

Stabilisierung des Generators durch Änderung des Aufsprühstromes nur möglich bei extrem großem  $\tau$  ( $\sim 10 \text{ sec} \approx 10 \tau_0$ ), da andernfalls wegen der konstanten Verzögerung der Regelung durch die Laufzeit der Ladung zur HSE (ca. 1/10 sec) Schwingungen des Systems auftreten.

Die trotz kurzer Zeitkonstante (Siebkondensator!) brummfreie Gleichrichtung der Wechselspannung des rotierenden Voltmeters besorgt ein impulsgesteuerter Gleichrichter (Abb. 5). Bei jedem

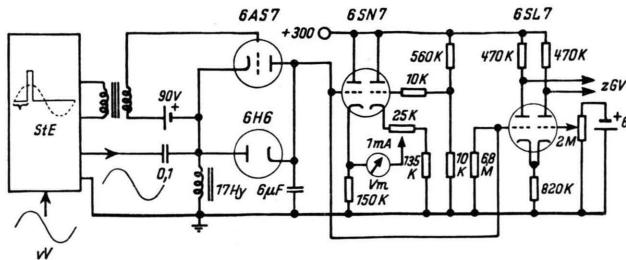


Abb. 5. Impuls gesteuerter Gleichrichter, Voltmeter und Vergleichsstufe. StE Steuerimpuls-Erzeugung, vV vom rot. Voltmeter, Vm Voltmeter, zGV zum Gleichspannungsverstärker.

Scheitelpunkt einer positiven Halbwelle bringt er die Gleichspannung  $\beta V_0$  auf den neuen Scheitelpunkt der Wechselspannung, und zwar durch Aufladung eines Kondensators über eine Diode oder Entladung über eine impulsgesteuerte Triode. Die Welligkeit beträgt 6 mV bei  $\beta V_0 = 35$  Volt, die Zeit-

konstante ca. 1/50 sec (im Idealfall 1/180 sec). Bei einer gittergesteuerten Koronaentladung, ausgehend von dreizehn Grammophonnadeln, die aus Löchern von 3 mm  $\varnothing$  ca. 2 mm vorstehen, wurde  $r_2 \approx 8 \cdot 10^8 \Omega$  und  $\mu_2 \approx 20$  gemessen. Diese günstigsten Werte zeigten sich jedoch sehr abhängig von der Generatorspannung, vom Druck und vom Abstand zwischen den Nadeln und der HSE. Zur Anpassung an alle Betriebsbedingungen können die Nadeln und die Lochplatte gemeinsam verschoben werden. Als Serieröhre verwenden wir die Tetrode 823 A, für welche z.B. bei  $V_A = +2000 \text{ V}$ ,  $V_{g2} = +30 \text{ V}$  und  $V_{g2} = -15 \text{ V}$  (beide Systeme parallel)  $r_1 = 5 \cdot 10^7 \Omega$  und  $\mu_1 = 300$  ist. Bei  $V_A$  zwischen 500 und 2500 V ergibt sich als Beispiel eine Veränderung des Koronastromes von  $\pm 25 \mu\text{A}$  um einen Mittelwert von  $75 \mu\text{A}$ .

Der zur Berechnung von  $S$  notwendige Widerstand  $R_0$  hängt stark von den Betriebsbedingungen ab, ein mittlerer Wert bei  $V_0 = 1,6 \text{ MV}$  und  $J = 400 \mu\text{A}$  ist etwa  $2 \cdot 10^8 \Omega$ . Bei gleichem  $V_0$  ist  $\beta = 2,2 \cdot 10^{-7}$ , das für richtigen Einschwingvorgang zulässige  $G$  (siehe oben) wurde zu 4000 bestimmt. Damit beträgt der Stabilisierungsfaktor 70. Experimentell wurde er für verschiedene Betriebsbedingungen und Schwankungen von Lade- und Belastungsströmen zwischen 35 und 55 gefunden. Die Spannung ist bei 1 MV besser als auf  $\pm 1 \text{ kV}$  stabil.

## Das Trennrohr

### XV. Der Umkehreffekt der Thermo diffusion in Gemischen der Neonisotope mit gewöhnlichem und deuteriertem Ammoniak

Von KLAUS CLUSIUS und MAX HUBER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **10a**, 556—565 [1955]; eingegangen am 1. Juni 1955)

Der Thermo diffusionsfaktor  $\alpha$  und speziell die Umkehr seines Vorzeichens bei Neon-Ammoniakmischungen wird an drei Gaspaaren,  $^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$ ,  $^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$ ,  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  zwischen  $12^\circ\text{C}$  und  $179^\circ\text{C}$  näher untersucht. Dazu werden mit der kürzlich beschriebenen Trennschaukel<sup>1</sup> im System  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  bei drei Konzentrationen absolute  $\alpha$ -Werte bestimmt. Ferner wird in einem Trennrohr mit Ringspalt die Entmischung bei allen drei Gaspaaren in Abhängigkeit vom Druck und vom Mischungsverhältnis gemessen. Der Trennfaktor  $Q$  durchläuft für jede Mischung ein druckabhängiges Maximum, bei dem nach der Trennrohrtheorie  $\alpha = F \cdot \log Q_{\max}$  sein soll. Der Proportionalitätsfaktor  $F$  lässt sich durch Vergleich mit den Werten der Trennschaukel ermitteln. Es zeigt sich, daß früher erhobene Einwände gegen die Echtheit des Umkehreffekts unzutreffend sind. Im System  $^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$  tritt der Wechsel des Vorzeichens von  $\alpha$  bei 75%  $^{20}\text{Ne}$ , im System  $^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$  bei 42%  $^{22}\text{Ne}$  ein; im System  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  sind alle  $\alpha$ -Werte negativ. Mit der Chapmanschen Theorie der Thermo diffusion und der Kiharaschen Näherung für Moleküle mit einem Lennard-Jonesschen (6,12)-Potential lässt sich die Mischungsabhängigkeit von  $\alpha$  für alle drei Gaspaare recht befriedigend darstellen. Eine Reihe weiterer Folgerungen werden erörtert.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

### Aufgabenstellung

1. Chapman hat gezeigt, daß das Vorzeichen des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  bei Molekülen ähnlicher Masse vom Mischungsverhältnis abhängen kann, wenn der *leichteren* Molekül der *größere* Wirkungsquerschnitt zukommt<sup>2</sup>. Diese Voraussetzung ist im System Neon/Ammoniak mit dem Verhältnis der Massen  $m_{\text{Ne}}/m_{\text{NH}_3} = 1,18$  für die natürliche Isotopenmischung und dem Verhältnis der Durchmesser  $\sigma_{\text{Ne}}/\sigma_{\text{NH}_3} = 0,587$  erfüllt.

Grew hat diesen bemerkenswerten Umkehreffekt tatsächlich entdeckt<sup>3</sup>. Entgegen dem üblichen Verhalten von Gemischen verschieden schwerer Gase diffundiert bei dem Gaspaar Neon/Ammoniak der *leichtere* Ammoniak zwischen 0 und 75% Neon in der Richtung des Temperaturgradienten. Zwischen 75% und 100% Neon verhalten sich die Mischungen dagegen normal, indem das schwerere Neon nach der kalten Seite wandert.

2. Die Beobachtungen von Grew sind in verschiedener Hinsicht kritisiert worden. Clusius hat hervorgehoben, daß die Verwendung eines Isotopengemisches, wie es gewöhnliches Neon ist, bei Bestimmung so kleiner Thermodiffusionsfaktoren zu Irrtümern Anlaß geben kann<sup>4</sup>. Der  $\alpha$ -Wert von  $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$  liegt nämlich in dem fraglichen Temperaturbereich bei 0,025, während er im System Ne/NH<sub>3</sub> bei hohen Neon-Konzentrationen nur die Hälfte, etwa 0,012, beträgt. Es war also denkbar, daß der Umkehreffekt wenigstens teilweise durch Ansammlung des schweren Isotops  $^{22}\text{Ne}$  am unteren Trennrohrende vorgetäuscht wurde. Derselbe Autor bemerkte weiter, daß das Trennrohr für die hinsichtlich ihrer Zähigkeit so variablen Ne/NH<sub>3</sub>-Gemische nicht ohne weiteres die richtigen Relativwerte der Thermodiffusionsfaktoren liefert, sondern daß dazu bestimmte Versuchsbedingungen eingehalten werden müssen. Schließlich beanstandete Becker, daß die Abweichung der Gemische vom idealen Gaszustand von Grew nicht berücksichtigt worden war<sup>5</sup>. Gemische mit hohem Ammoniakgehalt verhalten sich „realer“ als solche mit hohem Neongehalt. Da die realere Komponente

die Tendenz hat, sich zusätzlich zur normalen Thermodiffusion auf der kalten Seite und damit am schweren Ende des Trennrohrs anzureichern, konnte die Umkehr mehr durch den Realitäts-Effekt als durch den Unterschied der Durchmesser der Moleküle bedingt sein.

3. Die vorliegende Arbeit wurde zur Beseitigung dieser Unklarheiten unternommen. Dazu wurden in einem Trennrohr zwischen 12 und 179°C die mittleren  $\alpha$ -Werte an den aus reinen Isotopen bestehenden Gaspaaren



gemessen. Sie wurden durch einige Messungen im ternären System  $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$  ergänzt. Ferner wurden mit der Trennschaukel absolute  $\alpha$ -Werte bei drei Konzentrationen und verschiedenen Drücken für  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$ -Gemische bestimmt. Aus diesen Messungen konnte der Realitätseinfluß abgeschätzt und eine Umrechnung der im Trennrohr erhaltenen Entmischungen auf Thermodiffusionsfaktoren vorgenommen werden. Es ergab sich, daß die genannten Einwände nur von untergeordnetem Einfluß auf den Umkehreffekt sind, der völlig bestätigt wurde.

### Meßverfahren

1. Da in Gemischen von Gasen ähnlichen Molekulgewichts die Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  sehr klein sind, verstärkte Grew die winzigen Entmischungen in einem Trennrohr. So ließ sich das Vorzeichen von  $\alpha$  mit Sicherheit, sein Absolutwert dagegen nur mit Hilfe der Trennrohrtheorie angeben, wobei der Einfluß der teilweise radikalen Vereinfachungen der Theorie schwer abzuschätzen ist.

Auch wir benutzten ein Trennrohr<sup>6</sup>, beachteten dabei allerdings sorgfältig die Bedingungen, welche richtige Relativwerte für  $\alpha$  liefern sollten. Bezeichnet  $\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2$  den Molenbruch der Komponenten 1 bzw. 2, so ergibt sich der Trennfaktor  $Q$  des Trennrohrs von der Länge  $Z$  zu

$$\ln Q = \ln \left[ \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{oben}} / \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{\text{unten}} \right] = Z/l_0 \quad (1)$$

verschiedene Berechnungsweisen liefern etwas andere, meist größere Werte für diesen Quotienten, der aber stets erheblich kleiner als 1 bleibt.

<sup>4</sup> K. Clusius, Helv. Phys. Acta **22**, 477 [1949].

<sup>5</sup> E. W. Becker, Z. Naturforschg. **5a**, 464 [1950].

<sup>6</sup> Zur Theorie in der nachstehend benützten Form siehe: H. Jensen, Z. angew. Chem. **54**, 405 [1941].

<sup>1</sup> K. Clusius u. M. Huber, Das Trennrohr XIV. Die Trennschaukel. Thermodiffusionsfaktoren im System CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>. Z. Naturforschg. **10a**, 230 [1955].

<sup>2</sup> S. Chapman, Proc. Roy. Soc. A **117**, 38 [1940].

<sup>3</sup> K. E. Grew, Phil. Mag. **35**, 30 [1944]. Von diesem Autor stammt auch das oben angegebene Verhältnis der Molekeldurchmesser. Verschiedene Autoren und

mit der charakteristischen Trennlänge

$$l_0 = \frac{0,84 \bar{T} d_0}{\alpha \Delta T} \left( \left( \frac{d}{d_0} \right)^4 + 2 \left( \frac{d_0}{d} \right)^2 \right) \quad (2)$$

und der charakteristischen Weite des Ringspaltes

$$d_0 = 7,52 \sqrt[3]{\eta D \bar{T}} / g \rho \Delta T; \quad (3)$$

$d$  Abstand von heißer und kalter Wand,

$\eta$  Viskosität

$D$  Diffusionskonstante } der Gasmischung,

$\rho$  Dichte

$l_0$  charakteristische Trennlänge, die das Verhältnis der Molenbrüche in (1) um das  $e$ -fache verschiebt,

$g$  Erdbeschleunigung.

Diese Beziehungen sind unter erheblichen Vereinfachungen abgeleitet, geben aber die Abhängigkeit von den Gas- und Rohrkonstanten qualitativ gut wieder<sup>7</sup>. Die quantitative Übereinstimmung wurde noch nie genauer geprüft, doch deuten die Ergebnisse verschiedentlich darauf hin, daß die experimentellen  $l_0$ - und damit die  $\alpha$ -Werte bis zu 30% und mehr von den theoretischen abweichen<sup>8</sup>.

Nach Gln. (1) bis (3) läßt sich aus einem gemessenen  $Q$ -Wert  $\alpha$  berechnen, wenn alle numerischen Daten vorliegen. Es ist jedoch nicht nötig, die Parameter  $\eta$  und  $D$ , die in den wenigsten Fällen für die Gemische genügend genau bekannt sind, zu ermitteln, wenn man einen Zusammenhang beachtet, der von den Vereinfachungen der Trennröhrtheorie nicht direkt berührt wird. Trägt man  $\ln Q$  gegen den Gasdruck auf, so erhält man für eine bestimmte Mischung stets eine Kurve vom Charakter der Abb. 1. Berücksichtigt man, daß eine

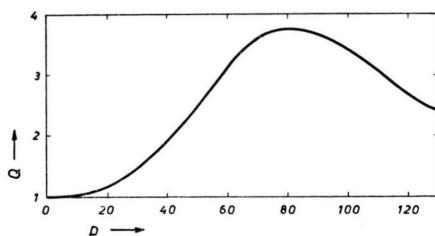


Abb. 1. Abhängigkeit des Trennfaktors  $Q$  vom Druck  $p$  in einem Trennrohr.

Änderung des Gasdrucks eine entsprechende Änderung der Dichte und nach Gl. (3) eine Änderung von  $d_0$  bedingt, so findet man durch Differentiation von Gl. (2) nach  $d_0$ , daß das Maximum durch die

Bedingung  $d = d_0 \sqrt[3]{2}$  festgelegt ist. Im Maximum vereinfacht sich daher Gl. (1) mit (2) zu

$$\ln Q_{\max} = \frac{\alpha Z}{2,38 d} \cdot \frac{\Delta T}{\bar{T}} = \alpha \cdot \text{const}, \quad (4)$$

wodurch die unbequemen Parameter  $\eta$  und  $D$  wegfallen.

2. Das Meßverfahren läuft dann auf folgendes Vorgehen hinaus. Man bestimmt bei einer Gasmischung  $Q$  für verschiedene Drücke und erhält  $\alpha_g$  aus dem Trennfaktor  $Q_{\max}$ . Es wirkt sich günstig auf die Genauigkeit aus, daß für kleine  $\alpha$ -Werte die Kurve (Abb. 1) flach verläuft, so daß es nach einiger Übung und Kenntnis des Gaspaars meistens gelingt, mit wenigen Meßpunkten das Maximum festzulegen. Der flache Kurvenverlauf erklärt auch hinreichend, daß Grew keinen größerenordnungsmäßig ins Gewicht fallenden Fehler begangen hat, als er die Bedingung von Gl. (4) nicht beachtete; aber es ist tatsächlich Zufall, daß er annähernd richtige Relativwerte für das Thermodiffusionsverhältnis erhielt.

Die so gefundenen  $\alpha_g$ -Werte gelten streng genommen nur für den Druck, bei dem der Trennfaktor das Maximum durchläuft. Dieses liegt für verschiedene Gaspaare und Konzentrationen im allgemeinen bei verschiedenen Drucken. Unterhalb von Atmosphärendruck ändert sich jedoch  $\alpha$  nur wenig mit dem Druck. Unser Meßverfahren ist daher zulässig, zumal die Maxima für die verschiedenen Mischungen eines Systems innerhalb eines Intervalls von nur 200 mm liegen. Wegen der unvollkommenen Geometrie des Rohres, wegen parasitärer Strömungen und vielleicht auch wegen der Mangelhaftigkeit der Trennröhrtheorie sind die unmittelbar nach Gl. (4) erhaltenen  $\alpha_g$ -Werte stets zu klein. Daher wurde der Zahlfaktor empirisch ermittelt. Der Anschluß an absolute  $\alpha$ -Werte geschah, wie oben erwähnt, mit der kürzlich beschriebenen Trennschaukel<sup>1</sup>, wozu das Gaspaar  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  herangezogen wurde, das die größten Trennfaktoren aufwies.

### Versuchsanordnung

1. Die Einzelheiten der Anordnung sind aus Abb. 2 ersichtlich. Die Spaltweite des Trennrohrs wurde mit 0,77 cm so gewählt, daß das Maximum des Trennfaktors für alle Mischungen bis 700 mm Hg auftrat. Eine

<sup>7</sup> K. Clusius u. G. Dickel, Z. phys. Chem. **44**, 397 [1939]. — H. G. Drickamer, N. C. Pierce u. R. B. Duffield, J. Chem. Phys. **16**, 122 [1948].

<sup>8</sup> R. Fleischmann u. H. Jensen, Erg. exakt. Naturwiss. **20**, 163 [1942].

Rohrlänge von 149 cm brachte genügend große Konzentrationsverschiebungen. Der äußere Durchmesser des innen gelegenen Kühlrohres betrug 12 mm und der innere Durchmesser des ummantelnden Heizrohrs 27,4 mm; der Rohrinhalt belief sich auf 710 ccm. Das innere Rohr wurde mit Leitungswasser auf 12°C gekühlt, das Heizrohr mit Dampf von *o*-Dichlorbenzol auf 179°C erwärmt. Eine elektrische Heizwicklung kompensierte größtenteils die Wärmeverluste des mit Asbestschnur isolierten Dampfmantels. Das Trennrohr war mit der übrigen Anlage verbunden und aus Pyrexglas verfestigt. Dies bot den Vorteil chemischer Beständigkeit gegen Ammoniak, wofür der Nachteil in Kauf genommen wurde, daß die Rohre nicht so genau zentriert werden konnten und nicht so maßhaltig waren wie Metallrohre.

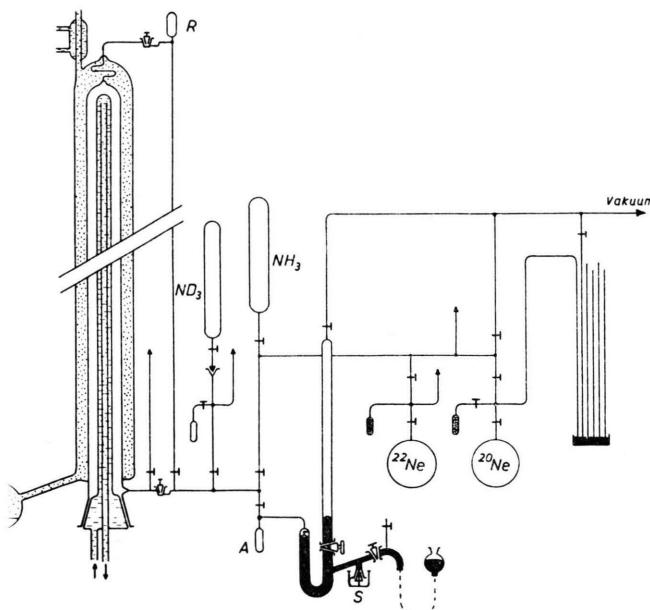


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Messung der Entmischung im System Ammoniak/Neon in einem Trennrohr mit Ringspalt.

Die Einstellzeit berechnete sich auf 25 min. Wegen der Zuleitungen an den Rohrenden dehnten wir jedoch die Versuche auf drei bis vier Stunden aus, worauf sicher Gleichgewicht eingetreten war, wie kürzer und länger dauernde Versuche zeigten. Einmal benutztes Gas wurde nie in den Vorrat zurückgegeben, sondern getrennt gesammelt.

2. Die mittlere Temperatur des Gases, berechnet aus dem Druckanstieg beim Aufheizen, liegt zwischen 105–110°C, je nach der Gasmischung. Das arithmetische Mittel wäre 95°C gewesen. Da die Temperatur-

<sup>9</sup> Die Bezeichnung „spektralrein“ besteht zwar nicht zu Unrecht, denn das Spektrum des Heliums wird wegen der hohen Anregungs- und Ionisierungsspannung dieses Elements in Gegenwart von viel Neon unterdrückt. Die Angabe „spektralrein“ ist jedoch für Neon

variation von  $\alpha$  nur geringfügig ist, wurde die Mitteltemperatur späterhin durchweg zu 383°K angesetzt.

3. Am Ende eines Versuches wurde von unten Gas in das Analysengefäß A abgezogen und gleichzeitig vom oberen Ende des Rohres her das Reservoir R gefüllt. Dadurch sank der Druck im Trennrohr, und während der Analyse der beiden Proben konnte sich bei diesem neuen Druck wieder das Gleichgewicht einstellen, worauf der Vorgang wiederholt wurde. Meist reichten drei Meßpunkte zur Festlegung des Maximums aus, die an einem Tage erledigt wurden. Durch Zufügen einer der beiden Komponenten wurde darauf der Druck wieder erhöht und zugleich ein neues Mischungsverhältnis hergestellt, so daß sich am nächsten Tag eine weitere Meßreihe anschließen ließ.

### Analysen

Die Gasmischung im Gefäß A wurde mit schmelzendem Eis zunächst auf 0° gebracht und das Quecksilber im Manometer durch die Stellschraube S genau auf das Spiegelbild eines eingeschmolzenen Glasdorns eingestellt. Der Druck wurde auf einem Präzisions-Spiegelmaßstab mit Halbmillimeterteilung abgelesen, so daß die Zehntelmillimeter sicher zu schätzen waren. Darauf fror man aus der Mischung den Ammoniak mit flüssiger Luft aus und pumpte das Neon weg. Den Restdruck des Ammoniaks bestimmte man wieder bei 0°.

### Gase

**Neon.** Das „spektralrein“ Neon des Handels in Glaszylinern war für unsere Zwecke nicht brauchbar. Es zeigte sich, daß es bis zu 1,9% He enthielt, das alle Versuche verfälschte<sup>9</sup>. Wir benutzten daher ausschließlich die in Trennrohranlagen isolierten Neonisotope <sup>20</sup>Ne und <sup>22</sup>Ne sowie deren Mischungen. Das Helium wurde in einem Endtrennrohr abgeschieden und das gewonnene Neon mit einem Gehalt der reinen Isotope von über 99% nochmals durch flüssigen Wasserstoff von allen höher siedenden Verunreinigungen befreit<sup>10</sup>.

**Ammoniak.** NH<sub>3</sub>, wurde aus reinstem NH<sub>4</sub>Cl mit KOH entwickelt. Das Gas wurde über festem KOH getrocknet und zweimal destilliert. — ND<sub>3</sub> wurde durch Zersetzen von Li<sub>3</sub>N mit einem Unterschuß an D<sub>2</sub>O erhalten. Das verflüssigte Rohgas blieb 20 Stdn. über vakuumpdestilliertem Natrium bei -78° stehen und wurde nach dieser Trocknung zweimal destilliert. Das mit der Gaswaage kontrollierte Molgewicht betrug 20,000 gegenüber dem theoretischen Wert 20,050.

### Ergebnisse

1. Im folgenden bezieht sich stets der Index 1 auf Neon, der Index 2 auf Ammoniak und der Index 12 auf Wechselwirkungen beider Gase. Das

irreführend und für den Kreis aller Verbraucher betrachtet letzten Endes wertlos.

<sup>10</sup> K. Clusius u. M. Huber, Experientia 6, 262 [1950].

Vorzeichen für den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  ist positiv gewählt, wenn das Neon nach der kalten Seite wandert. Diese Festsetzung ist aus Gründen der Eindeutigkeit notwendig, da im System  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  ein ausreichender Massenunterschied fehlt, dessen Richtung sonst zur Charakterisierung des Vorzeichens dient.

$\gamma_1$ ( $^{20}\text{Ne}$ )	$p_{\text{mm Hg}}$	$\Delta T$	$-\log Q$	$\alpha_s$
0,1878	258	169,9	0,06221	-0,0508
0,1860	299	170,0	0,06221	-0,0508
0,1877	635	170,1	0,06296	-0,0514
0,1858	674	169,7	0,06670	-0,0546
0,4923	283	170,1	0,05767	-0,0470
0,4917	304	170,2	0,05767	-0,0470
0,4914	613	170,1	0,05881	-0,0479
0,4911	654	169,8	0,06032	-0,0492
0,8031	256	169,5	0,04610	-0,0377
0,8034	274	169,5	0,04493	-0,0367
0,8054	535	169,4	0,04689	-0,0383
0,8056	563	169,8	0,04454	-0,0365

Tab. 1. Mit der Trennschaukel erhaltene Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha_s$  für  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  zwischen 10° und 179° C.

2. Die mit der *Trennschaukel* im System  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  gemessenen Werte  $\alpha_s$  (Tab. 1) sind als Funktion des Drucks in Abb. 3 wiedergegeben. Es zeigt sich, daß  $\alpha_s$  nur wenig vom Druck abhängt. Bei einer Druckzunahme von 300 auf 700 mm Hg wächst  $\alpha_s$  bei 18,7%  $^{20}\text{Ne}$  um 3%, bei 49,1%  $^{20}\text{Ne}$  nur noch um 2% und bei 80,5%  $^{20}\text{Ne}$  ist der Druckeinfluß praktisch verschwunden. Dieses Verhalten muß zwar als Realitätseffekt gedeutet werden, doch ist dieser offensichtlich von untergeordneter Bedeutung. Für die Vorzeichenumkehr bei Grews Versuchen kann er jedenfalls nicht verantwortlich gemacht werden.

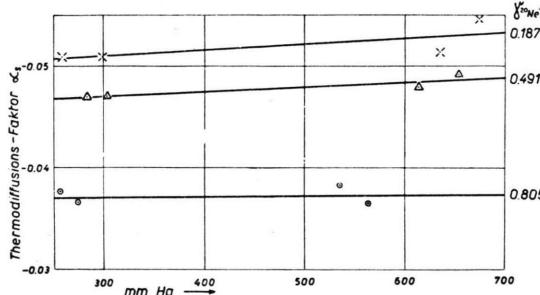


Abb. 3. Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha_s$  im System  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  nach Messungen mit einer sechsstufigen Trennschaukel.

3. Es sei daran erinnert, daß in einer binären Gas-mischung der 2. Virialkoeffizient  $\bar{B}$  sich im allgemeinen aus drei Anteilen zusammensetzt:

$$\bar{B} = \gamma_1^2 B_{11} + 2\gamma_1(1-\gamma_1)B_{12} + (1-\gamma_1)^2 B_{22}. \quad (5)$$

Der gemischte Koeffizient  $B_{12}$  ist dabei keineswegs der Mittelwert von  $B_{11}$  und  $B_{22}$ , sondern liegt näher am

$B$ -Wert des „idealeren“ Gases, hier also an  $B_{11}$ <sup>11</sup>. In grober Näherung kann  $B_{11} \approx B_{12}$  gesetzt werden, wodurch Gl. (5) übergeht in

$$\bar{B} \approx \gamma_1(2-\gamma_1)B_{11} + (1-\gamma_1)^2 B_{22}. \quad (6)$$

Diese Beziehung beschreibt, wenn alle experimentellen Unterlagen fehlen, die Mischungsabhängigkeit von  $\bar{B}$  jedenfalls besser als der lineare Ansatz

$$\bar{B} = \gamma_1 B_{11} + (1-\gamma_1) B_{22}, \quad (7)$$

nach dem die Abweichung von der Idealität erheblich größer, nämlich dem Partialdruck des realeren Gases proportional ist. Damit findet der geringe Einfluß des Realitätseffekts im System Neon/Ammoniak qualitativ eine ausreichende Erklärung.

$\gamma_1$ ( $^{20}\text{Ne}$ )	$\alpha_s$	$p_{\text{mm Hg}}$	$\log Q_{\text{max}}$ nach Tab. 3	$F = \frac{\alpha_s}{\log Q_{\text{max}}}$
0,187	-0,0524	520	-0,523 <sub>5</sub>	0,1000
0,491 <sub>5</sub>	-0,0483	600	-0,500	0,0966
0,804 <sub>5</sub>	-0,0375	680	-0,405	0,0926

Tab. 2. Bestimmung des Umrechnungsfaktors  $F$  für die mit dem Trennrohr durch  $Q_{\text{max}}$  gemessenen Entmischungen.

4. Da unsere Meßgenauigkeit einen mittleren Fehler von 2–3% aufweist, also von derselben Größenordnung wie der Realitätseffekt ist, sehen wir von seiner Berücksichtigung im folgenden überhaupt ab. Wir stellen also in der Tab. 2 den mit der Trennschaukel erhaltenen Werten  $\alpha_s$  unmittelbar die  $\log Q_{\text{max}}$ -Werte gegenüber, die aus den Trennrohrmessungen (s. Tab. 3) interpoliert werden. Nach Gl. (4) sollten beide Werte durch einen vom Mischungsverhältnis unabhängigen Proportionalitätsfaktor  $F$  verknüpft sein. Diese Erwartung ist nicht streng erfüllt, denn die  $F$ -Werte zeigen einen deutlichen Gang. Die Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gasmischung läßt sich gut durch die lineare Beziehung

$$F = 0,1022 - 0,012 \gamma_1 \quad (8)$$

darstellen. Diese empirische Gleichung wurde zur Umrechnung der mit dem Trennrohr gemessenen  $\log Q$ -Werte in den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_g$  (s. Tab. 3) für alle drei Systeme benutzt. Dieses Vorgehen dürfte gerechtfertigt sein, wenn man bedenkt,

a) daß die Viskositäten zweier Isotope sich wie die Wurzeln ihrer Massen verhalten, was bei unseren Gaspaaren nur Unterschiede von etwa 5% bedingt,

b) daß in der Trennrohrtheorie die Zähigkeit wieder nur mit  $\eta^{2/3}$  eingeht

<sup>11</sup> Siehe z. B. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik 1943, Bd. II. 1. Teil, S. 234 ff.

c) und daß der Einfluß der Zähigkeit durch unser Meßverfahren überhaupt weitgehend ausgeschaltet wurde.

Man kann die so erhaltenen  $F$ -Faktoren dem von Gl. (4) geforderten theoretischen Wert gegenüberstellen; danach müßte  $F$  unabhängig vom Mischungsverhältnis sein:

$$F = \frac{\alpha}{\log Q_{\max}} = \frac{2,303 \cdot 2,38 \cdot \bar{T}d}{Z \Delta T}$$

$$= \frac{2,303 \cdot 2,38 \cdot 383 \cdot 0,77}{149 \cdot (179 - 12)} = 0,0649.$$

Das Trennrohr sollte also  $1/0,0649 = 15,4$  idealen Trennstufen entsprechen, während nach Gl. (8) die experimentelle Trennstufenzahl 11,1 bei  $\gamma_1 = 1$  und 9,8 bei  $\gamma_1 = 0$  beträgt. Im Durchschnitt ist das Trennrohr also  $15,4/10,4 = 1,48$ -mal weniger wirksam, als die Theorie verlangt. Dies entspricht anderweitigen Erfahrungen, und im Hinblick auf den konzentrationsabhängigen Gang des  $F$ -Faktors erscheint es zweifelhaft, ob die Vereinfachungen und Mittelwertsbildungen für die Gasparameter in der Theorie wirklich zweckmäßig vorgenommen worden sind. Sicher ist auch die Temperaturverteilung zwischen heißer und kalter Wand noch vom Mischungsverhältnis abhängig, was in der Theorie nicht berücksichtigt ist.

5. Wir gehen nun zu den mit dem *Trennrohr* in der besprochenen Weise erhaltenen  $\alpha_g$ -Werten über und zeigen zunächst die Druckabhängigkeit des Trennfaktors auf Abb. 4, wobei wir uns wieder auf

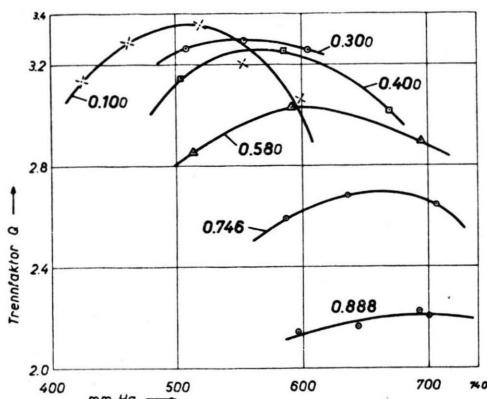


Abb. 4. Druckabhängigkeit des Trennfaktors  $Q$  für verschiedene Mischungen mit konstantem  $\gamma$  ( $^{20}\text{Ne}$ ) im System  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$ , s. a. Tab. 3. Die Ordinate gibt negative Werte.

das Beispiel  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  beschränken. Mit steigendem Neongehalt rückt das Maximum von 500 auf 700 mm Hg, ein Verhalten, das auch den beiden anderen Gaspaaren eigenmäßig ist.

<sup>12</sup> E. J. Hellund, Phys. Rev. **57**, 328 [1940].

Die Ergebnisse für die  $Q_{\max}$ -Werte sind in Tab. 3 zusammengestellt. Eine graphische Darstellung findet sich auf Abb. 6 im Absatz über die theoretische Auswertung. Es tritt nicht nur im System  $^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$ , sondern auch bei  $^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$  eine Vorzeichenumkehr ein, obwohl hier die Massendifferenz fünf Atomgewichtseinheiten, also etwa 30% beträgt!

System	$\gamma^{\text{Neon}} = \gamma_1$	$\log Q_{\max}$ [beobachtet]	Thermodiffusionsfaktor $\alpha_g$ [berechnet mit Gl. (8)]
$^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$	0,104	—0,5260	—0,0531
	0,298	—0,5185	—0,0512
	0,399	—0,5112	—0,0500
	0,582	—0,4781	—0,0456
	0,746	—0,4323	—0,0405
	0,889	—0,3424	—0,0314
$^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$	0,100	—0,2365	—0,0239
	0,298	—0,2041	—0,0201
	0,400	—0,1723	—0,0168
	0,585	—0,1018	—0,0097 <sub>5</sub>
	0,839	+ 0,0697	+ 0,0064
	0,892	+ 0,1297	+ 0,0119
$^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$	0,098	—0,1072	—0,0108
	0,248	—0,0700	—0,0069
	0,595	+ 0,0986	+ 0,0094
	0,894	+ 0,3793	+ 0,0348

Tab. 3. Thermodiffusionsfaktoren für Neon-Ammoniak bei 383° K.

Ein unmittelbarer Vergleich unserer Werte mit denen von Grew ist nicht möglich, da dieser Autor nur graphische Darstellungen gegeben hat. Es zeigt sich, daß die Konzentration, bei der nach Grew der Vorzeichenwechsel erfolgt, gut bestätigt werden kann. Auch sind die von ihm beobachteten Entmischungen  $\Delta\gamma$  als Funktion von  $\gamma$  mit unseren Werten verträglich. Dagegen ist die mit Hilfe der Trennrohrtheorie von Grew abgeleitete  $\alpha$ -Kurve nicht in Ordnung und hat die falsche Krümmungsrichtung.

6. Wir haben noch einige Versuche im ternären System  $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$  angestellt, die auf Abb. 5 wiedergegeben sind. Im allgemeinen Fall ist die Thermodiffusion in ternären Mischungen recht verwickelt<sup>12</sup>. Hat man jedoch eine *isotope* Mischung mit den Komponenten  $i, j, k$ , so liegen wieder einfache Verhältnisse vor<sup>13</sup>. Dann gilt beispielsweise

$$\text{grad } \gamma_k = \gamma_k (\gamma_i \alpha_{ki} + \gamma_j \alpha_{kj}) \text{ grad } \ln T \quad (9)$$

und zwei weitere entsprechende Beziehungen für  $\gamma_i$  und  $\gamma_j$ , bei sinngemäßer Vertauschung der Koeffizienten.

Wir haben nun festgestellt, daß Gl. (9) auch für ein ternäres System gültig bleibt, in dem nur zwei

<sup>13</sup> R. C. Jones, Phys. Rev. **59**, 1019 [1941].

Komponenten, nämlich  $i$  und  $j$ , Isotope sind, während die dritte Komponente  $k$  sich auf eine andere Molekelsorte bezieht:

$$i: {}^{20}\text{Ne}; \quad j: {}^{22}\text{Ne}; \quad k: \text{NH}_3. \quad (10)$$

Um dies zu beweisen, müssen wir zeigen, daß  $\alpha_{ki}$  und  $\alpha_{kj}$  Konstanten sind. Mit unserem Analysenverfahren erhalten wir aber diese Größen nicht direkt, da wir nur  $\text{grad } \gamma_k$  bzw. einen Gradienten  $\text{grad } \gamma_m$  mit

$$\gamma_m = \gamma_i + \gamma_j, \quad (11)$$

nicht aber  $\text{grad } \gamma_i$  und  $\text{grad } \gamma_j$  bestimmen. Denn dazu wären massenspektroskopische Messungen nötig.

Wir formen Gl. (9) zweckmäßig um durch die Substitution

$$\alpha_m = (\gamma_i \alpha_{ki} + \gamma_j \alpha_{kj}) / (\gamma_i + \gamma_j) \quad (12)$$

und erhalten die Gleichung

$$\text{grad } \gamma_k = \gamma_k \gamma_m \alpha_m \text{ grad ln } T, \quad (13)$$

die nur noch Größen enthält, die wir direkt messen. Sind nun  $\alpha_{ki}$  und  $\alpha_{kj}$  konstant, so muß bei konstantem  $\gamma_k$ , d. h. bei einer vorgegebenen Ammoniakzusammensetzung, der Faktor  $\alpha_m$  eine lineare Funktion von  $\gamma_m$  sein.

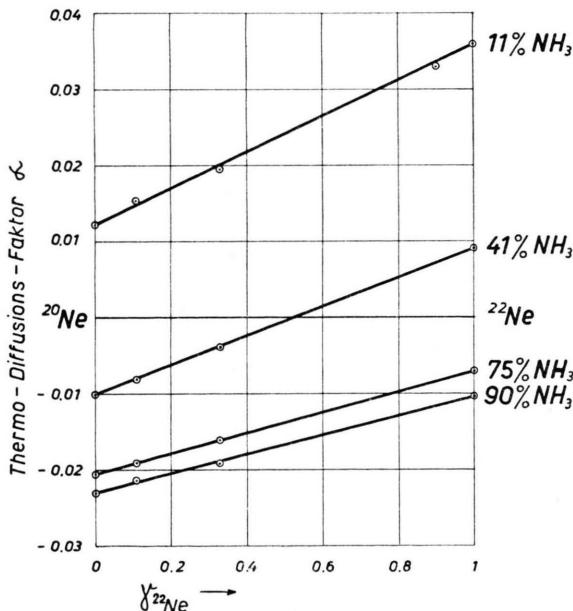


Abb. 5. Der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  ( $\text{Ne}/\text{NH}_3$ ) im ternären System  ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$ , dargestellt für konstante  $\text{NH}_3$ -Werte als Funktion der Isotopenzusammensetzung  ${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne}$ .

niakkonzentration, nach Gl. (12)  $\alpha_m$  eine lineare Funktion von  $\gamma_i$  bzw.  $\gamma_j$  sein. Diese Forderung wird durch unsere Ergebnisse nach Abb. 5 gut bestätigt.

Dieser Befund macht ferner verständlich, daß die Grewschen Versuche durch Verwendung von normalem Neon, das ein Isotopengemisch ist, nicht beeinträchtigt wurden.

### Theoretische Auswertung

1. Wir erinnern vorweg an die auffallende Tatsache, daß die Wechselwirkungsenergie zwischen polaren und unpolaren Molekülen das gleiche Verhalten wie die Wechselwirkung zwischen rein unpolaren Molekülen zeigt<sup>14</sup>. Dieser Umstand berechtigt uns, vom permanenten Dipolmoment des Ammoniaks ganz abzusehen, da es bei der Thermo-diffusion auf die Wechselwirkung des polaren Ammoniaks mit unpolarem Neon ankommt. Die theoretische Behandlung wird dadurch recht vereinfacht.

Zur quantitativen Darstellung der in Tab. 3 gemessenen  $\alpha$ -Werte wurde die Chapmansche Theorie der Thermo-diffusion in der Kiharaschen Näherung für das Lennard-Jonessche (6,12)-Potential benutzt<sup>15</sup>. Diese ist nach Mason<sup>16</sup> besser als die 1. Näherung von Chapman, aber nicht ganz so gut wie dessen 2. Näherung; sie empfiehlt sich indessen vor dieser durch ihre viel einfachere Form. Es wird danach

$$\alpha = (6 C^\star - 5) g, \quad (14)$$

$$g = \frac{\gamma_1 S_1 - \gamma_2 S_2}{\gamma_1^2 Q_1 + \gamma_2^2 Q_2 + \gamma_1 \gamma_2 Q_{12}}, \quad (15)$$

$$S_1 = \frac{2}{5} \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \left( \frac{2 M_2}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} \frac{\Omega_{12}^{(2,2)\star}}{\Omega_{12}^{(1,1)\star}} \frac{\sigma_1^{-2}}{\sigma_{12}^{-2}} - \frac{8 M_1 M_2 A^\star}{5 (M_1 + M_2)^2} - \frac{3 M_2 (M_2 - M_1)}{(M_1 + M_2)^2} \quad (16)$$

und entsprechend  $S_2$  mit vertauschten Indizes für die beiden Molekelsorten. Weiter wird

$$Q_1 = \frac{2}{5} \frac{2}{(M_1 + M_2) M_2} \left( \frac{2 M_2}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} \frac{\Omega_{12}^{(2,2)\star}}{\Omega_{12}^{(1,1)\star}} \frac{\sigma_1^{-2}}{\sigma_{12}^{-2}} \left[ 3 M_2^2 + M_1^2 + \frac{8}{5} M_1 M_2 A^\star \right] \quad (17)$$

und entsprechend  $Q_2$  mit vertauschten Indizes für die beiden Molekelsorten. Schließlich ist

<sup>14</sup> F. London, Trans. Faraday Soc. **33**, 8 [1937].  
<sup>15</sup> Siehe bei J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss u.

R. B. Bird, „Molecular Theory of Gases and Liquids“, Wiley and Sons 1954, S. 609.  
<sup>16</sup> Private Mitteilung.

$$Q_{12} = \frac{2}{5} \left[ \frac{15(M_1 - M_2)^2}{(M_1 + M_2)^2} + \frac{32 M_1 M_2 A^*}{(M_1 + M_2)^2} \right] + \frac{8}{5} \frac{(M_1 + M_2)}{(M_1 M_2)^{1/2}} \frac{\Omega_1^{(2,2)} \star \Omega_2^{(2,2)} \star \sigma_1^2 \sigma_2^2}{(\Omega_{12}^{(1,1)} \star)^2 \sigma_{12}^4}. \quad (18)$$

Man erkennt, daß in den Gln. (14) bis (18) wenigstens vier Unbekannte vorkommen; neben  $A^*$  und  $C^*$  noch die Quotienten der Stoßintegrale und Wirkungsquerschnitte, für die wir die Abkürzungen einführen:

$$\omega_1 = \frac{\Omega_1^{(2,2)} \star \sigma_1^2}{\Omega_{12}^{(1,1)} \star \sigma_{12}^2}; \quad \omega_2 = \frac{\Omega_2^{(2,2)} \star \sigma_2^2}{\Omega_{12}^{(1,1)} \star \sigma_{12}^2}. \quad (19a), (19b)$$

Da  $A^*$  für unsere mittlere Versuchstemperatur von 383°K und die später begründete Wechselwirkungsenergie  $\varepsilon_{12}/k = 85^\circ$  den Wert 1,10 annimmt, lassen sich alle von den Massen herrührenden Zahlenfaktoren für  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_{12}$  ermitteln. Auch ohne Kenntnis von  $C^*$  ergeben sich dann  $\omega_1$  und  $\omega_2$  für die aus Tab. 3 graphisch bestimmten  $\alpha_g$ -Werte an den Rändern  $\gamma_1 = 1$  und  $\gamma_1 = 0$  durch eine Ausgleichsrechnung zu

$$\omega_1 = 0,895 \text{ und } \omega_2 = 2,32.$$

Aus diesen  $\omega$ -Werten folgt nach (14) ff. für  $(6C^* - 5)$  der Wert 0,570, welcher die Ergebnisse für alle drei Gaspaare am besten wiedergibt.

	$^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$	$^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$	$^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$
$S_1$	$0,484 \omega_1 - 0,265 = 0,168$	$0,451 \omega_1 - 0,325 = 0,079$	$0,400 \omega_1 - 0,440 = -0,082$
$S_2$	$0,328 \omega_2 - 0,650 = 0,111$	$0,354 \omega_2 - 0,569 = 0,252$	$0,400 \omega_2 - 0,440 = 0,488$
$Q_1$	$2,27 \omega_1 = 2,03$	$2,28 \omega_1 = 2,04$	$2,30_5 \omega_1 = 2,06$
$Q_2$	$2,38 \omega_2 = 5,51$	$2,35 \omega_2 = 5,45$	$2,30_5 \omega_2 = 5,35$
$Q_{12}$	$3,56 + 1,29 \omega_1 \omega_2 = 6,24$	$3,53 + 1,28_5 \omega_1 \omega_2 = 6,19_5$	$3,52 + 1,28 \omega_1 \omega_2 = 6,17$

Tab. 4.  $S$ - und  $Q$ -Werte für Neon-Ammoniak bei 383°K.  $A^* = 1,100$ ;  $C^* = 0,9283$ ;  $\omega_1 = 0,895$ ;  $\omega_2 = 2,32$ .

2. In Tab. 4 sind die Größen, die in die Gl. (15) zur Berechnung des  $g$ -Faktors eingehen, zusammengestellt. Mit ihnen wurden in Abb. 6 die ausgezogenen Kurven berechnet, während die  $\alpha_g$ -Werte als Punkte eingetragen sind. Die Übereinstimmung von Beobachtung und Theorie ist recht befriedigend.

3. Man hat noch zu zeigen, daß die Werte für  $C^*$ ,  $\omega_1$  und  $\omega_2$  nicht bloß rechnerische Interpolationsgrößen sind, sondern daß ihnen eine reelle physikalische Bedeutung zukommt. Tatsächlich passen sie zu den gaskinetischen Größen von Neon und Ammoniak so gut, wie man es nur erwarten kann.

Aus dem Wert 0,57 für  $(6C^* - 5)$ , d. h. 0,9283 für  $C^*$ , folgt nach Hirschfelders Buch (Tab. S. 1128/29)  $T_{12}^* = 4,50$ . Damit wird die Tiefe der Potentialmulde für die Wechselwirkung von Neon und Ammoniak  $\varepsilon_{12}/k = 383/4,50 = 85^\circ$ . Weiter wird  $\Omega_{12}^{(1,1)} \star$  nach der Tab. S. 1126/27 zu 0,8610 gefunden. Setzt man aus Viskositätsmessungen für Neon:

$$\varepsilon_1/k = 35,7^\circ$$

und  $\sigma_1 = 2,79 \text{ \AA}$ , so wird  $\sigma_1^2 = 7,79$  und  $T_1^* = 10,7$ , also  $\Omega_1^{(2,2)} \star = 0,815$ . Daraus folgt  $\Omega_1^{(2,2)} \star \sigma_1^2 = 6,35$  und  $\Omega_{12}^{(1,1)} \star \sigma_{12}^2 = \frac{\Omega_1^{(2,2)} \star \sigma_1^2}{\omega_1} = \frac{6,35}{0,895} = 7,10$ . Wegen  $\sigma_{12}^2 = \frac{7,10}{0,861} = 8,24$  wird  $\sigma_{12} = 2,87 \text{ \AA}$ .

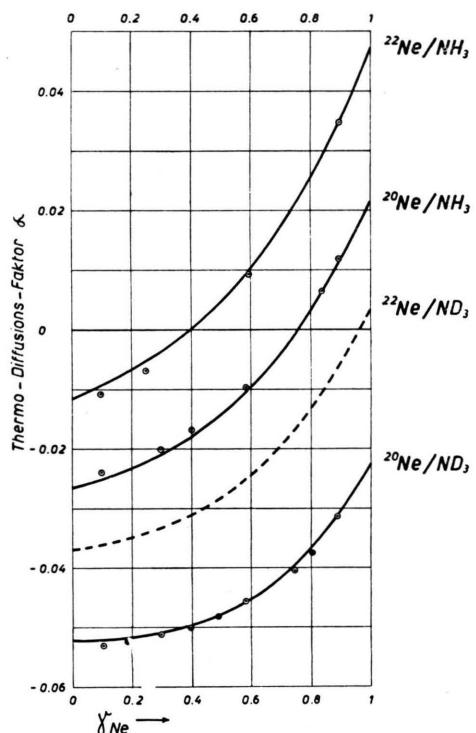


Abb. 6. Vergleich der experimentell bestimmten Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha_g$  und  $\alpha_s$  (Meßpunkte) mit den nach Gln. (14)–(18) und Tab. 4 berechneten Werten für die Systeme  $^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$ ,  $^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$  und  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  (ausgezogene Kurven). Die gestrichelte Kurve wurde für das System  $^{20}\text{Ne}/\text{ND}_3$  berechnet.

Dieser Wert für den mittleren Wirkungsdurchmesser beim Stoß von Neon mit Ammoniak ist nur wenig größer als der Wert für reines Neon. Das entspricht durchaus der Erfahrung bei anderen Gaspaaren, z. B.  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  und  $\text{N}_2/\text{H}_2$  und weist darauf

hin, daß die abgeschlossene Elektronenanordnung des Wasserstoffs und Neons viel leichter in das Elektronengebäude des Stoßpartners eindringt als umgekehrt.

Für Ammoniak folgt aus

$$\Omega_2^{(2,2)} \star \sigma_2^2 = \omega_2 \Omega_{12}^{(1,1)} \star \sigma_{12}^2 = 2,32 \cdot 7,10 = 16,48 .$$

Der letztere Wert läßt sich jedoch bei einer Molekel mit Dipolmoment nicht ohne weiteres in rationeller Weise zerlegen. Immerhin erhält man mit der groben Näherung  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{12}^2 / \varepsilon_1$  für Ammoniak:

$$\frac{\varepsilon_2}{k} = \frac{85^2}{35,7} = 203^\circ ;$$

für  $T_2^* = 383/203 = 1,89$  wird

$$\Omega_2^{(2,2)} \star = 1,20, \quad \sigma_2 = 3,70 \text{ Å} .$$

Auch dieser Wert für den Wirkungsradius des Ammoniaks ist von der richtigen Größe, da man aus Viskositätsmessungen 4,04 Å findet.

4. Nach (14) verschwindet der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$ , wenn  $g$  verschwindet. Dies trifft zu, falls nach (15)

$$\gamma_1/\gamma_2 = S_2/S_1 \quad (19)$$

wird. Diese Bedingungsgleichung legt in Abb. 6 die Konzentrationen fest, bei denen  $\alpha$  sein Vorzeichen wechselt. Man findet nach Tab. 5 eine gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung.

System	nach Gl. (19) u. Tab. 4 berechnet	nach den Werten von Tab. 3 beobachtet
$^{22}\text{Ne}/\text{NH}_3$	40% $^{22}\text{Ne}$	42% $^{22}\text{Ne}$
$^{20}\text{Ne}/\text{NH}_3$	76% $^{20}\text{Ne}$	75% $^{20}\text{Ne}$

Tab. 5. Berechnetes und beobachtetes Mischungsverhältnis für den Vorzeichenwechsel im System Neon-Ammoniak.

5. Die Lage der  $\alpha$ -Kurve im System  $^{22}\text{Ne}/\text{ND}_3$  läßt sich mit den bereits bekannten Werten für  $A^*$ ,  $C^*$ ,  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ebenfalls sofort angeben. Sie ist gestrichelt in Abb. 6 eingezzeichnet, wobei die Werte

$$S_1 = 0,013, \quad S_2 = 0,350,$$

$$Q_1 = 2,045, \quad Q_2 = 5,40, \quad Q_{12} = 6,18$$

benutzt wurden. Nach diesen Daten ist die Vorzeichenumkehr für  $\alpha$  bei 96%  $^{22}\text{Ne}$  zu erwarten.

Wir haben dieses System experimentell nicht untersucht. Der Umkehrereffekt liegt hier bei einer so hohen Neonkonzentration, daß sein Nachweis wegen der äußerst geringen Entmischungen sich nicht ganz einfach gestaltet. Man könnte in diesem und analogen Fällen den Umstand benutzen, daß in einem längeren Trennrohr je nach der Ausgangsmischung am oberen

oder unteren Ende sich die Zusammensetzung der Mischung mit  $\alpha=0$  im Gleichgewicht einstellen muß. Denn eine solche „Umkehrermischung“ muß sich in einem Trennrohr ebenso verhalten wie ein azeotropes Gemisch in einer Rektifikations säule.

6. Wir gehen noch einen Schritt weiter und fragen uns bei Betrachtung von Abb. 6, welche Massendifferenz zwischen Ammoniak und Neon mindestens notwendig ist, um den Umkehrereffekt aufzuheben. Man sieht ohne weiteres, daß in den Mischungen von  $^{20}\text{Ne}$  mit Ammoniak der Übergang  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2\text{D} \rightarrow \text{NHD}_2 \rightarrow \text{ND}_3$  die  $\alpha$ -Kurve Schritt für Schritt nach negativen Werten hin verschiebt. Dabei wandert die Zusammensetzung der Mischung, bei der die Vorzeichenumkehr erfolgt, nach  $\gamma_1=1$  hin und erreicht diesen Wert, sobald  $S_1=0$  geworden ist. Dann wird nach (16)

$$M_1 \omega_1 \sqrt{\frac{2 M_2}{M_1 + M_2}} = \left( \frac{M_2}{M_1 + M_2} \right)^2 (4 M_1 A^* + 7,5 (M_2 - M_1)) . \quad (20)$$

Die Gleichung hat eine Lösung für  $M_1 = 20$ ,  $M_2 = 18,4$ . Danach ist im System  $^{20}\text{Ne}/\text{NH}_2\text{D}$  noch eine Vorzeichenumkehr zu erwarten, da die Masse von  $\text{NH}_2\text{D}$  achtzehn Einheiten entspricht. Sie sollte bei 93,5%  $^{20}\text{Ne}$  liegen, wie die nähre Rechnung zeigt. Im System  $^{20}\text{Ne}/\text{NHD}_2$  sind dagegen alle  $\alpha$ -Werte bereits negativ.

Eine analoge Gleichung, die aus (20) durch Vertauschung der Indizes hervorgeht, gilt in der Ammoniakecke für  $\gamma_1=0$ ,  $S_2=0$ . Hier findet man eine Lösung für das Wertepaar  $M_1 = 23,7$ ,  $M_2 = 17$ . Dabei erfolgt eine Vorzeichenumkehr in dem radioaktiven Neon enthaltenden System  $^{23}\text{Ne}^*/\text{NH}_3$  bei 29,5%  $^{23}\text{Ne}^*$ , während eine weitere — übrigens hypothetische — Massenvermehrung des Neons die  $\alpha$ -Kurven ausschließlich in den positiven Bereich schiebt.

Auf Grund dieser Rechnungen kann man voraussagen, daß in dem untersuchten Temperaturbereich alle denkbaren Neon-Ammoniaksysteme eine Umkehr des Vorzeichens von  $\alpha$  oder überhaupt nur negative  $\alpha$ -Werte zeigen müssen.

7. Solche Betrachtungen haben interessante praktische Konsequenzen. Sie führen zur Festlegung der Bedingungen, bei denen in einem Mehrkomponentensystem ein Gas durch Thermodiffusion zwischen zwei andere geschoben wird. Ein derartig gefülltes und betriebenes Trennrohr besitzt die Eigenschaften einer nahezu idealen semipermea-

blen Wand, mit der sich die in der klassischen Thermodynamik so häufig benutzten Gedankenexperimente bei vielen Gasmischungen tatsächlich ausführen lassen.

Wir haben gefunden, daß beim Neon bestimmte D-haltige Methane für diesen Zweck noch geeigneter sind als die Ammoniak. Mit ihrer Hilfe ließ sich das seltene, in der Natur nur zu 0,26% vorkommende Neonisotop  $^{21}\text{Ne}$  gegenwärtig bis auf 53,7% anreichern, worüber später berichtet werden soll.

Anm. b. d. Korr.: 1. Inzwischen wurde mit einer  $\text{CD}_4\text{-CD}_3\text{H}$ -Mischung als Hilfsgas eine  $^{21}\text{Ne}$ -Konzentration von 98,9% erreicht, wobei die Konzentration der flankierenden Isotope auf 0,4%  $^{22}\text{Ne}$  und 0,7%  $^{20}\text{Ne}$  herabgedrückt werden konnte. Dies veranschaulicht die außerordentliche Selektion, derer das Trennrohr bei richtiger Anwendung fähig ist.

2. Herr P. Flubacher hat bei uns Versuche mit Gasen vom Molgewicht 30 bis 40 begonnen, wie  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{HCl}$ , A und entsprechenden isotopen Verbindungen. Dabei wurde im System  $\text{CH}_3\text{NH}_2/\text{A}$  der Umkehreffekt für  $\alpha$  in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis gefunden. Er zeigt übrigens eine erhebliche Temperaturabhängigkeit, die noch näher untersucht werden muß.

## Die Trenndüse

### Ein neues Element zur Gas- und Isotopentrennung

Von E. W. BECKER, K. BIER und H. BURGHOFF

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforschg. **10a**, 565—572 [1955]; eingegangen am 21. Juni 1955)

Bei der Ausströmung eines Gas- oder Isotopengemisches aus einer Düse tritt unter geeigneten Druckbedingungen eine teilweise räumliche Entmischung der Komponenten ein, die sich durch Anbringen einer Abschäblende für eine präparative Trennung ausnutzen läßt. Die Eigenschaften der als Trenndüse bezeichneten Kombination aus Düse und Abschäblende werden mit verschiedenen Gas- und Isotopengemischen ermittelt und im Hinblick auf die praktische Isotopentrennung diskutiert. Die zwischen den Gasströmen erreichbaren Trennfaktoren stimmen etwa mit denen einer Hertzschene Trennwandeinheit überein. Der Ersatz der feinporenen Wände durch Trenndüsen führt jedoch zu einer erheblich größeren Betriebssicherheit und ermöglicht, bei gleichem Aufwand für die Trennelemente, einen wesentlich höheren Gasdurchsatz.

Bei Versuchen zur Erzeugung eines intensiven Wasserstoff-Molekularstrahls mit einer Laval-Düse<sup>1</sup> haben wir beobachtet, daß die mit Staurohr und Manometer gemessene scheinbare Molekularstrahlintensität außerordentlich ansteigt, wenn dem Wasserstoff eine geringe Menge eines schweren Gases zugesetzt wird. Aus Abb. I geht hervor, daß beispielsweise 4% Argon genügen, um die scheinbare Molekularstrahlintensität zu versechsfachen. Die Abhängigkeit des Effektes von der Masse und vom Wirkungsquerschnitt des Zusatzgases ließ vermuten, daß die Erscheinung auf einer weitgehenden Trennung der Komponenten im Strahl beruht, bei der die leichte bevorzugt aus dem Strahl ausscheidet, während die im Staurohr angereicherte schwere durch langsamere Effusion einen höheren Druck bewirkt.

Bei dem Versuch, diese Vorstellung experimentell zu bestätigen, stellte sich heraus, daß ein wesent-

licher Teil der angenommenen Trennung bereits im Raum zwischen der Düse und der ersten Abschäblende vor sich geht. Mit verschiedenen Testgemischen konnten zwischen dem die Blende passierenden Kern- und dem von ihr abgeschälten Mantelstrahl Trennfaktoren erzielt werden, die denen einer Hertzschene Trennwandeinheit<sup>2</sup> entsprachen. Da der Gasdurchsatz einer einzelnen, nur 0,5 mm weiten Düse in der Größenordnung von Normallitern pro Stunde lag, wurde klar, daß die Kombination aus Laval-Düse und Abschäblende ein praktisch brauchbares Trennelement darstellt, das auch für die Isotopentrennung geeignet ist.

In der vorliegenden Arbeit werden die charakteristischen Eigenschaften des als Trenndüse bezeichneten Elementes in einer Reihe orientierender Versuche mit Gas- und Isotopengemischen ermittelt und im Hinblick auf die praktische Isotopentrennung diskutiert.

<sup>1</sup> E. W. Becker u. K. Bier, Z. Naturforschg. **9a**, 975 [1954].

<sup>2</sup> G. Hertz, Z. Phys. **79**, 108 [1932].