ^{17}O in Form von Kohlenoxid zu gewinnen. Dazu wird vorgeschlagen die Mischmolekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ als Hilfsgas zu verwenden, die vom isosteren $^{13}\text{C}^{17}\text{O}$ durch Thermodiffusion im Trennrohr nicht abgeschieden werden kann, während $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ am leichten und $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ am schweren Ende austreten müssen. Die Notwendigkeit einer Voranreicherung des ^{17}O und der störende Einfluss des ^{13}C und des BOUDOUARD-Gleichgewichts werden in ihren qualitativen Auswirkungen besprochen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich