

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. HAUTEFEUILLE & J. MARGOTTET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 96, 1052 (1883).  
 [2] P. HAUTEFEUILLET & J. MARGOTTET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 99, 789 (1884).  
 [3] P. HAUTEFEUILLET & J. MARGOTTET, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 102, 1017 (1886).  
 [4] K. HÜTTNER, Z. anorg. allg. Chem. 59, 216 (1908).  
 [5] G. LEVI & G. PEYRONEL, Z. Kristallogr. (A) 92, 190 (1935).  
 [6] A. BOULLÉ & R. JARY, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 237, 161, 328 (1953).  
 [7] R. JARY, Ann. Chim. [13] 2, 58 (1957).  
 [8] B. LELONG & A. BOULLÉ, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 530 (1962).  
 [9] J. LECOMTE, A. BOULLÉ, C. DORÉMIEUX-MORIN & B. LELONG, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 621 (1962); 257, 3437 (1963); 258, 131 (1964).  
 [10] B. LELONG, Ann. Chim. [13] 9, 229 (1964).  
 [11] E. STEGER & G. LEUKROTH, Z. anorg. allg. Chem. 303, 169 (1960).  
 [12] W. GERRARD & G. JEACOCKE, Chemistry & Ind. 1959, 704.  
 [13] G. B. SEIFER, Zh. neorgan. Khim 7, 2806 (1962); Ref. Chem. Abstr. 58, 9855 (1963).  
 [14] T. Y. TIEN & F. A. HUMMEL, J. Amer. Ceram. Soc. 45, 422 (1962).  
 [15] W. R. JACOBY, Ph. D. thesis, Rutgers University 1956.  
 [16] J. GOUBEAU, K. O. CHRISTE, W. TESKE & W. WILBORN, Z. anorg. allg. Chem. 325, 26 (1963).  
 [17] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. II, 150–158, Birmingham 1959.  
 [18] H. MÜLLER-HESE, Ber. deutsch. keram. Ges. 40, 281 (1963).  
 [19] H. VÖLLENKLE, A. WITTMANN & H. NOWOTNY, Mh. Chem. 94, 819 (1963).

## 48. Der Einfluss unterschiedlicher Trägheitsmomente auf die Thermodiffusion von $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , $\text{D}^{35}\text{Cl}$ , $\text{H}^{37}\text{Cl}$ und $\text{D}^{37}\text{Cl}$

von Werner Meier

(10. XII. 66)

**Einleitung.** – Neuere Untersuchungen über Thermodiffusionsfaktoren zeigten, dass nicht nur Massendifferenzen, sondern bei gleicher Masse auch Trägheitsmomentendifferenzen der Molekeln zur Trennung von Stoffen führen. QUINTANILLA [1] hat das System  $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$  in einem Trennrohr mit Ringspalt untersucht und bei  $\Delta T = 155^\circ$  einen Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  von 0,003 gemessen. Versuche von ZONDLER [2] am System  $^{36}\text{Ar}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  haben gezeigt, dass in einem 3 m langen Trennrohr der Trennfaktor so gross ist, dass an der heissen Seite reiner Sauerstoff und an der kalten Seite reines Argon abgezogen werden können. Diese Resultate, zusammen mit den schon früher untersuchten Systemen  $\text{HCl}/\text{Ar}$  [3],  $\text{D}_2/\text{HT}$  [4],  $^{14}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  [5] und  $^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}/^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  [6], können beschrieben werden, wenn man nach SCHIRDEWAHN, KLEMM & WALDMANN [4] den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  in 2 Glieder aufspaltet, von denen das eine die Massen  $m$  und das andere die Trägheitsmomente  $\theta$  enthält.

$$\alpha = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + C_\theta \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2}. \quad (1)$$

Die Formel (1) setzt sich aus einem Translations- und einem Rotationsanteil zusammen und ist eine Erweiterung der auf FURRY, JONES & ONSAGER [7] zurückgehenden früher gebräuchlichen Beziehung:

$$\alpha = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}. \quad (2)$$

Im folgenden werden experimentelle Untersuchungen an Chlorwasserstoffen mit isotopen Atomen ( $H^{35}Cl/H^{37}Cl/D^{35}Cl/D^{37}Cl$ ) in einem Trennrohr beschrieben und gezeigt, dass auch bei diesen isotopenhaltigen Systemen das Trägheitsmoment eine grosse Rolle spielt.

**Experimentelles.** – 1. Die Untersuchungen wurden in einem 5 m langen *Trennrohr* durchgeführt mit einem durchschnittlichen Rohrdurchmesser von 10,7 mm. Der Draht, mit einem Durchmesser von 0,4 mm, bestand aus einer Legierung von 70% Pt und 30% Ir. Die Drahttemperatur  $T_h$  wurde aus der thermischen Ausdehnung zu 920° K bestimmt. Der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  berechnet sich aus dem an den Enden des Trennrohres beobachteten Trennfaktor  $Q$  (bestimmt nach (3)), der Trennstufenzahl  $n$  und den Temperaturen von kalter (Kühlwasser)temperatur  $T_k = 286^\circ K$  und heisser Wand  $T_h$  nach (4).

$$Q = (c_1/c_2)_{\text{oben}} / (c_1/c_2)_{\text{unten}}, \quad (3)$$

$$\ln Q = n \alpha \ln(T_h/T_k). \quad (4)$$

Die mittlere Temperatur des Trennrohres wurde nach dem idealen Gasgesetz durch Messen des Druckanstieges beim Einschalten des Heizstromes, unter Berücksichtigung der «toten» Volumina an den Trennrohrenden und der Manometerzuführungen, zu 409° K bestimmt.

Das Trennrohr wurde mit angereichertem Argon geeicht, dessen Thermodiffusionsfaktoren mit der Trennschaukel gemessen wurden [8], und wies für den Druck, bei welchem maximale Trennung  $Q_{max}$  auftrat,  $n = 350$  Trennstufen auf. Zur Bestimmung des max. Trennfaktors wurden bei verschiedenen Drucken  $p$  die Trennfaktoren  $Q$  gemessen (Fig. 1). Trägt man  $p^2/\ln Q$  in Funktion von  $p^4$  graphisch auf,

$$p^2/\ln Q = p^4/a + b/a, \quad (5)$$

so erwartet man auf Grund der Trennrohrtheorie nach FURRY & JONES [9] eine Gerade (Fig. 2), was bei unseren Messungen gut erfüllt ist. Die Konstanten  $a$  und  $b$  konnten daraus für jedes isotopenhaltige Gemisch bestimmt werden.

Das Maximum von  $Q$  lässt sich aus (5) gemäss (6) bestimmen:

$$\ln Q_{max} = a/2\sqrt{b}. \quad (6)$$

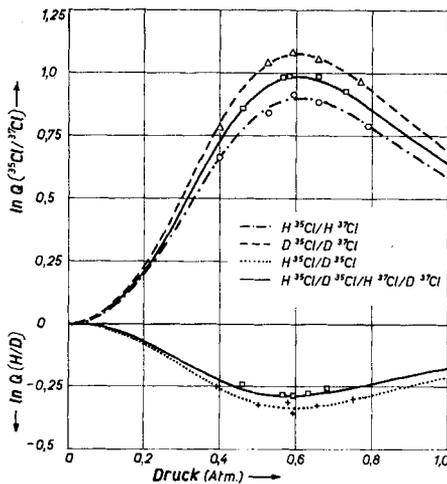


Fig. 1. Trennfaktoren  $\ln Q (^{35}Cl/^{37}Cl)$  und  $\ln Q (H/D)$  in Abhängigkeit vom Druck. Die Kurven wurden nach Gleichung (5) angepasst.

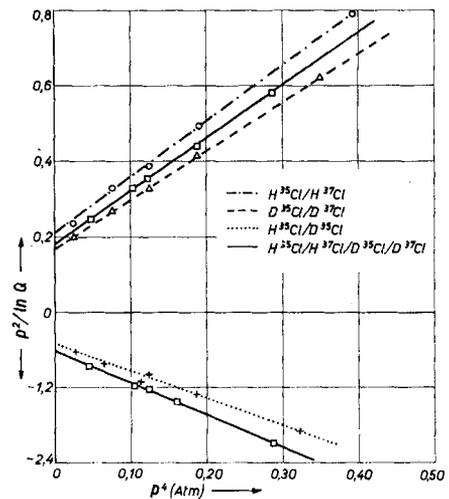


Fig. 2.  $p^2/\ln Q$  in Abhängigkeit von  $p^4$  zur Bestimmung von  $a$  und  $b$ , und damit nach Gleichung (6)  $\ln Q_{max}$ .

2. *Analysen*: Zur Bestimmung des Chlorisotopenverhältnisses wurden HCl bzw. DCl mit Dimethylsulfat zu  $\text{CH}_3\text{Cl}$  umgesetzt und im Massenspektrometer zum Vergleich der Massen  $\text{CH}_3^{35}\text{Cl}$  und  $\text{CH}_3^{37}\text{Cl}$  analysiert. Die H/D-Isotopenverschiebung im System HCl/DCl konnte aus der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit von  $\text{H}_2$  bzw.  $\text{D}_2$  gemessen werden. Dazu liessen wir HCl/DCl an rotglühendem Reineisen zu  $\text{H}_2/\text{D}_2 + \text{FeCl}_2$  reagieren.

3. *Gase*: Deuterium wurde durch Elektrolyse von schwerem Wasser gewonnen und zur Hochanreicherung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs rektifiziert. DCl wurde aus der Reaktion  $2 \text{AgCl} + \text{D}_2 \rightarrow 2 \text{DCl} + \text{Ag}$  dargestellt. Der Deuteriumgehalt betrug 99,0 At.-%. In den Versuchen mit den folgenden Gassystemen  $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$ ,  $\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$  und  $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$  wurde Chlor der natürlichen Zusammensetzung verwendet. Beim System  $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}$  betrug der  $^{35}\text{Cl}$ -Isotopengehalt 99,4 At.-%.

**Diskussion.** – In Tabelle 1 sind die gemessenen maximalen Trennfaktoren zusammengestellt.

Tabelle 1. *Die maximalen Trennfaktoren der verschiedenen Chlorwasserstoffsysteme*

System	$\ln Q_{\max} (^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$	$\ln Q_{\max} (\text{H}/\text{D})$
$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$	0,901	
$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}$		-0,337
$\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$	1,073	
$\left. \begin{array}{l} \text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl} \\ \text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl} \end{array} \right\}$	0,986	-0,287

Es überrascht, dass  $\ln Q_{\max}$  für  $\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$  um 18% höher liegt als für  $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$ , obwohl die relative Massendifferenz um 2,7% kleiner ist. Der  $\ln Q_{\max} (^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$  für das quaternäre Gemisch liegt entsprechend dem H/D-Verhältnis zwischen den beiden Werten von DCl und HCl. Von besonderem Interesse sind die gemessenen Trennfaktoren  $\ln Q_{\max} (\text{H}/\text{D})$  für ( $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}$ ) und das quaternäre Gemisch. Ganz unerwartet reichert sich die Molekel mit dem grösseren Trägheitsmoment an der heissen Seite des Trennrohres an, und verhält sich in der Thermodiffusion so, als ob sie leichter wäre, obwohl sie um eine Masseneinheit schwerer ist.

Die Rotationskonstante für DCl beträgt  $5,35 \text{ cm}^{-1}$  und für HCl  $10,44 \text{ cm}^{-1}$ . Dementsprechend ist das Trägheitsmoment von DCl 1,95mal grösser als das von HCl. Diese Tatsache führt zu einer wesentlich andern Verteilung der Rotationsniveaus und sollte in der Theorie berücksichtigt werden. Der Ersatz von  $^{35}\text{Cl}$  durch  $^{37}\text{Cl}$  bewirkt eine Änderung im Trägheitsmoment von nur wenigen Promillen und dürfte daher keinen wesentlichen Einfluss auf die unterschiedlichen Trennfaktoren ausüben. Die Schwingungsfrequenz für HCl beträgt  $2989 \text{ cm}^{-1}$  und für DCl  $2090 \text{ cm}^{-1}$ . Die Änderung der Schwingungsenergie beim Ersatz von H durch D kann aber deshalb

Tabelle 2. *Thermoeffusionsfaktoren  $\alpha$  der verschiedenen Chlorwasserstoffsysteme nach Gleichung (4).  $\bar{T} = 409 \text{ }^\circ\text{K}$*

System	$(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$	(H/D)
$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$	0,00221	
$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}$		-0,000826
$\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$	0,00263	
$\left. \begin{array}{l} \text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl} \\ \text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl} \end{array} \right\}$	0,00242	-0,000703

keinen wesentlichen Beitrag liefern, weil bei 409 °K nur 0,01% HCl- und 0,25% DCl-Molekeln sich im ersten angeregten Zustand befinden.

In Tabelle 2 sind die Thermodiffusionsfaktoren der verschiedenen Chlorwasserstoffsysteme zusammengestellt, welche sich aus der Gleichung (4) und den maximalen Trennfaktoren berechnen lassen.

*Ermittlung von  $C_m$  und  $C_\theta$ .* Nach Gleichung (1) sollte  $\alpha$  für  $D^{35}\text{Cl}/D^{37}\text{Cl}$  und  $H^{35}\text{Cl}/H^{37}\text{Cl}$  praktisch gleich sein, weil der Unterschied der Trägheitsmomente in den beiden Systemen sehr gering ist. Die Experimente zeigen, dass dies nicht zutrifft und somit auch Gleichung (1) die Verhältnisse nicht vollständig beschreibt. Vermutlich besteht neben dem Einfluss der Differenz der Trägheitsmomente noch ein Einfluss ihrer absoluten Beträge. Wir versuchen diesen Einfluss in  $C_m$  einzubeziehen, indem wir für  $H^{35}\text{Cl}/H^{37}\text{Cl}$  und  $D^{35}\text{Cl}/D^{37}\text{Cl}$   $C_m$  gleich  $C_m^1$  bzw.  $C_m^2$  setzen. Der für das isotopenhaltige Gemisch  $H^{35}\text{Cl}/D^{35}\text{Cl}$  gültige Koeffizient  $C_m^{12}$  wird zu

$$C_m^{12} = \gamma_1 C_m^1 + \gamma_2 C_m^2$$

angesetzt, wo  $\gamma_1$  der Molenbruch von  $H^{35}\text{Cl}$  und  $\gamma_2$  der Molenbruch von  $D^{35}\text{Cl}$  bedeutet. Damit werden

$$\alpha(H^{35}\text{Cl}/H^{37}\text{Cl}) = C_m^1 \cdot \frac{2}{74},$$

$$\alpha(H^{35}\text{Cl}/D^{35}\text{Cl}) = C_m^{12} \cdot \frac{1}{73} + C_\theta \cdot \frac{2,51}{7,81},$$

$$\alpha(D^{35}\text{Cl}/D^{37}\text{Cl}) = C_m^2 \cdot \frac{2}{76}.$$

Die erste und die dritte Gleichung erlauben  $C_m^1$  und  $C_m^2$  zu berechnen, während man aus der zweiten Gleichung und der Beziehung (7)  $C_\theta$  erhält. Es ergeben sich mit  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,5$ :

$$C_m^1 = 0,0818; \quad C_m^2 = 0,100; \quad C_m^{12} = 0,0909; \quad C_\theta = -0,00645.$$

Für das quaternäre Gemisch ( $q$ ) mit 45 At-% H-Gehalt folgt dann

$$C_m^{12}(q) = 0,0918.$$

Unter der Voraussetzung, dass am heissen Draht ein eventuell eintretender Isotopenaustausch keine einseitige Verschiebung des Isotopengleichgewichts bewirkt,

Tabelle 3. *Experimentelle und berechnete Thermodiffusionsfaktoren*

System	experimentell		nach Gleichung (2)		nach Gleichung (1)	
	$\alpha(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$	$\alpha(\text{H}/\text{D})$	$\alpha(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$	$\alpha(\text{H}/\text{D})$	$\alpha(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl})$	$\alpha(\text{H}/\text{D})$
$H^{35}\text{Cl}/H^{37}\text{Cl}$	0,00221		0,00221 <sup>a)</sup>		0,00221 <sup>a)</sup>	
$H^{35}\text{Cl}/D^{35}\text{Cl}$		-0,000826		0,00124		-0,000826 <sup>a)</sup>
$D^{35}\text{Cl}/D^{37}\text{Cl}$	0,00263		0,00263 <sup>a)</sup>		0,00263 <sup>a)</sup>	
$H^{35}\text{Cl}/H^{37}\text{Cl}$ } $D^{35}\text{Cl}/D^{37}\text{Cl}$ }	0,00242	-0,000703	0,00245	0,00123	0,00245	-0,000846

<sup>a)</sup> = angepasste Werte

können wir mit  $C_m^{12}(q)$  und  $C_\theta$  die zu erwartenden Thermodiffusionsfaktoren für das quaternäre Gemisch abschätzen:

$$\alpha(^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}) = C_m^{12}(q) \frac{2}{75} = 0,00245,$$

$$\alpha(\text{H}/\text{D}) = C_m^{12}(q) \frac{1}{75} + C_\theta \frac{2,51}{7,81} = -0,00846.$$

Aus Tabelle 3 sieht man, dass die so nach Formel (1) abgeschätzten Thermodiffusionsfaktoren für das quaternäre Gemisch gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen.

Tabelle 4 stellt alle bis heute aus dem Experiment erhaltenen  $C_m$ - und  $C_\theta$ -Werte zusammen.

Tabelle 4. *Experimentell bestimmte  $C_m$ - und  $C_\theta$ -Werte*

Molekel	System	$C_m$	$C_\theta$	Literatur
$\text{H}_2$	$\text{D}_2/\text{HT}$	0,25	0,20	[4]
$\text{CO}_2$	$^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}/\text{O}^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}$	$C_m$	$-0,75 C_m$	[6]
$\text{CO}$	$^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{14}\text{C}^{16}\text{O}$	$C_m$	$0,35 C_m$	[5]
$\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_3\text{D}$	0,25	$-0,018$	[1]
$\text{HCl}$	$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}$	0,0818	$-0,00645$	} diese } Arbeit
$\text{DCI}$	$\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}$	0,100	$-0,00645$	

*Vergleiche der  $C_m$ - und  $C_\theta$ -Werte mit der Theorie.* Nach einer Theorie von KIHARA [10], in welcher der Einfluss der unterschiedlichen Trägheitsmomente unberücksichtigt bleibt, folgt in erster Näherung

$$C_m = \frac{59}{56} \frac{6 C^* - 5}{A^*}. \quad (8)$$

$(6 C^*) - 5$  und  $A^*$  sind Funktionen der reduzierten Temperatur  $T^* = \bar{T}/(\epsilon/k)$  und für die verschiedenen Molekelmodelle tabelliert [10]. Aus Gleichung (8) folgt unter Annahme eines LENNARD-JONES-Potentials mit dem Abstossungsexponenten 12 und dem Anziehungsexponenten 6 für  $\text{HCl}$   $C_m = 0,0576$ . Dabei hängt  $C_m$  nur von  $\epsilon$  (Tiefe der Potentialmulde) ab und lässt die unterschiedlichen Molekelkonstanten der isotonhaltigen Verbindungen  $\text{HCl}$  unberücksichtigt. Der theoretische Wert weicht vom experimentellen um den Faktor 1,42 ab.

Bis heute existiert keine Theorie, welche gestattet,  $C_\theta$  exakt zu berechnen. TRÜBENBACHER [11] hat einen Versuch zur Berechnung des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  eines starren Kugelmodells unternommen für den Fall, dass die Molekeln gleiche Masse und gleichen Durchmesser, aber verschiedene Massenverteilung besitzen. Der Ausdruck für den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  hängt von der Konzentration und vom Trägheitsmoment ab.

$$\alpha = -\frac{10(3-\bar{x})}{N} \{ \gamma_1 [P_1(\bar{x}) - P_2(\bar{x}) - Q(x_1)] + \gamma_2 [P_2(\bar{x}) + Q(x_2) - P_1(\bar{x})] \}. \quad (9)$$

$$N = P_1(\bar{x}) [\gamma_1^2 Q(x_1) + \gamma_2^2 Q(x_2)] + \gamma_1 \gamma_2 [P_1^2(\bar{x}) + Q(x_1) Q(x_2) - P_2^2(\bar{x})].$$

Dabei bedeuten:

$$x_1 = \frac{1-K_1}{1+K_1} \quad x_2 = \frac{1-K_2}{1+K_2} \quad \bar{x} = \frac{K_1+K_2-K_1K_2}{K_1+K_2+K_1K_2}$$

$$K_i = \frac{4 \cdot \theta_i}{m \cdot d^2} \quad \Theta_i = \left( \frac{M_1 \cdot M_2}{M_1 + M_2} \right)_i \sigma^2 \quad K_i = \left( \frac{4 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right)_i \frac{\sigma^2}{d^2}$$

$M_1; M_2$  = Atommassen.

Die Ausdrücke  $Q(x)$  und  $P(x)$  sind die Polynome

$$P_1(x) = -8x^3 - 22x^2 - 19x + 167,$$

$$P_2(x) = -8x^3 + 30x^2 - 51x + 83,$$

$$Q(x) = -52x^2 + 32x + 84 = P_1 - P_2.$$

Die Gleichung (9) vereinfacht sich, wenn eine Komponente in kleiner Konzentration vorkommt ( $\gamma = 0$ ). Diese vereinfachte Gleichung wurde auf die beiden Systeme  $D_2/HT$  und  $^{13}CH_4/^{12}CH_3D$  angewandt. Für das erste System liefert sie einen um den Faktor 10 zu kleinen Wert, während beim zweiten der Absolutbetrag um den Faktor 2 zu klein ist, jedoch das falsche Vorzeichen aufweist.

Für das System  $H^{35}Cl/D^{35}Cl$  berechnet sich der Thermodiffusionsfaktor nach Gleichung (9) für  $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,5$  zu  $\alpha = -0,00169$ , wenn folgende Molekelkonstanten verwendet werden:

Kernabstand	$\sigma = 1,275$
Molekeldurchmesser	$d = 4,05 \text{ \AA}$ bei $409^\circ \text{K}$ für HCl
Masse $H^{35}Cl$	$m = 35,9868$
Masse $D^{35}Cl$	$m = 36,9934$

Der Vergleich des experimentellen Thermodiffusionsfaktors  $\alpha = -0,000826$  mit dem theoretischen Wert liefert ein falsches Bild, da die Gleichung (9) für  $\Delta m = 0$  entwickelt wurde, das genannte System jedoch eine Massendifferenz von  $\Delta m = 1$  aufweist. Wir müssen deshalb den theoretischen Wert mit dem durch den Trägheitsmomentunterschied bedingten Teil des Thermodiffusionsfaktors vergleichen.

$$\alpha_{\text{exp.}} - C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} = C_\theta \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2} = -0,00207.$$

Daraus folgt:

$$C_{\theta(\text{theoret.})} = -0,00526; \quad C_{\theta(\text{exp.})} = -0,00645.$$

Die Abweichung zwischen Theorie und Experiment beträgt nur 23%.

Die Arbeit wurde durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS (Projekt Nr. 3368) unterstützt. Für die wertvolle Mithilfe bei der Auswertung der Arbeit und der Durchsicht des Manuskriptes danke ich den Herren Professoren Dr. H. LABHART und Dr. L. WALDMANN bestens.

#### SUMMARY

The analysis of measurements of the thermal diffusion factor  $\alpha$  in the systems  $H^{35}Cl/H^{37}Cl$ ,  $D^{35}Cl/D^{37}Cl$  and  $H^{35}Cl/D^{35}Cl$  shows that  $\alpha$  may be approximated by the expression

$$\alpha = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + C_\theta \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1 + \theta_2},$$

where  $C_m$  still depends on the moment of inertia. The values of  $C_m$  and  $C_\theta$  are:

$$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}: C_m = 0.0818$$

$$\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{37}\text{Cl}: C_m = 0.100$$

$$\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}: C_m = 0,0909; \quad C_\theta = -0.00645.$$

KIHARA's theory yields a value for  $C_m$  too small by a factor 1,42.  $C_\theta$  calculated from TRÜBENBACHER's theory differs from the experimental value by 23% only.

Physikalisch-chemisches Institut  
der Universität Zürich

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. QUINTANILLA, Dissertation, Zaragoza 1964, ausgeführt im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich.
- [2] P. ZONDLER, Dissertation Universität Zürich 1966.
- [3] K. CLUSIUS & P. FLUBACHER, *Helv.* 41, 2323 (1958); K. CLUSIUS, *Helv.* 44, 1349 (1961).
- [4] J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM & L. WALDMANN, *Z. Naturforsch.* 16a, 133 (1961).
- [5] A. DE VRIES, A. HARING & W. SLOTS, *Proc. International Symposium on Isotope Separation*, Amsterdam 1958, p. 478; *Physica* 22, 247 (1956); A. DE VRIES & A. HARING, *Z. Naturforsch.* 19a, 225 (1964).
- [6] E. W. BECKER & W. BEYRICH, *J. physic. Chemistry* 56, 911 (1952).
- [7] W. H. FURRY, R. C. JONES & L. ONSAGER, *Rev. mod. Physics* 55, 1083 (1939).
- [8] L. STIER, *Physic. Rev.* 62, 548 (1942); T. I. WATSON, W. W. MORAN, *ibid.* 109, 1184 (1958); A. K. MANN, *ibid.* 73, 412 (1948).
- [9] W. H. FURRY & R. C. JONES, *Rev. mod. Physics* 18, 151 (1946).
- [10] J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTIS & R. B. BIRD, 'Molecular Theory of Gases and Liquids', John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.
- [11] E. TRÜBENBACHER, *Z. Naturforsch.* 17a, 539 (1962).

## 49. Über Pterinchemie

18. Mitteilung [1]

### Monohydro- und Trihydropterin-Radikale

von A. Ehrenberg, P. Hemmerich, F. Müller, T. Okada und M. Viscontini

(24. XII. 66)

In der 17. Mitteilung dieser Reihe [1] haben VISCONTINI *et al.* die Synthese des Tetrahydropterins I durch  $\text{NaBH}_4$ -Reduktion des entsprechenden 5,6-Dihydropterins II beschrieben, dessen Luftempfindlichkeit durch Einführung einer Methylgruppe am N(5) stark vermindert ist. Es war daher möglich, an diesem Modell den Verlauf der Tetrahydropterin-Autoxydation zu verfolgen und ein stabiles Zwischenprodukt mit der Zusammensetzung eines um ein O-Atom reicheren N(5)-Methyl-6,7-diphenyl-5,6,7,8-tetrahydropterins zu isolieren. Die Autoren schlossen daraus weiter, dass als erstes Zwischenprodukt bei der Elektronenentnahme aus Tetrahydropterin ein relativ stabiles Radikal denkbar sei. Wir berichten in dieser Mitteilung über stabile Radikal-Kationen der Struktur III bzw. IV, welche bei der Oxyda-