

mischen Gleichgewicht befindlichen Gitterfehler in einem unverformten Kristalliten, insbesondere also die früher als Verzweigungsstruktur und als Mosaikstruktur klassifizierten Fehlstrukturen sowie die durch Abschrecken eingefrorene, nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindliche atomare Fehlordnung.

Wie der Überblick in Abschn. I gezeigt hat, verfügen wir noch über keine zuverlässige und instruktive Methode zum Studium der Grundstruktur der Metalle. Die vorliegende Arbeit hat einige Gesichtspunkte hierzu geliefert. Man kann z. B. schließen, daß die mittlere Maschenweite um Größenordnungen kleiner sein muß als die größten Maschenlängen. Dies bedeutet, daß sehr oft eine Versetzungslinie nicht von einem Knoten zum nächsten führt, sondern verhältnismäßig weit (Größenordnung 10^{-3} cm) voneinander liegende Knoten miteinander verbindet.

Zahlenwerte über die Grundstruktur werden in dieser Arbeit auf drei voneinander unabhängige Weisen abgeleitet; in dem betrachteten Beispiel, das keineswegs unter diesem Gesichtspunkt ausgesucht worden ist, bekommt man gute zahlenmäßige Übereinstimmung. Dies braucht jedoch

nicht immer der Fall zu sein, da sich bezüglich kritischer Schubspannung und linearem Anfangsteil der Verfestigungskurve Kristallite mit verschiedener Grundstruktur verschieden verhalten können, was Unsicherheiten in die theoretische Interpretation von τ_0 und ϑ hereinbringt. Um so wertvoller ist die Methode des logarithmischen Kriechens, da die Bedingung $C = \alpha\vartheta = \text{const}$ eine Kontrollmöglichkeit gibt, und da das Verfahren auch zur Messung von Versetzungsdichten in schwach vorverformten Kristallen geeignet ist.

Gleichzeitige Untersuchungen mit der röntgenographischen Methode von Gay, Hirsch und Kelly¹² und mit der Methode der logarithmischen Kriechkurven erscheinen heute als das geeignetste und lohnendste Vorgehen zur systematischen Erforschung der Grundstruktur unter verschiedenen Bedingungen gewachsener reiner Metallkristalle.

Allen jenen Fachgenossen, die mir unveröffentlichte Ergebnisse zur Verfügung gestellt haben, danke ich an dieser Stelle nochmals; insbesondere gilt mein Dank den Herren Dr. H. Scholl und Dipl. Phys. J. Diehl, mit denen ich über die betreffenden Problemkreise wiederholt fruchtbare Diskussionen hatte.

Das Trennrohr XIII. Reindarstellung des schweren Kohlenstoffisotops ^{13}C ¹

VON KLAUS CLUSIUS und HANS HEINRICH BÜHLER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. 9a, 775—783 [1954]; eingegangen am 15. Juli 1954)

Es wird eine Trennrohranlage beschrieben, in der schweres Methan von 55 bis 70% ^{13}C -Anfangsgehalt in Fraktionen mit 3—6% $^{13}\text{CH}_4$ einerseits und 99—99,8% $^{13}\text{CH}_4$ andererseits aufgespalten wird. Eine wesentliche Verbesserung gegenüber der älteren Arbeitsweise besteht im Fortfall der die Trennrohrenheiten sonst verbindenden Konvektionskreise, die durch eine Gasschaukel ersetzt werden. Die reinste erhaltene Probe zeigt ein für den idealen Zustand korrigiertes Molgewicht von 17,034, während für $^{13}\text{CH}_4$ 17,036 zu erwarten ist. $^{13}\text{CH}_4$ und $^{12}\text{CH}_4$ haben trotz des Massenunterschiedes von einer Einheit nur einen Unterschied des Tripelpunktdrucks von 0,04 mm Hg, während $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, das mit $^{13}\text{CH}_4$ praktisch massengleich ist, einen um 3,15 mm Hg kleineren Tripelpunktsdruck besitzt. Die Trennung wird durch Aufnahmen der Ängström- und Swan-Banden für verschiedene ^{13}C -Gehalte belegt.

Im Frühjahr 1952 fragte bei uns Herr Prof. Herzberg-Ottawa an, ob wir an der Klärung spektroskopischer Probleme durch Herstellung von möglichst reinem schwerem Methan $^{13}\text{CH}_4$

mitarbeiten wollten. Wir übernahmen diese Aufgabe gern, zumal sie durch Lieferung von stark vorangereichertem ^{13}C in Form von $^{13}\text{CH}_3\text{J}$ wesentlich erleichtert zu werden versprach. Die Gelegen-

¹ Vorl. Mitt. Chimia 8, 95 [1954]. Das Trennrohr XII. Reindarstellung des leichten Argonisotops ^{36}A und

Anreicherung des Argonisotops ^{38}A auf 90% durch Hilfsgase. Helv. Chim. Acta 36, 969 [1953].



heit wurde zur Darstellung einer größeren $^{13}\text{CH}_4$ -Menge benutzt, indem noch in Harwell angereichertes $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ auf Methan verarbeitet wurde, dessen schwerer Kohlenstoff durch Rektifikation von Kohlenoxyd gewonnen war².

Wir erwähnten vor einiger Zeit an anderer Stelle³, daß für das Trennrohrverfahren Kohlenoxyd ein geeigneteres Arbeitsgas als Methan sein dürfte, wobei außerdem neben ^{13}C noch die schweren Sauerstoffisotope ^{18}O und ^{17}O anfallen, nach denen die Nachfrage dauernd steigt⁴. Doch gilt dieses Argument nur, wenn man gewöhnliches Methan benutzt. Ist man auf dieses angewiesen, so stört der an sich kleine Deuteriumgehalt doch erheblich, da neben 1,10% $^{13}\text{CH}_4$ immerhin noch 0,06% $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ vorhanden sind. Beide Molekelsorten haben die Massenzahl 17 und somit annähernd den gleichen Thermoeffusionsfaktor gegen $^{12}\text{CH}_4$. Infolgedessen kann der schwere Kohlenstoff nur etwa auf $\frac{1,10}{1,10 + 0,06} \cdot 100 = 95\%$ angereichert werden. Die Störung durch Deuterium fällt weg, wenn hochprozentiges ^{13}C zur Verfügung steht. Schon bei 50-proz. Material liegen neben 50% $^{13}\text{CH}_4$ und 0,03% $^{13}\text{CH}_3\text{D}$ nur noch 0,03% $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ vor, durch die das Endprodukt höchstens mit 0,06% ^{12}C verunreinigt wird. Tatsächlich lagen die uns zugänglichen ^{13}C -Konzentrationen noch erheblich über 50%, so daß der Deuteriumeinfluß des gewöhnlichen Wasserstoffs ganz zu vernachlässigen war und als Trenngas ohne weiteres Methan benutzt werden konnte.

Unsere Versuche zielten darauf ab, das Ausgangsgas möglichst quantitativ in Fraktionen hohen ^{13}C - und solche niedrigen ^{13}C -Gehalts aufzuspalten. Erstere eignen sich außer für die eingangs erwähnten spektroskopischen Versuche zur Messung physikalischer Konstanten von ^{13}C und ^{13}C -haltigen Verbindungen, während die niederprozentigen $^{13}\text{CH}_4$ -Fraktionen zur Bearbeitung chemischer Fragen gut verwendbar sind. Die verhältnismäßig geringen Mengen mittlerer ^{13}C -Konzentrationen pflegen schließlich den mit Präzisionsmessungen der Isotopenmassen beschäftigten Massenspektroskopikern willkommen zu sein.

² T. F. Johns u. H. London, A. E. R. E. Report 1951, Harwell.

³ K. Clusius u. G. Dickel, *Helv. Phys. Acta* **23**, 103 [1950].

⁴ Der Versuch mit Kohlenoxyd ist inzwischen von H. Sakata, K. Matsuda u. E. Takeda ausgeführt worden (*J. Phys. Soc. Japan* **8**, 313 [1953]), die auch eine Anreicherung der Sauerstoffisotope beobachteten.

Darstellung des Ausgangsgases

Wegen der Kostbarkeit des Materials wurde die Darstellung und Reinigung des Methans in einer bis ins kleinste durchkonstruierten Hochvakuumapparatur vorgenommen (s. Abb. 1). Diese gestattete auch die Gewinnung aller ^{13}C -haltigen Nebenprodukte, die im Laufe der Arbeit auftraten. So hatte man stets mit einer gewissen Methan cracking und einer anschließenden Synthese der Spaltstücke in der Trennanlage zu rechnen, in deren Folge sich höhere Kohlenwasserstoffe auf der schweren Seite ansammelten. Diese mußten sorgfältig entfernt werden, da sie sonst wegen des Vorliegens von ^{12}C -Verbindungen höheren Molgewichts als $^{13}\text{CH}_4$, z. B. des Äthans $^{12}\text{CH}_3^{13}\text{CH}_3$ u. dgl., das Endprodukt mit leichtem Kohlenstoff verunreinigten.

Methan hat in flüssigem Sauerstoff einen Dampfdruck von 85 mm Hg und in flüssigem Stickstoff immer noch einen solchen von 12 mm Hg. Es kann daher mit flüssiger Luft allein nicht verlustfrei in großen Apparaturen bewegt werden. Neben der gelegentlichen Verwendung von Adsorptionskohle bewährte sich dafür flüssiger Wasserstoff als äußerst zweckmäßiges Kühlmittel⁵.

1. $^{13}\text{CH}_3\text{J}$. Außer einer Ampulle Jodmethyl mit 0,94 g ^{13}C von 54,5% Reinheit waren noch zwei Ampullen mit je 0,51 g ^{13}C von 61,0% Reinheit vorhanden. Die Präparate mußten in Grignard-Verbindungen überführt und mit Wasser zu Methan umgesetzt werden. Zunächst hatte man sich zu vergewissern, ob das Jodmethyl für diese Operation genügend trocken war. Die Prüfung geschah in einfacher, schneller und zuverlässiger Weise durch Eintauchen der ungeöffneten Ampullen in eine Trockeneis-Methanolmischung, so daß der Inhalt etwa zur Hälfte gefror. Bei der Schmelztemperatur (-42°C) ist Wasser in Jodmethyl praktisch unlöslich, so daß eine an der Phasengrenzfläche auftretende Trübung untrüglich Feuchtigkeit anzeigt. Dieser einfache analytische Nachweis des Wassers läßt sich auf andere organische Halogenderivate ebenfalls anwenden und verdient allgemeine Beachtung. Nur das 54,5-proz. Material mußte nachgetrocknet werden, während das übrige Material einwandfrei war. Man destillierte es dazu in einer hahn- und schliffflosen Hochvakuumapparatur auf 2 g P_2O_5 , schüttelte es mit diesem kräftig durch und kondensierte es mit flüssiger Luft in eine andere Ampulle um. Es war darauf von tadelloser, farbloser Beschaffenheit, ohne daß ein nachweisbarer Substanzverlust eingetreten wäre.

2. $^{13}\text{CO}_2$. Weiteres schweres Methan wurde durch Hydrieren von Kohlendioxyd gewonnen. Eine Probe $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3$ enthielt 2 g ^{13}C mit 72,7%, eine andere 1 g ^{13}C mit 64,8% schwerem Kohlenstoff. Beide wurden vereinigt, so daß eine durchschnittliche Atomkonzentra-

Ein Trennrohr, in dem das Austauschgleichgewicht $^{13}\text{CO} + ^{12}\text{CO}_2 \rightleftharpoons ^{12}\text{CO} + ^{13}\text{CO}_2$ am heißen Draht zur Anreicherung benutzt wird, beschrieben T. J. Taylor u. R. B. Bernstein, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 2076 [1947]; *Journ. Chem. Phys.* **16**, 903 [1948].

⁵ Siehe K. Clusius, *Chimia* **7**, 80 [1953]; *Z. Naturforsch.* **8a**, 479 [1953].

tion von 70,1% ^{13}C vorlag. Dieses Bariumcarbonat (65,4 g) wurde in einer mit reinem Wasserstoffgas gefüllten, aus Glas verblasenen Spezialapparatur mit 20-proz. Perchlorsäure zersetzt und das gebildete $^{13}\text{CO}_2$ nach einer Trocknung bei -80° mit flüssiger Luft ausgefroren, worauf man es in einen 10 Liter fassenden Rundkolben verdampfte. Perchlorsäure verdient wegen ihrer viel kleineren Flüchtigkeit den Vorzug vor Salzsäure und wegen der guten Löslichkeit ihres Bariumsalzes den Vorzug vor Schwefel- oder Phosphorsäure. Man war so sicher, daß das gebildete Kohlendioxyd halogenfrei war, was im Interesse der Vermeidung von Kontaktgiften bei der nachfolgenden Hydrierung lag. Außerdem konnte das Ende der Reaktion an der eingetretenen Lösung des Carbonats scharf erkannt und das restliche, gelöste Gas durch Erhitzen ausgetrieben und mit Wasserstoff verdrängt werden. Insgesamt wurden so in quantitativer Ausbeute 7,41 l Gas von Normalbedingungen mit 70,1% $^{13}\text{CO}_2$ erhalten.

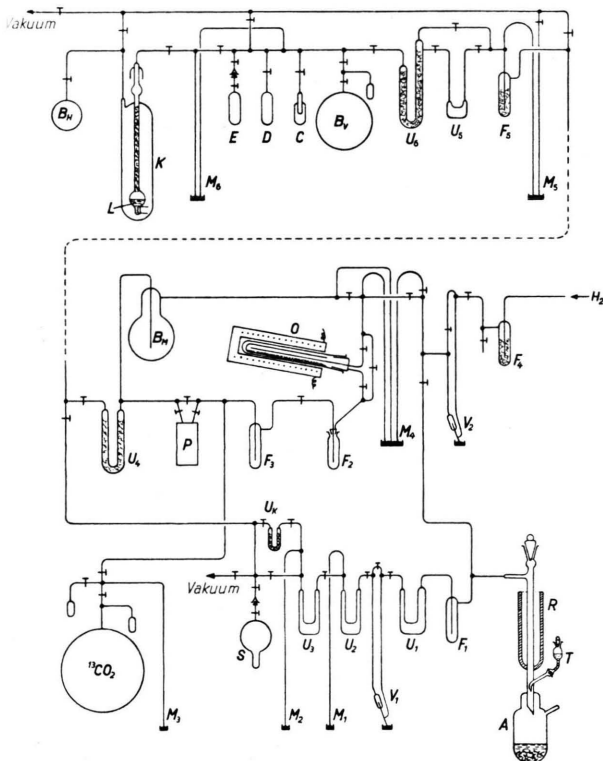


Abb. 1. Apparatur zur Darstellung und Reinigung von $^{13}\text{CH}_4$ aus $^{13}\text{CH}_3\text{MgJ}$ und H_2O sowie $^{13}\text{CO}_2$ und H_2 .

3. $^{13}\text{CH}_4$ aus $^{13}\text{CH}_3\text{J}$. Das trockene Jodmethyl wurde in dem rechten unteren Teil der in Abb. 1 skizzierten Apparatur verarbeitet. Der Zylinderkolben A enthielt die notwendige Menge Mg-Späne mit Äther bedeckt, die Anordnung war bis zum Hg-Ventil V_1 mit trockenem Wasserstoff gefüllt und der Rückflußkühler R mit einem Methanol-Trockeneisgemisch beschickt. Dadurch wurde jeder Verlust des kostbaren Jodmethyls

sicher vermieden. Der Kühler durfte bei -80° arbeiten, obwohl Jodmethyl schon bei -42° gefriert, da es auch bei viel tieferer Temperatur noch in Äther sehr gut löslich ist, wie Vorversuche zeigten. In der Falle F_1 (-80°) findet man nach dem Versuch sehr wenig, in U_1 (-130°) etwas mehr Äther. Die Jodmethyl-Ätherlösung befindet sich mit Äther überschichtet im Tropftrichter T und wird sehr langsam zugegeben, da erfahrungsgemäß um so mehr unerwünschte Nebenprodukte entstehen, je energischer die Grignardierung verläuft. Die entweichenden Gase wurden dabei in U_2 mit flüssigem Stickstoff auskondensiert. Überschüssiger Wasserstoff entwich durch ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Kohlerohr U_K , das alle flüchtigen ^{13}C -Verbindungen zurückhielt.

Nach der tropfenweise durchgeführten Zersetzung mit Wasser wurde das in U_2 gesammelte $^{13}\text{CH}_4$ durch Abpumpen durch das Kohlerohr weitgehend von Wasserstoff befreit. Es ist jedoch unmöglich, auf diese Weise den Wasserstoff vollständig zu beseitigen, da er im Methangitter eingelagert wird. Man tauchte darauf U_2 in flüssigen Sauerstoff und sublimierte das Rohgas in die in flüssigen Stickstoff tauchende Falle U_3 . Der dabei teilweise freiwerdende Wasserstoff wurde wie oben beseitigt. Die endgültige Reinigung erfolgte durch eine Rektifikation, die weiter unten beschrieben ist. Die ^{13}C -haltigen Rückstände aus dem Kohlerohr U_K und dem Rohr U_2 wurden mit flüssigem Wasserstoff im Ballon S gesammelt und gesondert aufbewahrt.

Auf diesem Wege verarbeitete man das $^{13}\text{CH}_3\text{J}$ in zwei Ansätzen, nämlich 0,133 Mole 54,5% ^{13}C enthaltendes und 0,129 Mole 61,0% ^{13}C enthaltendes Material. Die Ausbeuten an gereinigtem Methan betrugen 2,07 bzw. 2,88 Liter Gas, d. h. 91,7% bzw. 94,8% der Theorie.

4. Die Gewinnung von $^{13}\text{CH}_4$ aus $^{13}\text{CO}_2$ geschah durch Hydrierung in einer Anordnung, die im Mittelteil von Abb. 1 skizziert ist. Dabei befolgten wir Gesichtspunkte, die schon früher bei der Bereitung von $^{13}\text{CD}_4$ erörtert wurden⁶. Der Nickelkatalysator wurde durch langsames Erhitzen von analysenreinem Nickelnitrat in einem elektrischen Ofen auf 750°C erhalten, das Oxyd fein zerrieben und nochmals erhitzt. 4 g dieses Präparates kamen in den Glaseinsatz des Ofens O und wurden bei 300° mit Wasserstoff reduziert, der in F_4 mit flüssigem Wasserstoff vollkommen gereinigt und über das Hg-Ventil V_2 eingeführt wurde. Das hier und bei der eigentlichen Hydrierung anfallende Wasser wurde in F_2 bei 0° und in F_3 bei -80° ausgefroren. Nach der Reduktion wurden in dem 6 l-Mischkolben B_M etwa 350 mm $^{13}\text{CO}_2$ mit ebensoviel H_2 vorgelegt und durch den Ofen O umgepumpt. Dazu diente eine Bühnersche elektrische Membranpumpe P, die hochvakuumdicht in ein Messinggehäuse eingelötet war. Den Fortgang der Hydrierung erkannte man an der Druckabnahme im System, die durch Zufuhr von frischem H_2 dauernd ausgeglichen wurde. Da bei der gewählten Anordnung der H_2 -Partialdruck am Katalysator höher als in dem Restvolumen war, lief die

⁶ K. Clusius u. L. Popp, Z. Elektrochem. **43**, 664 [1937]; Z. phys. Chem. B **46**, 63 [1940].

Reaktion so flott, daß alles Kohlendioxyd in zwei Ansätzen in 20 Std. hydriert wurde.

Reinigung des Trenngases

Das Rohgas wurde in F_3 mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, das mit Glaswolle beschickte U-Rohr U_4 mit flüssigem Wasserstoff gekühlt und der größte Teil des überschüssigen Wasserstoffs durch U_4 weggepumpt. Dabei ging kein $^{13}\text{CH}_4$ verloren, doch enthielten die Kondensate noch $^{13}\text{CO}_2$, H_2O , H_2 , Spuren N_2 und wahrscheinlich auch Spuren höherer Kohlenwasserstoffe, die bei der Hydrierung durch eine Fischer-Synthese entstehen. Zur Vorreinigung wurde das Methan aus F_3 und U_4 sehr langsam durch F_5 (-80° , Beseitigung von H_2O) nach U_5 (-196° , fl. N_2) kondensiert und auftretender Wasserstoff durch U_6 (-253° , fl. H_2) weggepumpt. Das in U_5 und U_6 befindliche Gas war dann trocken und enthielt nur noch Spuren H_2 und N_2 neben höheren Hydrierungsprodukten. Es wurde nach D umkondensiert und in der Füllkörperkolonne K, die in flüssigen Sauerstoff tauchte, sorgfältig rektifiziert. Dies ist das beste Mittel, um den in festem und flüssigem Methan auffallend gut löslichen Wasserstoff und Stickstoff zu beseitigen. Die zunehmende Reinheit wird an der Schärfe des Tripelpunktsdruckes erkannt, der in C von Fraktion zu Fraktion gemessen wird. Die reine Mittelfraktion (94% des Rohgases) wurde in der Transportpipette E ausgefroren und so zur Trennanlage geschafft, während der Vor- und Nachlauf in B_y mit flüssigem Wasserstoff zu anderweitiger Verwendung gesammelt wurde.

Die Trennanlage

1. Auf Abb. 2 ist die verwendete Trennanlage skizziert. Sie besteht aus 8 Rohren $T_1 \dots T_8$ von 12,1 mm Weite mit einer wirksamen Länge von je 2,85 m und einem Endtrennrohr T_9 von 9 mm Weite und 1,50 m Länge. Die Rohre sind mit 80% Platin — 20% Iridiumdrähten von 0,4 mm Durchmesser und abgefederten Zentrierdreiecken ausgerüstet, so daß sie mit Wechselstrom heizbar sind⁷.

2. Die wichtigste Neuerung betrifft die Verbindung der Trennrohre, die früher ausschließlich durch „Konvektionskreise“ besorgt wurde. Diese bestanden aus zwei etwa 3–4 mm weiten Rohren, die Kopf und Fuß benachbarter Trenneinheiten verbanden; der eine Schenkel wurde auf 80 cm Länge auf etwa 150° geheizt, so daß sich eine konvektive Zirkulationsströmung einstellte, die den Gasaustausch zwischen benachbarten Kolonnen

bewirkte. Solche Konvektionskreise haben folgende Nachteile:

1. Sie verbrauchen bis zu 20% der Trennenergie.
2. Diese geht verloren und erhöht die Zimmertemperatur so beträchtlich, daß im Sommer wegen des großen Temperaturkoeffizienten der Zähigkeit des Hahnfettes ohne Klimatisierung Betriebsstörungen auftreten⁸.
3. Wegen der kleinen bewegenden Kräfte darf man bei den Konvektionsleitungen nach dem Poiseuilleschen Gesetz nicht unter eine Rohrweite von 3 bis 4 mm hinuntergehen. Dieser Umstand vergrößert das am Trennvorgang unbeteiligte „tote Volumen“ der Anlage und erhöht ihren Gasbedarf sowie die charakteristische Einstellzeit. Z. B. wäre bei der hier beschriebenen Anlage mit einem Volumen von 50–80 ccm für jeden Konvektionskreis zu rechnen.

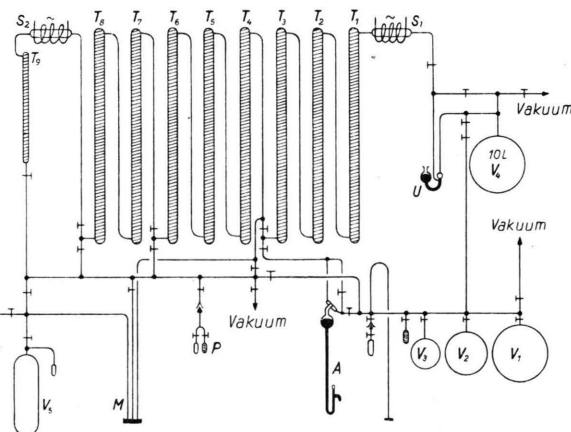


Abb. 2. Trennanlage zur Reindarstellung von $^{13}\text{CH}_4$; der Transport zwischen den einzelnen Trenneinheiten wird durch eine Gasschaukel bewirkt.

4. Enthält das Rohgas Verunreinigungen, deren Molgewichte von dem des Trenngases stark abweichen, so werden diese wegen ihrer großen Thermoeffusionsfaktoren sehr rasch abgeschieden. Es mag dann vorkommen, daß der durch die Heizung der Konvektionskreise hervorgerufene thermische Dichteunterschied kleiner wird als die durch die Thermoeffusion zwischen Kopf und Fuß benachbarter Trennrohre entstehende Dichtedifferenz. Die Konvektionsströmung reißt dann

⁷ Siehe Fig. 3b bei K. Clusius, *Helv. Chim. Acta* **33**, 2142 [1950].

⁸ Dies gilt für die üblichen Apiezonfette, von denen die Sorte L am brauchbarsten ist. Siliconfette sind in

dieser Hinsicht günstiger, aber wegen anderer Eigenschaften für Trennanlagen letzten Endes doch ungeeigneter.

ab, so daß der Gasaustausch längs der Anlage völlig lahmgelegt wird.

5. Gelegentlich stören Reaktionen des Trenngases mit der heißen Glaswand⁹.

6. Alle Hahnbohrungen müssen weit sein, damit keine merkliche Droßlung erfolgt; dies verlangt Hähne großen schädlichen Volumens.

3. Diese Nachteile lassen sich beseitigen oder mindestens stark einschränken, wenn man nach Abb. 2 eine „Gasschaukel“ einbaut. Kopf und Fuß benachbarter Trenneinheiten sind durch ein einzelnes, etwa 2 mm weites Rohr miteinander verbunden, dessen schädliches Volumen nur 10 ccm ausmacht. An den Enden der Anlage sind zwei Behälter S_1 und S_2 angebracht, die man abwechselnd 5 min lang auf 110° heizt und wieder abkühlen läßt. Ihr Volumen ist so bemessen, daß die Temperaturschwankung knapp den doppelten Inhalt des engen Verbindungsrohres zwischen zwei

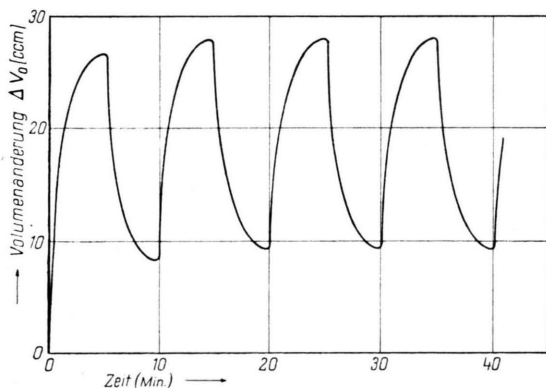


Abb. 3. Zeitliche Charakteristik eines thermischen Schaukelgefäßes, die nach der 2. Schwingung konstant geworden ist. Als Ordinate ist das ausgepreßte, bzw. eingesogene Volumen Δv_0 aufgetragen. Heizzeit = Abkühlzeit = 5'; $v = 65$ ccm; Leistungsaufnahme 31 Watt $T_h = 480^\circ$; $T_k = 330^\circ$; $T_0 = 290^\circ$; $\lambda = 0,31 \text{ min}^{-1}$. An der Methananlage wurden Gefäße abweichender Dimension benutzt; siehe Text.

Trennrohren langsam hin- und herschiebt. Dadurch findet innerhalb der Anlage ein sehr rascher Gasaustausch statt. Die sägezahnartige Charakteristik einer solchen Gasschwingung ist auf Abb. 3 veranschaulicht.

Die Anordnung arbeitet so zufriedenstellend, daß wir alle Trennanlagen des Instituts auf dieses Schaukelverfahren umgestellt haben. Der Energie-

verbrauch würde für die Methantrennung bei Konvektionskreisen 500 Watt betragen, während die Gasschaukel nur 30 Watt erfordert. Die wechselweise Heizung wird durch einen Grillmotor mit Getriebe und Exzenter über eine Hg-Wippe bewirkt. E. Schumacher hat für den gleichen Zweck an einer anderen Apparatur des Instituts mit gutem Erfolg ein elektrisches Kippgerät mit Selengleichrichter und Impulsrelais benutzt. M. Huber verwendete zur definierten Gasbewegung ein mit Quecksilber teilweise gefülltes schaukelndes U-Rohr und maß so Thermodiffusionsfaktoren nach einer neuartigen Methode mit großer Genauigkeit¹⁰.

Für die richtige Dimensionierung einer derartigen thermischen Gasschaukel sind folgende Überlegungen maßgebend:

1. Die Schaukel Frequenz muß *groß* gegenüber der charakteristischen Einstellzeit für die Entmischung längs einer Trenneinheit sein, da sonst negative Konzentrationsgradienten des anzureichernden Isotops in der Trennanlage auftreten. Andererseits muß die Schaukel Frequenz *klein* gegenüber der Geschwindigkeit der Gegenstromkonvektion im Trennrohr sein, da der letzteren die Hin- und Herbewegung der ganzen Gasmasse überlagert wird, ohne daß der Trennvorgang merklich gestört werden darf. Glücklicherweise lassen sich diese widersprechenden Forderungen leicht erfüllen. Denn die charakteristische Einstellzeit der Trenneinheiten liegt in der Größenordnung von 10^4 bis 10^5 sec, die Konvektion läuft aber mit einer Geschwindigkeit von einigen cm/sec um. Es wurde daher eine Schaukel Frequenz gewählt, die einem Hin- und Hergang in $6 \cdot 10^2$ sec entspricht. Dann ist die durch sie erzielte Geschwindigkeit der Gasverschiebung klein gegenüber der Transportgeschwindigkeit durch Konvektion im Trennrohr und groß gegenüber der durch Thermodiffusion verursachten Entmischungsgeschwindigkeit. Wahrscheinlich ist die Wahl der optimalen Frequenz nicht besonders kritisch, da die Randbedingungen ein relativ breites Maximum ergeben werden.

2. Damit das Schaukelprinzip wirklich nützlich ist, muß ferner die Verschiebung der Gassäule im Trennrohr klein gegen seine Länge sein. Dies ist offensichtlich der Fall, wenn das Verbindungsrohr

⁹ Siehe z. B. E. Schumacher u. K. Clusius, *Helv. Chim. Acta* **36**, 961 [1953]; dort wurde in den Konvektionskreisen $O(\text{SiF}_3)_2$ aus SiF_4 am Pyrexglas gebildet.

¹⁰ Siehe den Plenarbericht von K. Clusius, XIII. Internationaler Chemiekongreß, Stockholm 1953.

zweier Einheiten eng gegen das Trennrohr selbst gemacht wird. Der Enge des Verbindungsrohres ist jedoch insofern eine Grenze gesetzt, als der Strömungswiderstand nicht zu groß ausfallen darf, da sonst die gewünschte Gasverschiebung nur unvollkommen zustande kommt. Auch diese Bedingung läßt sich sehr gut erfüllen, was von vornherein nicht selbstverständlich ist.

Es sei Δn die zu verschiebende Molmenge, so wird

$$\Delta n = n_k - n_h, \quad (1)$$

wenn n_k die im Behälter S mit dem Volumen v bei der tiefen Temperatur T_k befindliche Molmenge, n_h die Molmenge bei der hohen Temperatur T_h bedeutet. Nach dem Gasgesetz

$$p v = n R T \quad (2)$$

wird das bei der Zimmertemperatur T_0 in den Verbindungsrohren verschobene Gasvolumen Δv_0

$$\Delta v_0 = \frac{v T_0}{T_k T_h} (T_h - T_k). \quad (3)$$

In dieser Gleichung kommt der Druck nicht mehr vor, so daß die Verschiebung der Gassäule unabhängig vom Druck ist. Dies ist ein weiterer Vorzug der Gasschaukel vor einem Konvektionskreis. Denn bei letzterem ist das transportierte Gasvolumen dem Dichteunterschied im geheizten und ungeheizten Schenkel, d. h. dem Druck direkt proportional, so daß die Konvektionskreise bei kleinen Drucken schlechter funktionieren als bei hohen.

Bei der praktischen Ausführung benötigt die Gasschaukel Temperaturunterschiede zwischen T_h und T_k von $\sim 100^\circ$, d. h. von etwa 30% der absoluten Raumtemperatur, wie weiter unten begründet wird. Man sieht sofort, daß der Druck im Behälter S um denselben prozentualen Betrag schwanken würde, wenn er während der Heizung und Abkühlung verschlossen bliebe. Es steht damit für die Verschiebung des Gases eine treibende Kraft von ganz anderer Größenordnung zur Verfügung als bei den Konvektionskreisen, in denen nur der Dichteunterschied zwischen heißem und kaltem Gas und nicht der thermische Druck wirksam ist. Daher kommt eine Gasschaukel mit viel engeren Verbindungsrohren aus als ein Konvektionskreis.

In der Trennanlage ist nach dem Poiseuilleschen Gesetz ein Druckunterschied von

$$\Delta p = \frac{8 \Delta v_0 l \eta}{\pi r^4 t} = 375 \text{ dyn/cm}^2 \approx 0,3 \text{ mm Hg} \quad (4)$$

ausreichend, um $\Delta v_0 = 17$ cm Methan in $t = 5'$ durch acht Verbindungsrohre von je 300 cm Länge ($l = 2400$ cm) und 2 mm Durchmesser ($r = 0,1$ cm) bei einer Zähigkeit η von 108μ Poise durchzupressen. Da der thermische Druck bis um $\frac{1}{3}$ Atm. in den Behältern S beim normalen Betriebsdruck von 1 Atm. schwanken kann, bewirkt er die gewünschte Verschiebung mit Leichtigkeit. Selbst bei Neon mit einer Zähigkeit von 310μ Poise oder Verbindungsrohren von nur 1 mm Weite oder Trenndrucken von nur 0,1 Atm. bleibt die Gasschaukel ohne weiteres arbeitsfähig. Die Reibung in den viel weiteren Trennrohren kann selbstverständlich immer vernachlässigt werden.

Da die Trennrohr-Durchmesser nach cm rechnen, die Verbindungsrohre dagegen nur Durchmesser von mm aufzuweisen brauchen, verhalten sich ihre Volumina wie 100:1; d. h. zur Vermischung hat man die Gassäule im Trennrohr tatsächlich nur um einige % ihrer Länge hin- und herzuschieben, wie oben gefordert wurde.

3. Für die Dimensionierung der Behälter S ist folgende Betrachtung maßgebend. Nach Gl. (3) ist das mit der Gasschaukel bewegte Volumen Δv_0 dem Behältervolumen v und der Temperaturdifferenz zwischen T_h und T_k proportional. An sich wäre es günstig, v groß zu wählen. Dem steht jedoch entgegen, daß damit die charakteristische Einstellzeit der Anlage hinaufgesetzt wird und daß zufällige unkontrollierte Temperaturschwankungen zwischen den beiden Behältern entsprechende unkontrollierte Gasverschiebungen zur Folge haben. Hinsichtlich der Temperaturdifferenz $T_h - T_k$ muß man beachten, daß T_k wegen der vorgeschriebenen Schaukelfrequenz merklich über der Raumtemperatur T_0 liegen wird, welche die Konvergenztemperatur für das System darstellt. Denn die Schaukelfrequenz ist immerhin so groß, daß der Behälter in der nichtgeheizten Phase sich nur unvollkommen an die Raumtemperatur angleichen kann. Seine jeweilige Temperatur T zur Zeit t ist durch

$$T - T_0 = (T_h - T_0) e^{-\lambda t} \quad (5)$$

gegeben, wobei λ das Dekrement für die Wärmeverluste bedeutet. Es muß so groß wie möglich gemacht werden, indem man dem Behälter eine kleine Wärmekapazität, große Oberfläche und eine Form und Aufstellung gibt, die eine gute Wärmeableitung erlaubt. Selbstverständlich bereitet es andererseits niemals Schwierigkeiten, die notwen-

dige Aufheizung durch Energiezufuhr dem System aufzuzwingen. Verschiedene Vorversuche zeigten, daß bei gegebener Heizleistung ein relativ weiter Spielraum für die Wahl der richtigen Behältergröße existiert, da es nach Gl. (3) wesentlich auf das Produkt von Temperaturdifferenz und Volumen ankommt und letzteres der Wärmekapazität des Behälters annähernd proportional ist. Schließlich benutzten wir als Behälter zwei 300 mm lange Glasrohre von 22 mm Durchmesser, auf die ein Nichromband aufgewunden war. Bei horizontaler Anordnung ist das Verlustdekrement solcher Gefäße ausreichend groß. An der Methananlage wurden folgende Betriebsdaten eingehalten: Heizzeit = Abkühlzeit = 5 min; $v = 115$ cm; Leistungsaufnahme 30 Watt; $T_h = 385^\circ$; $T_k = 320^\circ$; $T_0 = 290^\circ$; $\lambda = 0,22$ min $^{-1}$.

4. Das Trenngas befand sich in den Vorratskolben V_1 , V_2 , V_3 , aus denen es durch die Töpler-Pumpe A zwischen T_3 und T_4 eingeschoben wurde. Das abgereicherte Methan trat dabei durch das Quecksilberventil U in den Sammelkolben V_4 über. An verschiedenen Stellen konnten Gasproben entnommen und in der Doppelpipette P gesammelt werden. Hochkonzentriertes Gas wurde schließlich in den Vorratskolben V_5 abgezapft.

Die Betriebsdaten und benutzten Rechnungunterlagen gehen aus folgender Zusammenstellung hervor:

$p = 0,935$ Atm. (Arbeitsdruck der Anlage, durchschnittlicher Zürcher Barometerstand),

$\eta = 1,32 \cdot 10^{-4}$ g cm $^{-1}$ sec $^{-1}$ (Zähigkeit von Methan bei 370° K),

$\bar{T} = 370^\circ$ K (effektive Durchschnittstemperatur des Gases),

$\Delta T = 400^\circ$ (Temperaturdifferenz zwischen Draht- und Rohrwand),

$M = 16,5$ (mittleres Molgewicht der Gasfüllung),

$f = 1,32$ (Proportionalitätsfaktor zwischen Selbstdiffusionskonstante und Zähigkeit; $D = f\eta/\rho$),

$r = 0,020$ cm (Drahtradius),

$R_r = 0,606$ cm (Rohrradius),

$R_0 = 0,427$ cm (charakteristischer Rohrradius),

$\alpha = 0,0080$ (Thermodiffusionsfaktor¹¹).

Legt man die übliche Trennrohrtheorie¹² ohne die von Drickamer vorgeschlagenen Modifikationen zugrunde, so erhält man eine charakteristische Trennlänge von $l_0 = 340$ cm. Die Anlage

hat dann einen totalen Trennfaktor von 220, wenn eine Erhöhung von l_0 um 30% durch irreversible Vermischung zugelassen wird. Durch Senkung des Drucks auf den Optimalwert von 0,65 Atm. reduziert sich l_0 auf 270 cm, wodurch der wie vorher korrigierte totale Trennfaktor auf 1000 steigt. Wir hatten demnach recht elastische Betriebsverhältnisse, wodurch die Aufarbeitung sehr erleichtert wurde. Man konnte etwa eine bestimmte Fraktion so verarbeiten, daß man bei hohem Betriebsdruck und großem Transportfaktor anfang, dann schweres Produkt entnahm, wobei der Betriebsdruck sank, aber die Trennschärfe heraufging, worauf wieder schweres Produkt entnommen wurde usw. War der Druck auf 0,7 Atm. gesunken, so wurde Rohgas durch die Töpler-Pumpe bis zum Anfangsdruck von 0,93 Atm. eingedrückt und zugleich abgereichertes Gas durch das Quecksilberventil in den Sammelkolben gedrängt, worauf der Arbeitszyklus von neuem anfang. Der Transportfaktor betrug bei 0,93 Atm. $\tau_0 = 0,145$ g Methan pro Tag und sank bei 0,65 Atm. auf die Hälfte. Die Einstellzeit bis zum Beginn der Gasentnahme belief sich auf etwa zwei Wochen. Die Betriebsüberwachung der Anlage geschah mit einer Schwebewaage¹³.

Das erhaltene Gas von niedriger Konzentration ($\sim 10\%$ ^{13}C) wurde nochmals verarbeitet, indem es laufend zwischen Rohr 3 und 4 eingedrückt und abgereichertes Material in den Sammelkolben abgeblasen wurde. Auf der schweren Seite konnte dann von Zeit zu Zeit angereichertes Methan (50% ^{13}C) entnommen werden.

Ergebnisse

1. Außer mehreren Litern Methan mit 3 bis 6% $^{13}\text{CH}_4$ wurden einige Liter mit 99–99,8% $^{13}\text{CH}_4$ erhalten. Die Dichte einer sorgfältig gereinigten Probe wurde mit der von reinstem gewöhnlichem Methan in der Schwebewaage verglichen, wobei die Abweichung vom idealen Gaszustand berücksichtigt wurde (Tab. I).

Der umrandete Teil zeigt, daß gefundenes und berechnetes Molgewicht des $^{13}\text{CH}_4$ bis auf 0,002 Einheiten übereinstimmen, wie es einer Reinheit von 99,8% $^{13}\text{CH}_4$ entspricht.

¹¹ A. O. C. Nier, Phys. Rev. **56**, 1009 [1939]; **57**, 338 [1940].

¹² Z. B. nach H. Jensen, Z. angew. Chem. **54**, 405

[1941]; R. Fleischmann u. H. Jensen, Erg. exakt. Naturwiss. **20**, 121 [1942].

¹³ E. Schumacher, H. Mollet u. K. Clusius, Helv. Chim. Acta **33**, 2117 [1950].

Gas	Schwebedruck mm Hg bei 26,33° C	B-Wert ccm	Ideales Molgewicht	
			gefunden	berechnet aus
CH ₄	426,02 ± 0,05	— 40	(16,042)	¹² C 4 H (12,010 + 4 · 1,008)
¹³ CH ₄	401,26 ± 0,05	— 40	17,034 ± 0,002	¹³ C 4 H 17,036 = (13,004 + 4 · 1,008)

Tab. 1. Ergebnisse der Dichtemessungen.

2. Wir haben einen Vergleich der Tripelpunktsdrucke von CH₄ und ¹³CH₄ durchgeführt¹⁰. Diese Werte sind mit einigen Daten für deuterierte Methane in Tab. 2 zusammengestellt. Da CH₄ nur 1,1% ¹³CH₄ enthält, ist sein Tripelpunktsdruck

	¹² CH ₄	¹³ CH ₄	¹² CH ₃ D	¹² CD ₄
Molgewicht	16,042	17,034	17,054	20,056
Trägheitsmoment <i>J</i> · 10 ⁴⁰ gcm ²	5,33	5,33	6,60	10,57
Tripelpunktsdruck <i>p_T</i> mm Hg	87,69	87,65	84,50	78,90

Tab. 2. Vergleich einiger Eigenschaften verschiedener Methane.

praktisch als identisch mit dem von ¹²CH₄ anzusehen. Die Tripelpunktsdrucke für ¹²CH₄ und ¹³CH₄ unterscheiden sich nur um 0,04 mm Hg, obwohl ihre Massen um eine Einheit verschieden sind. Dagegen besteht ein Druckunterschied von 3,15 mm Hg, d. h. von 3,7%, zwischen ¹³CH₄ und ¹²CH₃D, die nahezu die gleiche Masse haben. Nun ist zu beachten, daß ¹²CH₄ und ¹³CH₄ ein gleiches, ¹²CH₃D aber ein 1,24-mal größeres Trägheitsmoment besitzt. Daraus dürfte hervorgehen, daß für das Zustandekommen des Tripelpunktsdruckes die gehemmten Rotationsschwingungen der Molekel im Gitter wichtiger sind als die Schwingungen der Molekelschwerpunkte gegeneinander. Das Verhalten des ¹²CD₄ stützt diese Auffassung. Die Unterschiede der Tripelpunktsdrucke verschiedener Methane rühren also vorzüglich von Quanteneffekten her, bei denen es auf die Lage der Rotationsniveaus und ihre Auffüllung ankommt. Eine genauere Diskussion wird erst möglich sein, wenn nach unserer Absicht ein umfassenderer Dampfdruckvergleich durchgeführt ist¹⁴.

3. Als objektiver Beweis der erfolgten Trennung mag eine Aufnahme der 0—1-Ängström- und 1—0-

Swan-Bande für verschiedene ¹³C-Gehalte dienen, die in Abb. 4 reproduziert ist. Für die Aufnahmen wurden auf Vorschlag von Herrn Prof. Hempin-Lüttich Geissler-Röhrchen mit einem kapillaren Mittelteil von 1 mm Weite mit 3 mm Methan und 3 mm Argon gefüllt, abgeschmolzen und über Außenelektroden durch das Hochfrequenzfeld eines Röhrensenders angeregt. Für die bereitwilligst gegebenen freundlichen Auskünfte danken

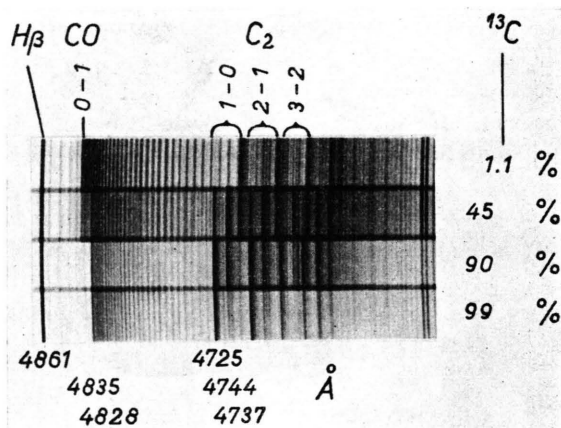


Abb. 4. Ängström-Banden des CO bei 4835 Å und Swan-Banden des C₂ bei 4737 Å für verschiedene Konzentrationen an schwerem Kohlenstoff. Für die CO-Banden treten nur zwei Bandenköpfe, herrührend von ¹²C¹⁶O und ¹³C¹⁶O auf; für die Swan-Banden dagegen drei, die den Trägern ¹²C₂, ¹²C¹³C und ¹³C₂ entsprechen. Die Wasserstofflinie H_β (4861 Å) bleibt unverschoben und kann als Bezugsmarke dienen.

wir auch an dieser Stelle bestens. Beide Banden sind violett abschattiert. Bei der 0—1-Ängström-Bande des ¹²CO wird der Kopf beim Übergang zum ¹³CO violett verschoben, während für die 1—0-Swan-Bande der ¹²C₂-Molekel eine Rotverschiebung beim Übergang zu ¹²C¹³C und ¹³C₂ stattfinden muß. Die Übereinstimmung der beobach-

¹⁴ Über genaue Dampfdruckmessungen an Methan mit 10% ¹³CH₄ haben W. Groth, H. Ihle u. A. Mur-

renhof auf der Bunsentagung in Bayreuth 1954 berichtet (vgl. diese Z. 9a, 805 [1954]).

teten und aus den Molekelkonstanten des $^{12}\text{C}_2$ mit $\nu_e = 19305,6 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_e = 1792,55 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_e x_e = 19,35 \text{ cm}^{-1}$ berechneten Werte für $^{12}\text{C}^{13}\text{C}$ und $^{13}\text{C}_2$ ist vollkommen, so daß an der richtigen Zuordnung kein Zweifel besteht.

Die Ängström-Banden treten unter diesen Versuchsbedingungen schon bei Spuren von Kohlenoxyd auf. Letztere bilden sich stets, wenn atomarer Wasserstoff von zerfallendem Methan mit dem Sauerstoff der heißen Glaswand reagiert und das gebildete Wasser seinerseits auf abgeschiedenen Kohlenstoff einwirkt.

4. Etwa 1 l schweres Methan mit über 99% $^{13}\text{CH}_4$ wurde inzwischen in den Laboratorien des National Research Council in Ottawa, Canada, zur Aufklärung der Herkunft der zuerst in den Kometenschweiften beobachteten, später auch im Laboratorium von R. Herman erzeugten Banden bei 4050 Å benutzt¹⁵. Danach ist der Träger der stärksten Emission mit großer Wahrscheinlichkeit eine symmetrische lineare C_3 -Molekel. Eines ihrer Trägheitsmomente entspricht einem B -Wert von etwa $0,4 \text{ cm}^{-1}$, so daß sich der C—C-Abstand zu $1,25 \text{ Å}$ abschätzen läßt.

¹⁵ Literatur siehe bei K. Clusius u. A. E. Douglas, *Canad. J. Physics* **32**, 319 [1954].

Weitere Radikalsalze mit anomaler Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus

Von KARL H. HAUSER und HELMUTH KAINER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie

(Z. Naturforsch. **9a**, 783—787 [1954]; eingegangen am 17. Juli 1954)

Es wurden einige Phenazinium-Salze untersucht, deren paramagnetische Suszeptibilität χ_m in festem Zustand mit sinkender Temperatur stark abnimmt. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu demjenigen fast aller bisher bekannter organischer Radikale. Drei Triarylaminiumsalze, die ebenfalls gemessen wurden, zeigten dagegen keine nennenswerte Abweichung vom Curie-Weiß'schen Gesetz.

Salzartige Verbindungen mit Radikal-Charakter liegen nach Weitz¹ in den von den Di- und Triarylaminen abgeleiteten, tief farbigen Aminiumsalzen vor. Die einfachste, beständige Substanz dieser Art ist das von Weitz und Schwechten¹ entdeckte Tritolylaminiumperchlorat (I). I entsteht unter oxydativer Salzbildung bei der Einwirkung von Silberperchlorat und Jod auf Tritolylamin. Eine solche Verbindung sollte paramagnetisch sein und ein magnetisches Moment von 1,73 Bohrschen Magnetonen besitzen. Das von Katz² experimentell ermittelte magnetische Moment betrug 1,57 Bohrsche Magnetonen. Ein ähnliches Ergebnis erhielten Müller und Wiesemann³ bei der Untersuchung des Tetratolylhydraziniumperchlorates von Weitz. Außer diesen beiden Substanzen wurden nur noch einige

von Kuhn und Schön⁴ sowie von Michaelis⁵ dargestellte Radikalsalze auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Hierbei wurden mehrfach beträchtlich zu niedrige Werte für die paramagnetische Suszeptibilität gefunden; es blieb offen, ob dies auf unvollkommene Reinheit bzw. auf die Zersetzlichkeit der Substanzen zurückzuführen ist.

Eigene Untersuchungen über die Konstitution der aus Dimethoxydiphenylamin + SbCl_5 entstehenden Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}^+\text{SbCl}_4^-$ haben zur Auffindung von Radikalsalzen mit temperaturabhängigem magnetischen Moment geführt⁶. In allen vorher daraufhin untersuchten Fällen⁷ hatten freie Radikale ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment gezeigt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen

¹ E. Weitz, *Chem. Ber.* **59**, 2307 [1926]; E. Weitz u. H. W. Schwechten, *ebd.* **60**, 545, 1203 [1927].

² H. Katz, *Z. Phys.* **87**, 238 [1933].

³ E. Müller u. W. Wiesemann, *Chem. Ber.* **69**, 2157 [1936].

⁴ R. Kuhn u. K. Schön, *Chem. Ber.* **68**, 1537 [1935].

⁵ Vgl. L. Pauling, *The Nature of the chemical Bond*, S. 279 [1949].

⁶ H. Kainer u. K. H. Hauser, *Chem. Ber.* **86**, 1563 [1953].

⁷ Vgl. E. Müller, *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 325 [1949].