

$T^\circ \text{ abs}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$C_{e_2}$	$C_v - C_{e_2}$
300	6,26 <sub>4</sub>	0,14 <sub>6</sub>	6,11 <sub>8</sub>	0,40 <sub>6</sub>	5,71 <sub>2</sub>
400	6,39 <sub>2</sub>	0,20 <sub>2</sub>	6,19 <sub>0</sub>	0,45 <sub>6</sub>	5,73 <sub>4</sub>
500	6,52 <sub>2</sub>	0,26 <sub>4</sub>	6,25 <sub>8</sub>	0,49 <sub>6</sub>	5,76 <sub>2</sub>
600	6,65 <sub>3</sub>	0,32 <sub>9</sub>	6,32 <sub>4</sub>	0,52 <sub>6</sub>	5,79 <sub>3</sub>
700	6,78 <sub>4</sub>	0,39 <sub>9</sub>	6,38 <sub>5</sub>	0,54 <sub>8</sub>	5,83 <sub>7</sub>
800	6,90 <sub>8</sub>	0,47 <sub>0</sub>	6,43 <sub>8</sub>	0,56 <sub>6</sub>	5,87 <sub>0</sub>
900	7,04 <sub>8</sub>	0,54 <sub>8</sub>	6,50 <sub>0</sub>	0,57 <sub>9</sub>	5,92 <sub>1</sub>
1000	7,18 <sub>1</sub>	0,64 <sub>0</sub>	6,54 <sub>1</sub>	0,58 <sub>9</sub>	5,95 <sub>2</sub>

Tab. 3. Aufteilung der Atomwärme des Palladiums zwischen 300° und 1000° abs.

Korrektur — dann nur durch Extrapolation erweitert werden kann und dadurch zunehmend überschritten wird. Ein größeres Gewicht können die vorgebrachten Überlegungen auf diesem Wege jedenfalls nicht erhalten.

4. Weiter geht aus unserer Untersuchung hervor, daß das Born-Brodysche Glied keine merkbare Rolle unterhalb 1000° abs beim Palladium spielt, so daß seine Vernachlässigung nachträglich gerechtfertigt erscheint.

5. Zusammenfassend stellen wir fest, daß sich die Elektronenwärme des Palladiums in der be-

schriebenen halbempirischen Weise mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit seines Paramagnetismus in dem weiten Bereich von Heliumtemperaturen bis 1000° abs *quantitativ* darstellen läßt. Dieses günstige Ergebnis hängt damit zusammen, daß die Elektronenwärme dieses Metalls besonders groß ist und viel stärker ins Gewicht fällt als die Korrektur  $C_p - C_v$ ; erst bei 950° abs werden beide Werte gleich. Dadurch wird die Abspaltung des richtigen Betrages für die Elektronenwärme außerordentlich erleichtert. Eine Ausdehnung dieser Betrachtungen auf andere Metalle auf analogem Wege muß späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

6. Den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit führten wir im Jahre 1944 durch. Die geplante Ausdehnung der Messungen auf Rhodium wurde durch die Zerstörung der gesamten Apparatur bei einem Luftangriff am 13. Juli 1944 vereitelt; gerade dieses Metall ist interessant, da sein Paramagnetismus mit steigender Temperatur zunehmen soll.

Den HHrn. A. Sommerfeld und R. Gans sind wir für klärende Aussprachen und verschiedene Hinweise dankbar.

## Zur Isotopentrennung in aufsteigenden H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Flammen

Von KLAUS CLUSIUS und GEBHARD FABER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 2a, 97—99 [1947]; eingegangen am 9. Oktober 1946)

Eine verbesserte Anordnung zur Untersuchung der Entmischungserscheinungen in aufsteigenden H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Flammen wird angegeben. Mit ihr werden die Trennfaktoren  $F_g$  im unverbrannten Gasrest in Abhängigkeit vom primären Wasserstoffgehalt untersucht. Bei 9% Wasserstoff wird ein Grenzwert von  $F_g = 2,2_2$  erreicht, während in guter Übereinstimmung damit die theoretische Abschätzung  $F_g = 2,1_6$  verlangt.

### 1.

In einer früheren Arbeit haben wir einen Verbrennungseffekt weitgehend aufgeklärt, der bei Wasserstoff-Sauerstoffmischungen in der Nähe der unteren Zündgrenze auftritt<sup>1</sup>. Er besteht darin, daß eine vertikale Gassäule vom unteren Ende her schon bei etwa 4% H<sub>2</sub> gezündet werden

<sup>1</sup> K. Clusius, W. Kölsch u. L. Waldmann, Z. physik. Chem. (A) 189, 131 [1941]; daselbst weitere Literatur.

kann, wobei die Flamme dann nach oben fortgeschreitet, daß aber mindestens 9% H<sub>2</sub> bei einer Zündung am oberen Ende zugegen sein müssen, damit eine abwärts laufende Flamme zustande kommt. Die Erscheinung rührt von der guten Beweglichkeit der leichten Wasserstoffmoleküle her, die in die Flammenfront so rasch eindiffundieren, daß die Verbrennung im aufsteigenden heißen Gas unterhalten wird, auch wenn die Bedingungen für eine allseitige Flammenausbreitung noch nicht er-



reicht sind. Wir konnten zeigen, daß die Zündgrenzen für leichten und schweren Wasserstoff verschieden sind, und daß der beobachtete Unterschied tatsächlich dem verschiedenen Diffusionsvermögen der beiden Isotope quantitativ entspricht. Weiter wurde die Tatsache, daß ein Teil des Wasserstoffs in der aufsteigenden Flamme unverbrannt bleibt, dazu ausgenutzt, den Diffusionsvorgang durch Entmischungseffekte in  $\text{H}_2\text{-D}_2\text{-O}_2$ -Gemischen unmittelbar nachzuweisen. Bei dieser Gelegenheit zeigten wir auch, daß die Flamme keineswegs den gesamten zur Verfügung stehenden Raum homogen erfüllen kann, sondern ihn in Form eines räumlichen, langgezogenen Netzes durchstreichen muß, wobei die Dicke der Flammenfäden und die Weite der Maschen von den Mischungsverhältnissen abhängen.

Der Entmischungseffekt konnte an der Zusammensetzung entweder des Verbrennungswassers oder des restlichen Wasserstoffs nachgewiesen und, wie es in der Isotopenchemie üblich ist, durch einen Trennfaktor, z. B.

$$F_g = \frac{(n_{\text{D}}/n_{\text{H}}) \text{ nach der Verbrennung}}{(n_{0\text{D}}/n_{0\text{H}}) \text{ vor der Verbrennung}}$$

quantitativ charakterisiert werden. Bei der damals benutzten Anordnung entsprachen die Trennfaktoren für das gebildete Wasser völlig unseren Erwartungen. Aber die  $F_g$ -Werte für den unverbrannten Wasserstoff waren teilweise durch einen systematischen Fehler entstellt. Sie durchliefen ein Maximum, dessen Ursache schließlich in einer apparativen Unvollkommenheit erkannt wurde. Die Lage der Zündstelle und die Einführungsrohre für die Gase waren nämlich so beschaffen, daß ein unverbrannter Frischgasrest von 1 bis 2% verbleiben mußte, der bei höheren Verbrennungsquoten die Entmischung merklich kleiner erscheinen ließ, als sie tatsächlich war. Für diesen Umstand mußte eine empirische Korrektur angebracht werden.

Bei der Wichtigkeit des ganzen Fragenkomplexes haben wir die Versuche mit einer verbesserten Anordnung wiederholt, die jenen Schönheitsfehler vermeidet und den Ergebnissen eine Überzeugungskraft verleiht, die auch dem kritischen Beurteiler genügen muß. Gleichzeitig wird damit die Berechtigung der damals eingeführten Korrektur dargetan, wodurch unsere früher gezogenen Schlüsse eine weitere Stütze erhalten.

## 2.

Die neue Anordnung ist auf Abb. 1 angegeben. Das Verbrennungsrohr  $R$  aus Messing hat andere Dimensionen als das früher verwendete:

	früheres Rohr	neues Rohr
Länge . . . . .	100 ccm	221 ccm
Innerer Durchmesser . . .	10,0 cm	6,8 cm
Inhalt . . . . .	8210 ccm	8150 ccm
Innere Oberfläche . . . .	3400 qcm	4833 qcm
Verhältnis (Oberfläche/Inhalt)	0,41 $\text{cm}^{-1}$	0,59 $\text{cm}^{-1}$

Die geringere Rohrweite der neuen Anordnung ist doch noch so groß, daß die Zündgrenze durch die Wand unbeeinflusst bleibt. Das vergrößerte

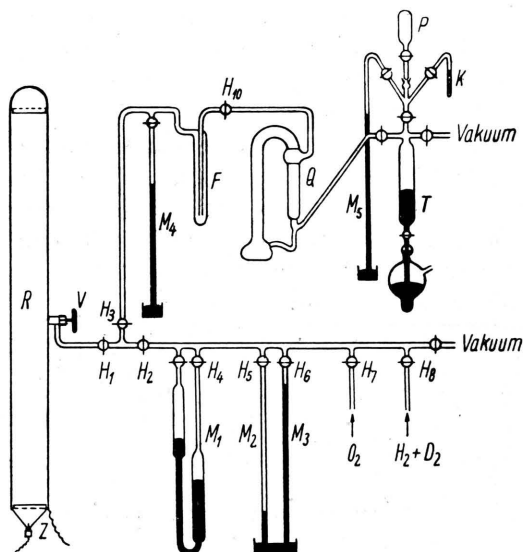


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Isotopentrennung in aufsteigenden  $\text{H}_2\text{-D}_2\text{-O}_2$ -Flammen.

ßerte Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt wirkt sich günstig auf die Restgasmenge bei höheren Wasserstoffkonzentrationen aus, die dadurch vermehrt wird. Unten ist das Rohr durch einen Kegel abgeschlossen, dessen Winkel an der Spitze  $90^\circ$  beträgt; an der Spitze erfolgt auch die Zündung. Dazu dient die Funkenstrecke einer 14 mm Bosch-Kerze W 145 T 1, deren ringförmiger Hohlraum mit Isoliermasse ausgefüllt ist. An die oben abschließende Halbkugel sind die Lötstellen einer Thermosäule isoliert angekittet, um den erfolgten Flammendurchgang an der eintretenden Erwärmung zu kontrollieren. Das eigens konstruierte Ventil  $V$  hat geöffnet einen großen Querschnitt ( $\sim 1 \text{ cm}^2$ ), um das Verbrennungsrohr rasch auszupumpen; geschlossen bildet es auf der Innen-

seite einen glatten Teil der Rohrwand. Das Volumen unter der Funkenstrecke der Zündkerze ist kleiner als 0,1 ccm, d. h. als 10<sup>-3</sup>% des Gesamtvolumens, und wird durch die Aureole des Hochspannungslichtbogens vom Zündvorgang noch mit erfaßt. Dank allen diesen Maßnahmen ist ein schädlicher, für die Flamme unerreichbarer Raum ganz vermieden.

## 3.

Zur Analyse werden die Restgase bis auf den Wasserstoff in der Ausfrierfalle *F*, die mit flüssigem Wasserstoff gekühlt wird, beseitigt. Das verbleibende H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Gemisch wird durch die Dampfstrahlpumpe *Q* in die Pipette *P* bzw. in die Töpler-Pumpe *T* gedrückt. Ist die Wasserstoffmenge sehr gering, so wird das 1 ccm fassende Kohlerohr *K* mit flüssigem Wasserstoff

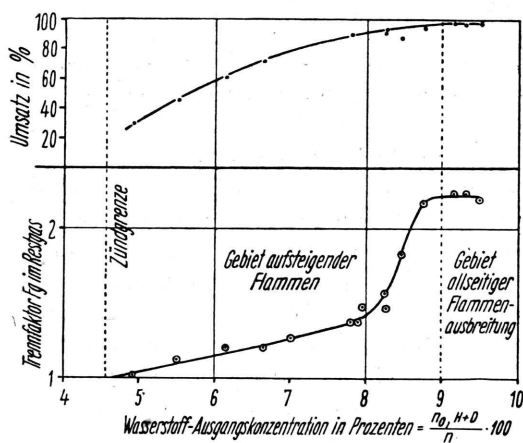


Abb. 2. Unten: Trennfaktoren im Restwasserstoff nach dem Flammendurchgang durch H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Mischungen. Oben: Prozentualer Umsatz der anfänglichen Wasserstoffmenge.

geköhlt, worauf das Rohr *R* in 15–20 Min. auf Entlade-freiheit entleert ist. Das aus *K* bei Zimmertemperatur desorbierte Gas wird dann bis auf winzige Reste mit wenigen Kolbenhüben nach *P* gefördert. Durch Blindversuche überzeugten wir uns, daß auch für Deuterium die Desorption vollständig ist. Eine etwaige Gleichgewichtseinstellung zwischen den Molekülsorten H<sub>2</sub>, HD und D<sub>2</sub> an der Kohle ist bedeutungslos, da die Analyse wieder mit der Gaswaage durchgeführt wurde.

Eine Prüfung der Zusammensetzung des Verbrennungswassers konnte unterbleiben; diese Frage war durch die vorangehende Arbeit bereits einwandfrei geklärt.

## 4.

Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt und auf Abb. 2 graphisch dargestellt. Die Lage

% Wasserstoff im Ausgangsgemisch	Nach der Verpuffung Wasserstoff im Rest-Molgewicht	im Rest-gas % D	Trennfaktor $F_g$	Umsatz vom Wasserstoff in %
4,91	3,036	50,6 <sub>3</sub>	1,019	29,8
5,50	3,080	52,8 <sub>3</sub>	1,122	45,6
6,14	3,114	54,5 <sub>3</sub>	1,201	61,3
6,68	3,121	54,9 <sub>2</sub>	1,208	72,2
7,02	3,146	56,1 <sub>6</sub>	1,271	—
7,80	3,186	58,1 <sub>5</sub>	1,378	89,5
7,88	3,186	58,1 <sub>5</sub>	1,378	—
7,96	3,220	59,8 <sub>4</sub>	1,478	—
8,24	3,224	61,0 <sub>3</sub>	1,566	91,4
8,26	3,217	59,6 <sub>3</sub>	1,469	92,2
8,46	3,316	64,6 <sub>1</sub>	1,826	87,6
8,77	3,406	68,5 <sub>3</sub>	2,167	94,5
9,15	3,409	69,2 <sub>3</sub>	2,232	97,8
9,31	3,409	69,2 <sub>3</sub>	2,232	97,0
9,49	3,407	68,8 <sub>4</sub>	2,191	98,0

Tab. 1. Verbrennung eines H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Gemisches in Sauerstoff (anfängliche Wasserstoffzusammensetzung bei allen Versuchen 50,21% D<sub>2</sub>, 49,79% H<sub>2</sub>; Gesamtdruck im Rohr 600 mm Hg).

der Zündgrenze haben wir nicht gesondert ermittelt, sondern den früheren Wert von 4,55% für das 50% H<sub>2</sub> — 50% D<sub>2</sub> enthaltende Gemisch angenommen. Selbst bei 4,91% Wasserstoff war nur durch wiederholtes, längeres Zünden die Bildung einer fortschreitenden Flamme zu erzwingen.

Wir entnehmen der Abbildung zwei Ergebnisse. Einmal ist das früher beobachtete Maximum der  $F_g$ -Werte verschwunden; dieses war also tatsächlich dem störenden Einfluß unverbrannter Frischgasanteile auf die Resultate der Analyse zuzuschreiben. Zum anderen zeigt sich, daß der Trennfaktor wirklich einem Grenzwert zustrebt, wie es die in der zitierten Arbeit entwickelte Theorie verlangt. Aus der Abbildung lesen wir einen Betrag von  $F_g = 2,2_2$  für hohe Wasserstoffkonzentrationen ab, während die früher mitgeteilte Theorie in Übereinstimmung damit  $F_g \approx e^{\sqrt{8/3,67}} = 2,16$  fordert. Dieser Trennfaktor liegt bereits im Gebiet allseitiger Flammenausbreitung und bezieht sich nicht mehr auf die Verbrennung im Gasraum, sondern auf die Diffusionsvorgänge in unmittelbarer Nähe der Wand. Seine Bestimmung ist bei den winzigen Gasmengen, die hier übrigbleiben, nur durch das oben beschriebene Verfahren der vollständigen Aufarbeitung der Verbrennungsgase auf Wasserstoff möglich gewesen.

Hr. Dr. G. Dickel führte die Gasanalysen aus und Hr. Feinmechanikermeister E. Holz konstruierte das Spezialventil, wofür wir auch hier danken. Die Arbeit wurde im Winter 1943/44 angefertigt.