

263. Das Trennrohr XXV. Konzentrationsverteilung polynärer Isotopengemische in einer Thermodiffusions-Trennanlage¹⁾

von Klaus Clusius und Eva Varde

(22. VIII. 62)

1. Kürzlich haben wir gezeigt, wie die Konzentrationsverteilung eines im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Gemisches der 6 Isotopen Sauerstoffmolekeln $^{16}\text{O}_2$, $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{17}\text{O}_2$, $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{18}\text{O}_2$ längs einer Thermodiffusions-Trennanlage berechnet werden kann¹⁾. Die Richtigkeit des Ergebnisses wurde durch einen grösseren Versuch experimentell bewiesen. Zur Berechnung war als ein ausgezeichneter Punkt der Trennanlage die Stelle betrachtet worden, an der die atomare ^{17}O -Konzentration im quasistationären Zustand ein Maximum erreichte. Diese Stelle wurde als Ursprung für die Längskoordinate ζ der Trennanlage gewählt. In der ersten, bereits sehr gut stimmenden Näherung verlief dann in Bezug auf diese Nullstelle die $^{16}\text{O}_2$ -Konzentration spiegelsymmetrisch zur $^{18}\text{O}_2$ -Konzentration und entsprechend verlief die $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ -Konzentration spiegelsymmetrisch zur $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ -Konzentration, während die $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ - und $^{17}\text{O}_2$ -Konzentrationen, die am Koordinatenanfangspunkt $\zeta = 0$ Maxima erreichen, spiegelsymmetrisch zu sich selbst waren. Diese einfachen Verhältnisse entspringen dem Zusammentreffen verschiedener Umstände beim Sauerstoff. Einmal ist der Thermodiffusionsfaktor bei Isotopen und Isotopen Molekeln konzentrationsunabhängig und in erster Näherung der Massendifferenz der Molekeln proportional. Ferner wird das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Isotopen Molekelsorten von derselben Massenwirkungskonstante $K = 1/4$ beherrscht. Infolgedessen wird für eine bestimmte Konzentration $\gamma(^{17}\text{O})$ am Koordinatenanfang $\zeta = 0$ zugleich $\gamma(^{16}\text{O}) = \gamma(^{18}\text{O})$. Diese Bedingungen bestimmen sämtliche Molekelkonzentrationen eindeutig.

2. Die Festlegung der Konzentrationen im polynären Gemisch an der Nullstelle ist ein wesentlicher Ausgangspunkt für die Berechnung der Konzentrationsverteilung. Eine eindeutige Festlegung kann aber noch in anderer Weise als beim Sauerstoff erreicht werden, etwa durch die Annahme, dass *eine Trennanlage beliebiger Ausdehnung bei $\zeta = 0$ mit einem beliebig grossen Vorrat des natürlichen Isotopengemisches in Verbindung steht, so dass der Trennvorgang an der Nullstelle keine Konzentrationsverschiebung zur Folge hat*. Diese Annahme ist nicht etwa eine wirklichkeitsfremde Fiktion, denn sie lässt sich im Prinzip experimentell schrittweise verifizieren, indem man bei einer Anlage begrenzter Ausdehnung das Gas eines endlichen Vorratsvolumens so oft erneuert, bis sich seine Zusammensetzung durch die Diffusionsvorgänge innerhalb der Trennanlage nicht mehr merklich ändert und schliesslich der des natürlichen Gemisches entspricht. Es ist jetzt zu erwarten, dass die beim Sauerstoff beobachteten Symmetriebeziehungen zwischen den einzelnen Molekelsorten verloren gehen.

¹⁾ Trennrohr XXIV: K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 45, 1702 (1962). In dieser Arbeit sollten die Gl. (7) und (7a) auf der rechten Seite das negative Vorzeichen erhalten.

Wir beschränken unsere Ausführungen auf die erste Näherung, bei der der Thermoeffusionsfaktor α zwischen zwei Molekeln der Masse m_i und m_k proportional $(m_i - m_k)/2\bar{m}$ angesetzt wird, indem $\bar{m} = \left(\sum_{i=1}^n m_i \right) / n$ eine mittlere Masse bedeutet. Die

Erweiterung auf die zweite Näherung mit $\alpha \sim (m_i - m_k)/(m_i + m_k)$ lässt sich ohne Schwierigkeit vollziehen, wie am Beispiel des Sauerstoffs gezeigt wurde¹⁾. Sie bedeutet noch eine geringfügige Verbesserung der Darstellung, liefert aber keine eigentlich neuen Gesichtspunkte für das Problem. Es seien die Molekeln des betrachteten Gases mit den Konzentrationen $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots, \gamma_{(n-1)}, \gamma_n$ und den Massenzahlen²⁾ $m_1, m_2, m_3, \dots, m_{(n-1)}, m_n$ gegeben. Im Temperaturfeld ohne Konvektion wird der Konzentrationsgradient der i -ten Komponente

$$\text{grad } \gamma_i \sim \gamma_i [\gamma_1(m_1 - m_i) + \gamma_2(m_2 - m_i) + \dots + \gamma_{(n-1)}(m_{(n-1)} - m_i) + \gamma_n(m_n - m_i)]. \quad (1)$$

In den Proportionalitätsfaktor ist bereits die konstante mittlere Masse \bar{m} einbezogen. Wir normieren ihn wie früher auf die Einheit, da es im wesentlichen auf das relative Verhalten der Molekelsorten untereinander ankommt. Ebenso setzen wir wieder für zwei isotope Molekeln mit der Massendifferenz 1 den Thermoeffusionsfaktor zu α_0 an, für zwei Molekeln mit der Massendifferenz $m_i - m_k$ zu $\alpha_0 f_{ik}$, wobei die $f_{ik} = -f_{ki}$ ganze Zahlen sind. Analog zu dem Fall des Sauerstoffs¹⁾ geht Gl. (1) für n Komponenten in ein System von n simultanen Differentialgleichungen über, die durch Einführung geeigneter Integrationskonstanten c_{12}, c_{13}, \dots allgemein c_{ik} integriert werden. c_{ik} bedeutet das Verhältnis γ_{i0}/γ_{k0} der Komponenten i und k an der Nullstelle. Es gilt ferner

$$c_{ik} = 1/c_{ki} \quad \text{und} \quad c_{ik}/c_{li} = c_{lk}. \quad (2)$$

Führt man noch wie früher anstelle des Konzentrationsgradienten $d\gamma_i/dx$ im konvektionslosen Temperaturfeld den ihm proportionalen Konzentrationsgradienten $d\gamma_i/d\zeta$ längs des Trennröhrs ein, so ergibt sich das allgemeine Bezugsschema der Tabelle. Mit ihm lässt sich die Konzentration, bzw. der Molenbruch jeder Komponente $\gamma_1, \gamma_2, \dots$ an jeder beliebigen Stelle ζ der Trennanlage durch den Molenbruch jeder anderen Komponente ausdrücken. Dies führt z. B. wegen

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \dots + \gamma_{(n-1)} + \gamma_n = 1 \quad (3)$$

zu Zusammenhängen wie

$$\gamma_1 = 1 - \gamma_1 c_{21} e^{f_{12}\zeta} - \gamma_1 c_{31} e^{f_{13}\zeta} - \dots - \gamma_1 c_{(n-1)1} e^{f_{1(n-1)}\zeta} - \gamma_1 c_{n1} e^{f_{1n}\zeta} \quad \text{usw.} \quad (4)$$

Daraus folgt für die Konzentrationsverteilung der Komponente γ_1 längs ζ

$$\gamma_1 = \frac{1}{1 + c_{21} e^{f_{12}\zeta} + c_{31} e^{f_{13}\zeta} + \dots + c_{(n-1)1} e^{f_{1(n-1)}\zeta} + c_{n1} e^{f_{1n}\zeta}} \equiv \frac{1}{\Psi} \quad (5)$$

²⁾ Statt der Masse eines Isotops benützen wir im folgenden der Einfachheit halber stets die Massenzahl, die ganzzahlig ist. Es ist erforderlich, zwischen einer mittleren und einer durchschnittlichen Massenzahl scharf zu unterscheiden. Die mittlere Massenzahl \bar{m} ist für ein bestimmtes Element eine Konstante, definiert durch den Ausdruck

$$\bar{m} = \frac{m_1 + m_2 + m_3 + \dots + m_{(n-1)} + m_n}{n} \approx \frac{m_1 + m_n}{2}$$

Die durchschnittliche Massenzahl \tilde{m} ändert sich dagegen längs der Trennanlage mit dem Molenbruch γ des Gemisches und ist definiert als

$$\tilde{m} = m_1 \gamma_1 + m_2 \gamma_2 + m_3 \gamma_3 + \dots + m_{(n-1)} \gamma_{(n-1)} + m_n \gamma_n$$

Der Wert von \tilde{m} läuft von m_1 bis m_n .

und nach der Tabelle für die übrigen Komponenten

$$\gamma_2 = \frac{c_{21} e^{f_{12}\zeta}}{\Psi}; \gamma_3 = \frac{c_{31} e^{f_{13}\zeta}}{\Psi}; \dots \gamma_{(n-1)} = \frac{c_{(n-1)1} e^{f_{1(n-1)}\zeta}}{\Psi}; \gamma_n = \frac{c_{n1} e^{f_{1n}\zeta}}{\Psi}. \quad (6)$$

Die numerische Rechnung wird durch dieses Schema sehr erleichtert, weil die einzelnen Summanden von Ψ nacheinander einzeln als Zähler in den Ausdrücken für $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3 \dots \gamma_{(n-1)}, \gamma_n$ auftreten.

Allgemeines Bezugsschema der Konzentrationen von n isotopen Atomen oder Molekeln im Trennrohr im Gleichgewichtszustand

γ_1	γ_2		γ_n
—	$\gamma_1 c_{21} e^{f_{12}\zeta}$...	$\gamma_1 c_{n1} e^{f_{1n}\zeta}$
$\gamma_2 c_{12} e^{f_{21}\zeta}$	—	...	$\gamma_2 c_{n2} e^{f_{2n}\zeta}$
$\gamma_3 c_{13} e^{f_{31}\zeta}$	$\gamma_3 c_{23} e^{f_{32}\zeta}$...	$\gamma_3 c_{n3} e^{f_{3n}\zeta}$
$\gamma_4 c_{14} e^{f_{41}\zeta}$	$\gamma_4 c_{24} e^{f_{42}\zeta}$...	$\gamma_4 c_{n4} e^{f_{4n}\zeta}$
\vdots	\vdots	...	\vdots
$\gamma_{(n-1)} c_{1(n-1)} e^{f_{1(n-1)}\zeta}$	$\gamma_{(n-1)} c_{2(n-1)} e^{f_{2(n-1)}\zeta}$...	$\gamma_{(n-1)} c_{n(n-1)} e^{f_{(n-1)n}\zeta}$
$\gamma_n c_{1n} e^{f_{n1}\zeta}$	$\gamma_n c_{2n} e^{f_{n2}\zeta}$...	—

$$\text{Allgemein ist } \gamma_i = \gamma_k \cdot c_{ik} \cdot e^{f_{ki}\zeta} = \frac{c_{ik} e^{f_{ki}\zeta}}{\sum_{i=1}^n c_{ik} e^{f_{ki}\zeta}}$$

An sich gelten die obigen Gleichungen zunächst für eine Trennanlage, die sich von der Nullstelle nach $+\zeta$ und $-\zeta$ hin unendlich weit erstreckt, d. h. für die sogenannte «offene» Arbeitsweise. Es ändert sich aber nichts an den Beziehungen, wenn die Trennanlage an irgendeiner Stelle $\pm \zeta$ endet und nur eine begrenzte Gasmenge verarbeitet wird. Handelt es sich z. B. darum, die Richtigkeit der in der Tabelle aufgestellten Zusammenhänge nachzuprüfen, so kann die Erneuerung des Gasvorrats unterbleiben und als «Ausgangsmischung» die Zusammensetzung angesehen werden, die nach Einstellung des quasistationären Zustands im Reservoir vorliegt. Es ist dies der Fall der «geschlossenen» Arbeitsweise. Schliesslich kann der Vorrat ganz fortfallen, wenn es sich etwa um die Feststellung der optimalen Arbeitsbedingungen, wie Druck und Temperatur, handelt. Dann beschränkt man sich auf die Ermittlung der Konzentrationsverschiebung längs eines bestimmten Trennrührstückes und benützt die Tabelle lediglich zur Kontrolle des Experiments durch Berechnung von ζ . Derartige Versuche wird man stets vor einer eigentlichen Isotopentrennung im präparativen Maßstab vornehmen, um zu erfahren, wieviele Meter Trennrohr der ζ -Einheit entsprechen. Nach diesen Ergebnissen wird dann die Grösse der Trennanlage ausgelegt und die Betriebsweise festgesetzt.

3. An vier ausgesuchten Beispielen, den Edelgasen Krypton und Xenon sowie an Schwefel und Selen, sollen die Ergebnisse der leichter übersehbaren «offenen» Arbeitsweise näher erörtert und zugleich verallgemeinert werden. Dazu betrachten wir die Fig. 1 bis 4. Wir lassen dabei den Faktor «Zeit», der für die praktische Durchführung einer Trennung so entscheidend ist, gänzlich ausser acht.

4. Zunächst fällt auf, dass die *Symmetrie* der Kurvenverläufe verschwunden ist; auch beim Schwefel, bei dem man im ersten Augenblick vielleicht noch einen anderen Eindruck haben könnte.

5. *Randisotope*. In Übereinstimmung mit der Erfahrung lassen sich aus einem polynären Isotopengemisch unmittelbar nur die schwersten und leichtesten Isotope einer Plejade, also die «Randisotope», in reinem Zustand isolieren. Sie dürfen dazu

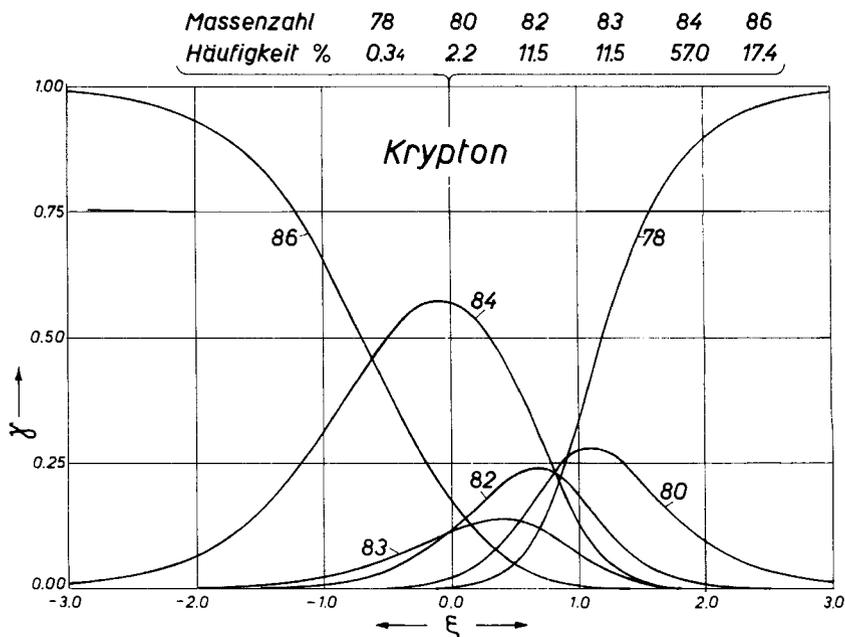


Fig. 1. Verteilung der Kryptonisotope längs einer unendlich langen Trennrohranlage, wenn bei $\zeta = 0$ die oben angegebene natürliche Ausgangskonzentration aufrechterhalten wird.

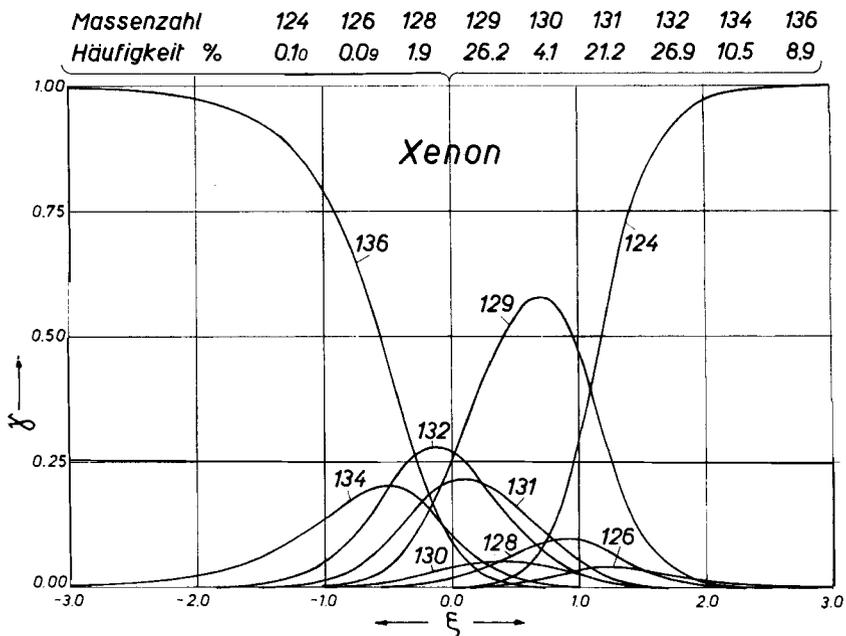


Fig. 2. Verteilung der Xenonisotope längs einer unendlich langen Trennrohranlage, wenn bei $\zeta = 0$ die oben angegebene natürliche Ausgangskonzentration aufrechterhalten wird.

aber unter den gegenwärtig realisierbaren experimentellen Voraussetzungen nicht zu selten sein. Gelungen ist dies z. B. bei ^{86}Kr und ^{136}Xe , die mit 17,4% und 8,9% im natürlichen Gemisch ziemlich häufig sind³⁾⁴⁾. Nicht gelungen ist es bisher aber bei den leichtesten Isotopen dieser Elemente wie ^{78}Kr mit nur 0,34% und ^{124}Xe mit nur 0,1% natürlicher Häufigkeit. Die Gründe dafür liegen allein in der Beschränktheit der verfügbaren Zeit und den kleinen Mengen des verfügbaren Ausgangsmaterials. Schwierigkeiten prinzipieller Art bestehen indessen bei Radisotopen nicht.

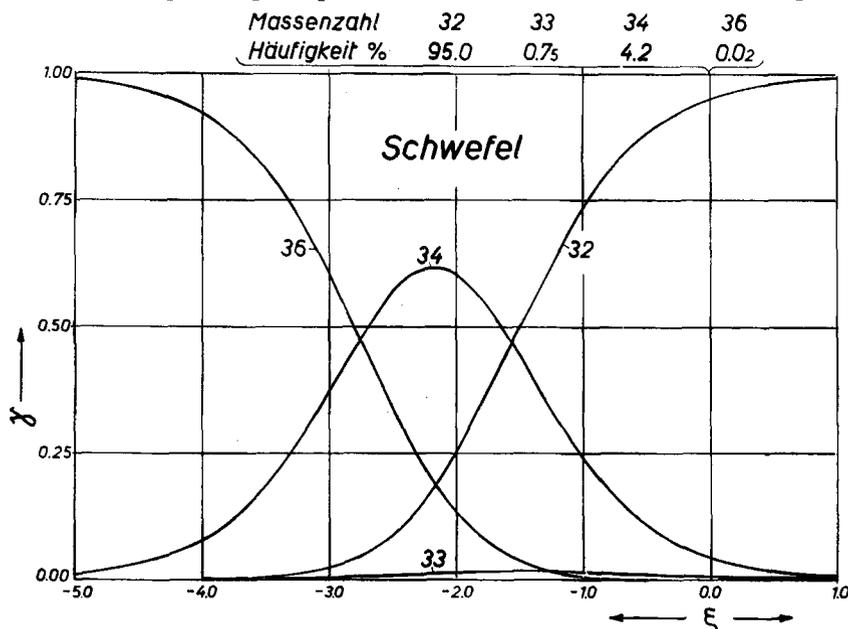


Fig. 3. Verteilung der Schwefelisotope längs einer unendlich langen Trennrohranlage, wenn bei $\zeta = 0$ die oben angegebene natürliche Ausgangskonzentration aufrechterhalten wird. Es ist für die erste Näherung gleichgültig, ob H_2S , D_2S , $^{12}\text{C}^{16}\text{OS}$, S^{18}O_2 oder SF_6 betrachtet werden.

6. *Mittelisotope.* Alle «flankierten» Isotope – kurz «Mittelisotope» genannt – durchlaufen Maxima. Ihre Kurven überlagern sich in einem relativ engen ζ -Bereich, was ihre präparative Entwirrung ganz ausserordentlich erschwert. Die Maxima liegen etwa dort, wo die durchschnittliche Massenzahl des Gemisches \bar{m} mit der Massenzahl m_i des betrachteten Isotops zusammenfällt. Die erste Näherung verlangt sogar, dass dieser Zusammenhang exakt erfüllt ist, wie sich sofort zeigen lässt. Mit der Normierungskonstanten C gilt für die Komponente i

$$\frac{d\gamma_i}{d\zeta} = C \gamma_i \sum_{k=1}^n (m_k - m_i) \gamma_k = C \gamma_i \left[\sum_{k=1}^n m_k \gamma_k - m_i \right] \quad \text{wegen} \quad \sum_{k=1}^n \gamma_k = 1. \quad (7)$$

An der Stelle des Maximums der i -ten Komponente wird $d\gamma_i/d\zeta = 0$ und wegen $C\gamma_i \neq 0$

$$m_i = \bar{m} = \sum_{k=1}^n m_k \gamma_k, \quad \text{der durchschnittlichen Massenzahl.} \quad (8)$$

³⁾ Krypton: K. CLUSIUS & G. DICKEL, Z. phys. Chem. (B) 52, 348 (1942).

⁴⁾ Xenon: K. CLUSIUS, H. H. BÜHLER, H. HÜRZELER & E. SCHUMACHER, Z. Naturforschung 10a, 809 (1955).

Legt man in einem 3-Komponentensystem den Schnittpunkt der Randisotope auf $\zeta = 0$, z. B. beim Argon für die Isotope ^{36}Ar und ^{40}Ar , so fällt das Maximum der Mittelkomponente ^{38}Ar in der ersten Näherung ebenfalls auf $\zeta = 0$. In der zweiten Näherung liegt es aber bei $\zeta = -0,026$, wenn wir die früher benützte Normierung beibehalten⁵⁾.

Massenzahl	74	76	77	78	80	82
Häufigkeit %	0.9	9.0	76	23.5	49.8	9.2

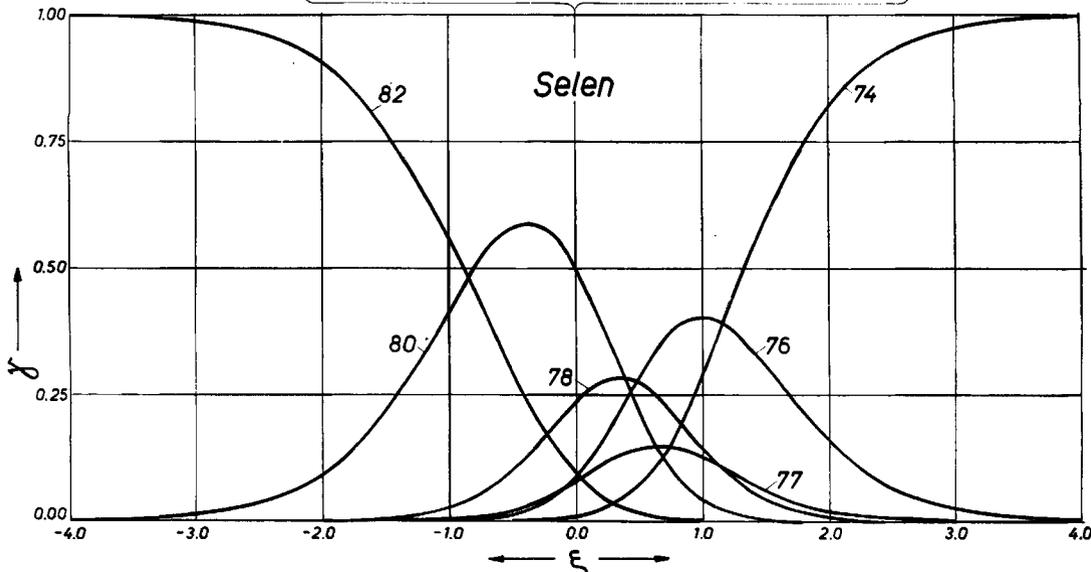


Fig. 4. Verteilung der Selenisotope längs einer unendlich langen Trennrohranlage, wenn bei $\zeta = 0$ die oben angegebene natürliche Ausgangskonzentration aufrechterhalten wird.

Die Kurven zeigen in der ersten Näherung denselben Verlauf für H_2Se , D_2Se und SeF_6 .

In Fig. 5 ist der Verlauf der durchschnittlichen Massenzahl \bar{m} als Funktion von ζ aufgetragen. Für wachsendes ζ nimmt \bar{m} bei allen 4 Elementen monoton ab. Die Funktion selbst zeigt mindestens einen Wendepunkt, beim Xenon treten jedoch drei Wendepunkte deutlich hervor. Diese Eigentümlichkeit hängt von der Zahl und Häufigkeit der einzelnen Isotopensorten ab; doch dürfte die Zahl der Wendepunkte stets ungerade sein. Verallgemeinernd kann man sagen, dass 6 ζ -Einheiten bei allen Elementen praktisch den gesamten Bereich der möglichen durchschnittlichen Massenzahlen umfassen.

An eine Reindarstellung in einem Schritt ist bei Mittelisotopen nicht zu denken, selbst wenn sie in relativ hoher Konzentration vorkommen. Eine erste Massnahme hat auf die Abspaltung binärer Gemische an den Flanken abzielen, die dann gesondert weiterbehandelt werden müssen. Dieses Verfahren war für ^{84}Kr erfolgreich durch die vorgängige Isolierung eines Gemisches von $^{84}\text{Kr}/^{86}\text{Kr}$ und wurde durch den Umstand erleichtert, dass ^{84}Kr das häufigste Isotop ist³⁾. In derselben Weise könnte man auch bei ^{134}Xe vorgehen, falls genügende Mengen eines $^{134}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ -Gemisches zugänglich werden sollten. Sind die Randisotope selten, so rückt die

⁵⁾ K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HÜRZELER & H. U. HOSTETTLER, Z. Naturforschung 11 a, 709 (1956).

Isolierung oder wenigstens hohe Anreicherung eines Mittelisotops ebenfalls in greifbare Nähe. Da ^{124}Xe und ^{126}Xe recht selten sind und ^{128}Xe noch ziemlich selten ist, muss die Konzentrierung von ^{129}Xe am Rande der Xenonplejade gelingen. In unveröffentlichten Versuchen ist es uns gelungen, zu Konzentraten mit 77,2% ^{129}Xe vorzudringen, während gewöhnliches Xenon nur 26,4% ^{129}Xe enthält; allerdings wurde zugleich das Isotop ^{128}Xe von 1,9% auf 7,2% angereichert. Die Trennung könnte durch Abschälen der leichtesten Fraktionen weiter verbessert werden.

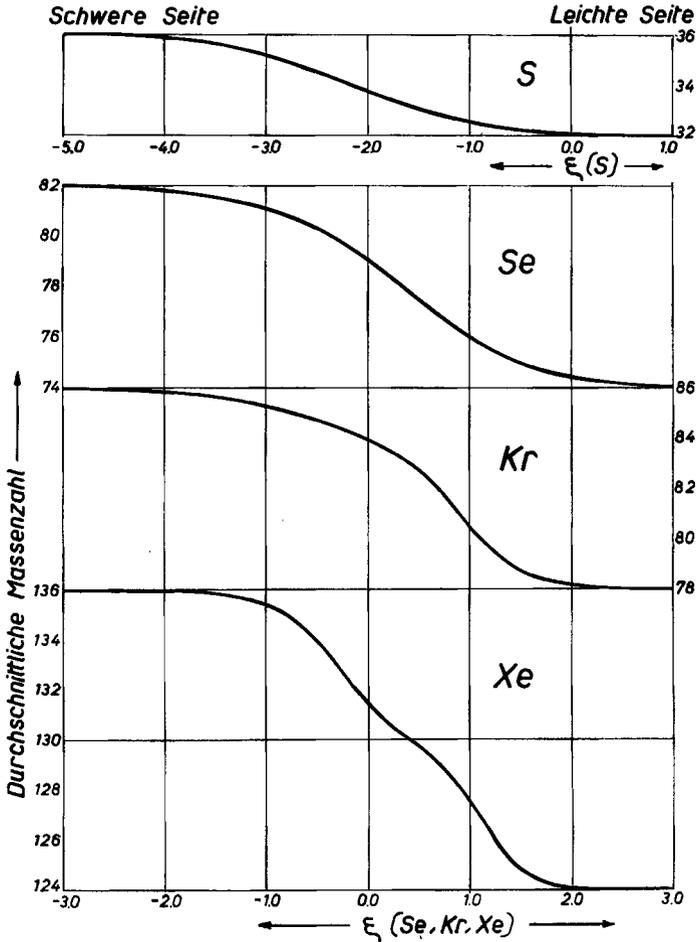


Fig. 5. Verlauf der durchschnittlichen Massenzahl \bar{m} bei S, Se, Kr und Xe als Funktion der Trennrohrlänge ζ .

7. **Schnittpunkte.** Zwei Häufigkeitskurven schneiden sich stets nur in einem Punkt an der Stelle ζ_s . Der Grund für dieses Verhalten ist darin zu erblicken, dass alle Schnittpunkte nach der Tabelle von der Form

$$\zeta_s = (\ln c_{ik}) / f_{ik} \tag{9}$$

sind. Da auf der rechten Seite nur konstante Größen stehen, ist ζ_s eindeutig bestimmt.

8. Der Umstand, dass bei der ersten Näherung die Konzentrationsverteilung im ζ, γ -Diagramm nur von der Massendifferenz der Molekeln abhängt, führt zu einer eigentümlichen Konsequenz. Man erhält nämlich dasselbe Schaubild z. B. für verschiedene Schwefelverbindungen, gleichgültig ob man die erste Näherung für H_2S , D_2S , $^{12}C^{16}OS$, $S^{16}O_2$, SF_6 oder ein anderes Gas auswertet, d. h. solange man Molekeln betrachtet, die ausser Reinelementen nur noch ein Atom Schwefel enthalten. Es ist von Vorteil, die Trennmöglichkeiten eines Elements für die meisten seiner in Betracht kommenden Verbindungen unabhängig von ihrer chemischen Natur mit einem Blick zu übersehen. Die im Realfall benötigten Trennröhlängen werden freilich sehr verschieden sein. Beim Selen liegen analoge Verhältnisse vor. Die erste Näherung liefert auch hier für H_2Se , D_2Se , SeF_6 u. dgl. dieselbe Fig. 4.

9. Betrachten wir noch ein Element wie Schwefel etwas näher, das ein äusserst seltenes Randisotop, ^{36}S , aufweist. Bei der experimentellen Durchführung einer Trennung – etwa mit H_2S – wird die ^{34}S -Konzentration der von ^{36}S voraneilen. Der Effekt wird um so ausgeprägter, je mehr in einem begrenzten Vorrat das anfänglich nur 210mal seltenere $H_2^{36}S$ weiter verarmt. Sieht man von der Anwesenheit des ^{36}S ganz ab, so erhält man für die Schwefelisotope eine von Fig. 3 völlig abweichende Verteilung, die Fig. 6 zeigt. In diesem Falle lassen sich die Kurven für drei Schwefelisotope an der Ordinate bei $\zeta = -1,56$ spiegeln, d. h. sie verlaufen wegen $[m(^{34}S) - m(^{32}S)] = [m(^{33}S) - m(^{32}S)]$ symmetrisch, genau wie bei den Argonisotopen⁵⁾ ^{40}Ar , ^{38}Ar , ^{36}Ar und den Neonisotopen⁶⁾ ^{22}Ne , ^{21}Ne , ^{20}Ne .

10. Die gesamte Situation ändert sich mit einem Schlage, wenn Hilfsgase zugesetzt werden, die die Trennung seltener Mittelisotope wie ^{21}Ne und ^{38}Ar überhaupt erst ermöglichen⁶⁾). Durch diese Massnahme werden die Thermoeffusionsfaktoren konzentrationsabhängig, ein Umstand, der nur bei hohem oder niedrigem Hilfsgas-zusatz vernachlässigt werden darf. Interessant ist das Gebiet grosser Hilfsgaskonzentration, die dem System einen ganz verschiedenen Charakter aufdrücken kann. So werden bei steigendem Zusatz der Neonisotope zu Methan die Thermoeffusionsfaktoren vergrössert⁷⁾, und dasselbe wird beim Zusatz von Argon zu den Chlorwasserstoffen beobachtet⁸⁾. Tritt aber eine Vorzeichenumkehr des Thermoeffusionsfaktors auf, so kann er mit steigendem Edelgasgehalt praktisch verschwinden⁹⁾, etwa im System $^{22}Ne/ND_3$.

Von den hier besprochenen Elementen lädt besonders der Schwefel in Form von H_2S oder D_2S zur näheren Untersuchung ein. Denkt man an die Einflüsse von Wirkungsquerschnitt und Trägheitsmoment, so bieten sich als Hilfsgase die Argonisotope ^{36}Ar und ^{40}Ar zur Zerlegung der Schwefelplejade an. Wir haben über die Wirkung dieser Zusätze verschiedene Überlegungen angestellt, die uns aber erst nach Ausführung von Versuchen mitteilenswert erscheinen.

Die vorliegende Arbeit gehört in eine Reihe von Untersuchungen, die durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS unterstützt werden, wofür wir auch an dieser Stelle vielmals danken.

⁶⁾ K. CLUSIUS, M. HUBER, H. HÜRZELER & E. SCHUMACHER, *Z. Naturforschung* **11a**, 702 (1956).

⁷⁾ Nach unveröffentlichten Messungen der Herren M. HUBER, A. FISCHER und M. QUINTANILLA im Zürcher Institut.

⁸⁾ K. CLUSIUS & P. FLUBACHER, *Helv.* **41**, 2323 (1958).

⁹⁾ K. CLUSIUS & M. HUBER, *Z. Naturforschung* **10a**, 556 (1955).

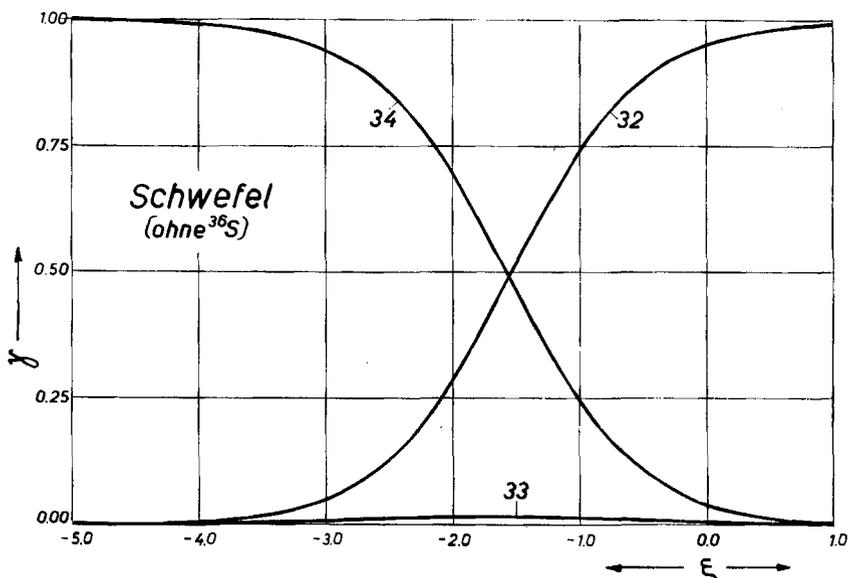


Fig. 6. Verteilung der Schwefelisotope ^{32}S , ^{33}S und ^{34}S , wenn aus dem natürlichen Gemisch das seltene Isotop ^{36}S fortgelassen wird. (Vgl. dazu Fig. 3.)

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das allgemeine Bezugsschema zwischen den Konzentrationen bzw. Molenbrüchen γ der Isotope in einer Trennrohranlage mit der Längskoordinate ζ aufgestellt, wobei der Thermoeffusionsfaktor in erster Näherung der Differenz der Massenzahl zweier Isotope bzw. isotoper Molekeln proportional angesetzt wird. Hält man an der Nullstelle der Anlage die Zusammensetzung des natürlichen Gemisches aufrecht, so lässt sich die Verteilung der Isotope eines Elements längs der Trennanlage sofort im γ, ζ -Diagramm angeben. Die entsprechenden Kurven für diese «offene» Arbeitsweise werden für die Elemente Kr, Xe, S und Se mitgeteilt. Folgende verallgemeinerte Schlüsse ergeben sich:

1. Die Verteilungsfunktion der isotopen Konzentrationen hat im allgemeinen keine Symmetrieeigenschaften.

2. In Übereinstimmung mit der Erfahrung lassen sich nur die beiden «Randisotope» einer Plejade, d. h. das Nuklid grösster und dasjenige kleinster Massenzahl, unmittelbar rein gewinnen.

3. «Mittelisotope» durchlaufen stets Maxima, die bei Anwendung der ersten Näherung exakt an der Stelle liegen, wo die durchschnittliche Massenzahl $\bar{m} = \sum_{k=1}^n m_k \gamma_k$ mit der Massenzahl des betrachteten Isotops m_i identisch ist.

4. Zwei Häufigkeitskurven schneiden sich stets nur in einem Punkt.

5. Das γ, ζ -Diagramm ist für die erste Näherung für alle Verbindungen eines Elements, z. B. H_2S , D_2S , $^{12}\text{C}^{16}\text{OS}$, S^{16}O_2 , SF_6 dasselbe, solange man Molekeln betrachtet, die ausser Reinelementen nur noch ein Atom des betreffenden Elements enthalten.

6. Durch den Zusatz eines Hilfsgases entstehen ganz neue Verhältnisse, weil die Thermoeffusionsfaktoren dann konzentrationsabhängig werden.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich