

Das Trennrohr¹

XVII. Darstellung des seltenen Isotops ^{21}Ne in einer Reinheit von 99,6%

Von K. CLUSIUS, M. HUBER, H. HÜRZELER und E. SCHUMACHER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **11 a**, 702—709 [1956]; eingegangen am 23. Juni 1956)

Aus 60 Liter Neon wird in 5 Schritten ein Konzentrat gewonnen, das maximal 12,6% ^{21}Ne enthält, während gewöhnliches Neon nur 0,25% dieses Isotops aufweist. Die Konzentrationsverteilung der drei Isotope ^{20}Ne , ^{21}Ne , ^{22}Ne in der Trennanlage wird gemessen und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Auf Grund unveröffentlichter Studien über die Thermodiffusionsfaktoren von Methan-Neongemischen ist zu erwarten, daß deuterierte Methane als Hilfsäste für die Trennung der Neonisotope geeignet sind. Es gelingt tatsächlich durch Zusatz eines $\text{CD}_4/\text{CD}_3\text{H}/\text{CH}_2\text{D}_2$ -Gemisches in einem 175-Tage-Versuch, aus einem Konzentrat von 92,9% ^{22}Ne , 3,95% ^{21}Ne und 3,15% ^{20}Ne die Randisotope gerader Masse so weit zu beseitigen, daß ein Neon mit 99,6% ^{21}Ne zurückbleibt, das nur noch je 0,2% ^{22}Ne und ^{20}Ne enthält. Diese Anreicherung entspricht einem Trennfaktor von 96 700. Die Reinheit der erhaltenen Gase wird durch Hyperfeinstruktur-Aufnahmen an der Linie 5852 Å gezeigt. Im Anhang werden technische Daten und die dreifachen Vorteile des Hilfsästes erörtert. Der Fremdgaszusatz erlaubt 1. die Verwendung größerer Trennanlagen bei beschränkten Gasmengen; 2. die Einstellung einer optimalen Verteilung des Trenngutes in der Anlage bei Berücksichtigung der gaskinetischen Eigenschaften der Trenngas/Hilfsäst-Gemische; 3. die Verbesserung der Trenneigenschaften einer vorhandenen Anlage durch Vorgabe günstiger Betriebsdrucke.

Neon besteht aus drei Isotopen mit der Häufigkeit²:

90,92% ^{20}Ne ; 0,25% ^{21}Ne ; 8,82% ^{22}Ne .

Anreicherungen und Reindarstellungen der Randisotope gerader Masse sind wiederholt vorgenommen worden, aber die Isolierung des ungeraden seltenen Isotops ist bisher nicht gelungen. KOCH erhielt mit einem elektromagnetischen Separator 0,2 γ angereichertes ^{21}Ne , das von RASMUSSEN zu Hyperfeinstrukturaufnahmen verwendet wurde³. Es war mit ^{20}Ne verdünnt, weil im Auffänger die Masse des Hydrids ^{20}NeH auf dieselbe Stelle wie die von ^{21}Ne fällt. Die Metalleile des großen Massenspektrogrammengaben anfangs so viel Wasserstoff ab, daß überhaupt erst nach stundenlangem Betrieb etwa gleiche Mengen ^{20}Ne und ^{21}Ne im Auffänger erhalten wurden. Es ist ein großer Nachteil der magnetischen Separatoren, daß bei der Trennung von Gasen auf etwa 1000 zugeführte Atome nur 1 Ion gebildet wird. Dieser Materialbedarf macht es unmöglich, den Trennvorgang zur weiteren Reinigung des Produkts zu wiederholen. Ein besseres Ergebnis kann man von einem Neongemisch erwarten, in dem ^{21}Ne angereichert und das störende Isotop ^{20}Ne abgereichert ist. Schon eine Konzentration von 6—8%

^{21}Ne würde die Schwierigkeiten der elektromagnetischen Trennung erheblich vermindern. Herr RASMUSSEN ersuchte uns daher, die Aussichten zur Herstellung eines solchen Gemisches abzuschätzen.

Im folgenden berichten wir zunächst über eine derartige Anreicherung. Anschließend wird jedoch gleich die Reindarstellung von ^{21}Ne beschrieben, die durch Zusatz deuterierter Methane gelingt. Die Einfachheit der benutzten Mittel steht dabei in keinem Verhältnis zu dem für eine elektromagnetische Separation nötigen Aufwand. Außer den schon vorhandenen Trennrohren und einem Massenspektrometer NIERScher Bauart für die Überwachungsanalysen kam uns die Institutsanlage für flüssigen Wasserstoff sehr zu staatten⁴. Denn mit diesem Kühlmittel ist es möglich, Neon in einer großen Vakuumapparatur rasch an beliebige Stellen zu verschieben, in Kolben zu füllen, von anderen Gasen zu trennen usw., ohne daß der geringste Verlust eintritt.

Der Trennprozeß verlief in zwei Abschnitten:

1. Die Vorkonzentration, bei der man die Randisotope ^{20}Ne und ^{22}Ne weitgehend entfernte;
2. die eigentliche Reindarstellung, welche durch den erwähnten Kunstgriff möglich wurde⁵.

³ J. KOCH, Mass Spectroscopy in Physics Research. Nat. Bur. Stand. Circ. **522**, 165 [1953]. — J. KOCH u. E. RASMUSSEN, Phys. Rev. **76**, 1417 [1949].

⁴ K. CLUSIUS, Z. Naturforschg. **8 a**, 479 [1953].

⁵ K. CLUSIUS, Helv. Phys. Acta **22**, 473 [1949].

¹ Vorläufige Mitteilg. über ^{21}Ne siehe J. Chem. Phys. **24**, 167 [1956]. Letzte Veröffentl.: Das Trennrohr, XVI. Reindarstellung des Isotops ^{136}X ; Z. Naturforschg. **10 a**, 809 [1955].

² A. O. NIER, Phys. Rev. **79**, 450 [1950].



Die Vorkonzentration

Die Anreicherung mußte so geleitet werden, daß möglichst kein ^{21}Ne verloren ging. In der rigorosen Erfüllung dieser Forderung ist die hauptsächliche Schwierigkeit bei der Konzentrierung eines seltenen, von anderen Isotopen eingefaßten Elements in einem kontinuierlichen Prozeß zu sehen. Bei einem so seltenen Mittelisotop, wie dem ^{21}Ne , liegt die Situation nämlich wesentlich anders, als bei den häufigeren Randisotopen. Will man hochprozentiges ^{20}Ne oder ^{22}Ne darstellen, so spielt es eine geringe Rolle, ob in der Trennanlage irgendwelche Gemische dieser Isotope zurückbleiben, die später nicht weiter aufgearbeitet werden. Eine Konzentration auf 99,5% ^{20}Ne bzw. ^{22}Ne wird gewöhnlich für eine hohe Reinheit angesehen und genügt fast allen Bedürfnissen. Aber diese Reinheit ist ganz unzureichend für die hier behandelte Aufgabe. Sie bedeutet nämlich, daß praktisch das gesamte ^{21}Ne auf der leichten oder schweren Seite der Anlage durchbricht und mit den „reinen“ Endprodukten gerader Masse verloren geht.

Es dürfen daher nur Fraktionen aus dem Prozeß ausscheiden, die absolut genommen keine nennenswerten Mengen ^{21}Ne mehr enthalten. Alle anderen Gasgemische müssen erneut verarbeitet werden. Diese Vorschrift läuft darauf hinaus, daß schließlich auch ^{20}Ne und ^{22}Ne im Zustand großer Reinheit gewonnen werden.

Wir folgen dem Verlauf der Voranreicherung an Hand des Fließ-Schemas Abb. 1. In ihm ist die zeitliche Aufeinanderfolge der durchgeführten Opera-

tionen von links nach rechts fortschreitend nebeneinander dargestellt. Es standen 60 Liter technisches Neon zur Verfügung, die 154 cm^3 ^{21}Ne enthielten. Außer Helium war noch Stickstoff zugegen; doch störten diese Verunreinigungen nicht.

1. Schritt. Theoretisch muß ^{21}Ne in einer Trennanlage im Bereich einer Mischung gleicher Mengen ^{20}Ne und ^{22}Ne , der die durchschnittliche Massenzahl 21 zukommt, am stärksten konzentriert werden. Dabei ist der Gleichgewichtszustand vorausgesetzt, dessen Eintritt aber nicht abgewartet werden kann. Es erschien vielmehr vorteilhaft, auf der schweren Seite eine etwas kleinere ^{22}Ne -Konzentration zuzulassen, um auf der leichten Seite die Abscheidung der Hauptmenge des ^{20}Ne möglichst frei von ^{21}Ne zu erleichtern. Wir benutzten eine Anlage von 15 m Länge, der ein totaler Trennfaktor

$$Q(20/22) = 13\,000$$

zukam, falls kein Gas entnommen wurde. Während 48 Liter ^{20}Ne in einer Reinheit von 99,95% anfielen, traten auf der schweren Seite 12 Liter Neon mit 45% ^{22}Ne und 1,1% ^{21}Ne aus. Dieses Konzentrat enthielt noch 130 cm^3 oder 85% der ursprünglichen ^{21}Ne -Menge.

2. Schritt. Das gewonnene Material wurde nach und nach in die Mitte einer 27 m langen Anlage eingeschoben, die fast unverändert für alle folgenden Operationen diente. An ihren Enden traten zwei Fraktionen aus, eine leichte ($2L_1$) mit 98% ^{20}Ne und eine schwere ($2S_1$) mit 95% ^{22}Ne . Die Konzentration des ^{21}Ne stieg dabei in der Mitte der

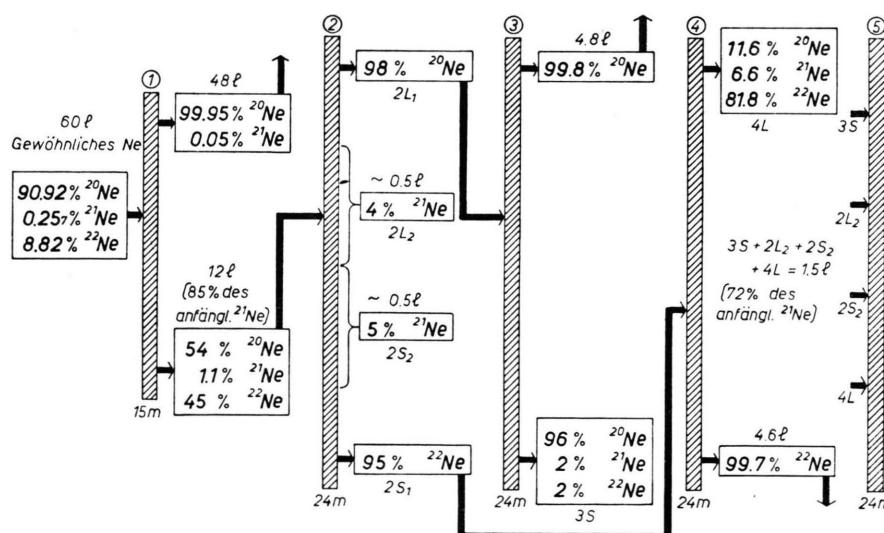


Abb. 1. Fließbild für die Aufarbeitung von 60 Liter Neon zwecks Konzentrierung von ^{21}Ne .

Anlage auf 4 bis 5%, gleichzeitig brach es aber nach beiden Rändern hin merklich durch. Der Mittelteil der Trennanlage wurde gesondert aufgefangen als

leichte Fraktion ($2 L_2$) : 60% ^{20}Ne ; 4% ^{21}Ne ; 36% ^{22}Ne und

schwere Fraktion ($2 S_2$) : 35% ^{20}Ne ; 5% ^{21}Ne ; 60% ^{22}Ne .

Im 3. Schritt wurde das ^{20}Ne -Konzentrat $2 L_1$ aufgearbeitet, indem man es allmählich an passender Stelle in die Anlage einschob. Am leichten Ende traten 4,8 Liter ^{20}Ne in einer Reinheit von 99,8% aus; sie wurden aus dem Prozeß ausgeschieden. Diese Reinheit genügte, da es sich um eine kleinere Gas-Menge handelte und in diesem Stadium bereits höhere ^{21}Ne -Konzentrationen vorlagen. Am schweren Ende wurde unterdessen wenig Gas entnommen, das die Reste des ^{22}Ne und ^{21}Ne enthielt. Die durchschnittliche Zusammensetzung dieser kleinen Fraktion 3 S belief sich auf 96% ^{20}Ne , 2% ^{21}Ne , 2% ^{22}Ne . Damit war das ^{20}Ne in der Hauptsache abgeschieden.

4. Schritt. Anschließend wurde das ^{22}Ne -Konzentrat $2 S_1$ vom 2. Schritt entsprechend verarbeitet. Aus der Füllung (95% ^{22}Ne ; 2% ^{21}Ne ; 3% ^{20}Ne) erhielt man 4,6 Liter recht reines ^{22}Ne (99,7% ^{22}Ne ; 0,2% ^{21}Ne ; 0,1% ^{20}Ne) neben einer leichteren Fraktion 4 L, die aus 81,8% ^{22}Ne ; 6,6% ^{21}Ne ; 11,6% ^{20}Ne bestand. Nunmehr war auch die Hauptmenge des ^{22}Ne beseitigt.

5. Schritt. Die leichte Fraktion 4 L vom 4. Schritt blieb in der Anlage, wurde aber auf die schwere Seite geschafft. Die übrige Apparatur wurde mit den ^{21}Ne -haltigen Fraktionen derart gefüllt, daß ihre Anordnung sich nach dem Gehalt an ^{22}Ne bzw. ^{20}Ne und nicht nach dem noch immer relativ geringen ^{21}Ne -Gehalt richtete. Diese Bemerkung soll daran erinnern, daß für ein ternäres System in einer linearen Trennanlage im allgemeinen kein geometrischer Ort existiert, an dem die Zusammensetzung des Trennguts mit der eines vorgegebenen Gemisches übereinstimmt⁶. Eine kontinuierliche Trennung, bei der das zugeführte Gas die stationären Konzentrationsverhältnisse in der Trennanlage wie im binären Fall nicht stört, ist bei ternären Gemischen nicht ohne weiteres zu erreichen. Unter diesen Gesichtspunkten wurde die Reihenfolge gewählt:

Schwere Seite: 4 L, 2 S₂, 2 L₂, 3 S : Leichte Seite.

⁶ E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta **36**, 949 [1953]; diese Aussage ist allerdings im Bereich nichtstationärer Betriebsweise nicht streng gültig.

Die Zusammensetzung der vier Fraktionen und ihre Menge waren im Hinblick auf folgende Bedingungen angestrebt worden:

1. Das zu erwartende Maximum der ^{21}Ne -Verteilung längs der Trennanlage sollte gut erfaßt werden.

2. Es sollte noch eine möglichst große Menge ^{22}Ne abfallen.

3. Es sollte so viel Gas vorhanden sein, daß die Anlage richtig gefüllt war. Dies gelang nur annähernd. Der Betriebsdruck war mit 630 mm Hg reichlich niedrig, so daß zum Ausgleich die elektrische Leistung während dieses Versuchsabschnitts etwas heraufgesetzt wurde.

Nach 17 Tagen wurde die Verteilung der Neonisotope längs der Anlage gemessen (s. Abb. 2). Sie zeigt deutlich ein Maximum der ^{21}Ne -Konzentration von 12,6%. Die ausgezogenen Kurven sind mit den Beziehungen berechnet⁶:

$$\gamma_1(^{22}\text{Ne}) = \frac{e^\zeta}{2 \cosh \zeta + c_m}, \quad (1)$$

$$\gamma_2(^{21}\text{Ne}) = \frac{c_m}{2 \cosh \zeta + c_m},$$

$$\gamma_3(^{20}\text{Ne}) = \frac{e^{-\zeta}}{2 \cosh \zeta + c_m},$$

$$c_m = \frac{2 \Gamma}{1 - \Gamma} \text{ mit } \Gamma = 0,126 = \gamma_{\max}(^{21}\text{Ne}). \quad (2)$$

ζ ist eine vom Maximum auszählende Längskoordinate der Trennanlage. Für die charakteristische Trennlänge l_0 der Trennung von $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$, längs deren sich das Mischungsverhältnis um das e -fache verschiebt, wird $\zeta = 0,5$. Man entnimmt dem Diagramm, in dem oben die Abmessungen der Anlage im metrischen Maß eingetragen sind, daß $l_0 = 150$ cm ist. Die Meßpunkte schließen sich an die theoretischen Kurven ganz gut an. Die experimentell gefundenen Abweichungen dürften folgende Gründe haben:

1. Infolge äußerer Umstände mußte die Einstellzeit auf 17 Tage beschränkt werden. Diese Zeitspanne war wohl zu knapp bemessen. Infolgedessen war der eigentliche Gleichgewichtszustand noch nicht ganz erreicht. Da sich das Gleichgewicht von den Enden der Anlage her einstellt, fiel das Maximum etwas zu niedrig aus. Die beobachtete Trennschärfe für ^{22}Ne und ^{20}Ne war deshalb größer als sie die aus dem Maximum berechneten Kurven fordern. Dieser Fehler dürfte am meisten ins Gewicht fallen.

2. Die Probenahme ging Hand in Hand mit der Entleerung der Anlage und erstreckte sich über die Zeit von einigen Stunden. Dabei war der Strom bereits ausgeschaltet. Diffusionsvorgänge in dieser Zeit bewirkten partielle Vermischungen des Gasinhalts.

3. Kleine Dezentrierungen des Heizdrahtes wirken sich schon während der Trennung ähnlich aus, weil sie parasitäre Konvektionen begünstigen.

4. Der Rohrdurchmesser ist nicht genau konstant; nach der leichten Seite hin nimmt er um 3,8% zu. Dieser Fehler geht mit der 4. Potenz in l_0 ein.

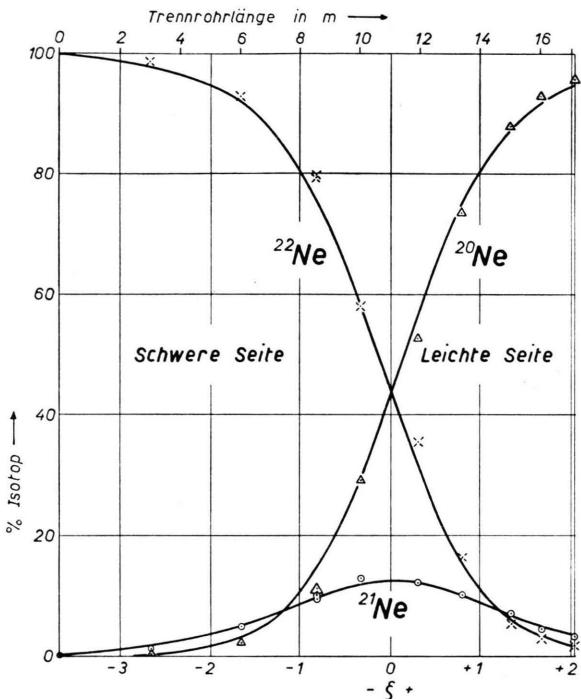


Abb. 2. Verteilung der drei Neonisotope längs der Trennrohre T_1 bis T_6 von Abb. 4. (T_0 enthält fast nur ^{20}Ne , T_7 bis T_9 fast nur ^{22}Ne .) Die ausgezogenen Kurven sind mit den Funktionen 1 und 2 berechnet.

5. Obwohl die Anlage mit Heizdrähten von derselben Rolle, also von genau gleicher Beschaffenheit ausgerüstet ist und alle Drähte derselbe Strom durchfließt, sind die Drahttemperaturen am leichten und schweren Ende doch verschieden wegen der um 5% verschiedenen Wärmeleitfähigkeit der Isotope ^{22}Ne und ^{20}Ne . Dieser Umstand kompensiert teilweise den Effekt 4.

6. Diesen Einflüssen gegenüber spielen triviale Fehler, wie etwa „Gedächtnis“ und Diskrimination des Massenspektrometers, eine untergeordnete Rolle.

Insgesamt liefert Abb. 2 also eine ausreichende Bestätigung der Trennrohrtheorie. Das gewonnene Neon enthält noch 110 cm^3 ^{21}Ne , d. h. 72% der Ausgangsmenge; seine durchschnittliche Konzentration beträgt 7% ^{21}Ne , die auf 1,5 Liter verteilt sind.

⁷ K. CLUSIUS, M. HUBER u. A. FISCHER, erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

Reindarstellung von ^{21}Ne

Eine weitere Anreicherung ist auf dem bisherigen Wege praktisch unmöglich, wenn nicht viel größere Gasmengen zur Verfügung stehen. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß dafür die Zerlegung von 500 bis 1000 Litern Neon erforderlich wäre.

Dagegen war es erfolgversprechend, ein Gemisch deuterierter Methane als Hilfsgas heranzuziehen, wie wir später auseinandersetzen werden⁷. Bei Annahme statistischer Verteilung von D und H in einem solchen Gemisch erhält man für die Zusammensetzung das in Abb. 3 gezeichnete Bild. Ein derartiges Gemisch von der mittleren Masse 19,5

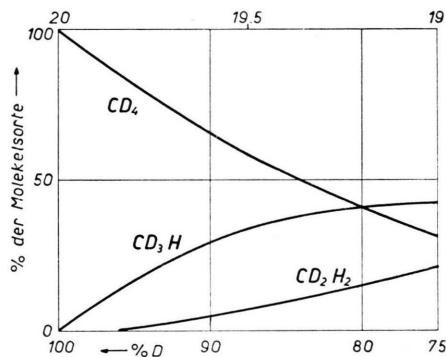


Abb. 3. Relative Verteilung der Methane CD_4 , CD_3H und CD_2H_2 im statistischen Gleichgewicht bei hohen D-Konzentrationen.

wurde in die Trennanlage nach Abb. 4 eingefüllt. Die zur Trennung geeignete Schichtung der Methane stellte sich in etwa 14 Tagen her, wie sich aus den früher bei der ^{13}C -Isolierung gewonnenen Erfahrungen beurteilen ließ⁸. Durch Entnahme von Gas auf der schweren oder leichten Seite und passende Zufuhr der Ausgangsmischung konnte man die Stelle, an der sich das Maximum der ^{21}Ne -Konzentration befand, innerhalb der Anlage hin- und herschieben.

Zur Vereinfachung wurden ^{21}Ne -Fraktionen mit hohem ^{22}Ne -Gehalt verarbeitet. Man hatte dann zunächst nur auf die Abtrennung dieses einen Isotops auf der schweren Seite zu achten, die einfache Verhältnisse als die leichte bietet; denn in dem hexanären Gemisch tritt ^{22}Ne als schwerste Randkomponente auf. Zudem wurde so noch hochprozentiges ^{22}Ne gewonnen. Es wurden 715 cm^3 eines Ge-

⁸ K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforsch. 9 a, 775 [1954].

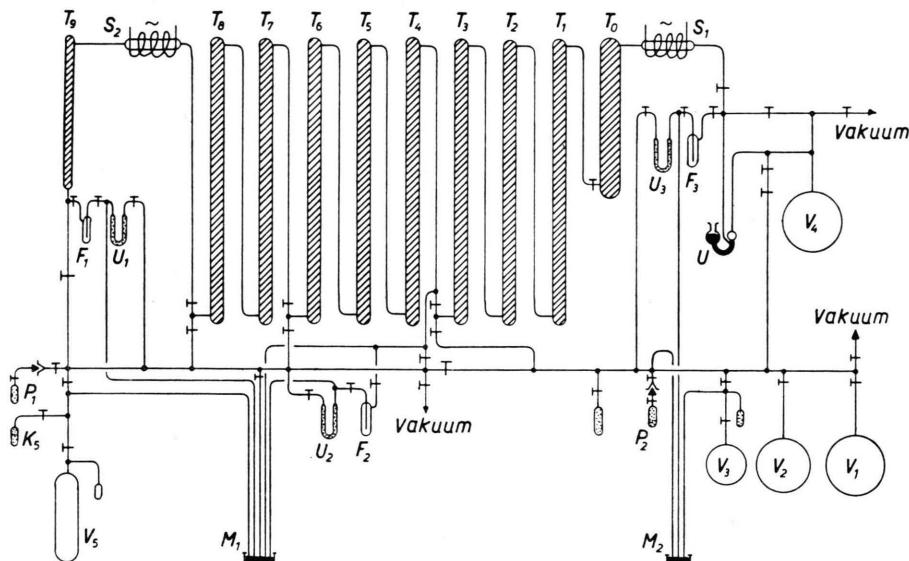


Abb. 4. Trennanlage zur Gewinnung von ^{21}Ne .

mischs mit 92,9% ^{22}Ne , 3,95% ^{21}Ne und 3,15% ^{20}Ne von der schweren Seite her zum geschichteten Methan gefüllt. Der Arbeitsdruck betrug anfänglich 700 mm Hg und nahm allmählich wegen des Entzugs von ^{22}Ne , später auch von ^{20}Ne auf 600 mm Hg ab.

Den zeitlichen Verlauf der Konzentration der drei Neonisotope an der hauptsächlich interessierenden Meßstelle zwischen den Trenneinheiten T_3/T_4 ersieht man aus Abb. 5. In den ersten Tagen ging hier eine Welle von ^{20}Ne durch, die sich weiter nach dem leichten Ende hin bewegte, so daß die Konzentration des leichten Isotops wieder fiel^{8a}. Die Konzentrationen von ^{22}Ne und ^{21}Ne stiegen zunächst monoton an. Nach 20 Tagen setzte am schweren Ende der Entzug von hochprozentigem ^{22}Ne ein, der bis zum

95. Tage 650 cm^3 ^{22}Ne mit 0,8% ^{21}Ne und 0,1% ^{20}Ne lieferte. Unterdessen fiel der ^{22}Ne -Gehalt inmitten der Anlage auf verschwindend kleine Werte – das ternäre System der Neonisotope war hier in ein binäres übergegangen. In diesem Stadium der Trennung wurde der Anlage auf der schweren Seite CD_4 entzogen und in der Mitte ursprüngliches Methangemisch nachgefüllt. Damit verschob sich die durchschnittliche Zusammensetzung des Methans nach leichteren Werten hin, während das Maximum der ^{21}Ne -Konzentration von der leichten Seite fortrückte. Dies zeigte sich sofort in der relativen Abnahme der ^{21}Ne -Konzentration an der Meßstelle. Von da an wurde auf der leichten Seite hochprozentiges ^{20}Ne entnommen, wodurch die ^{21}Ne -Konzentration schließlich bis auf 99,6% stieg.

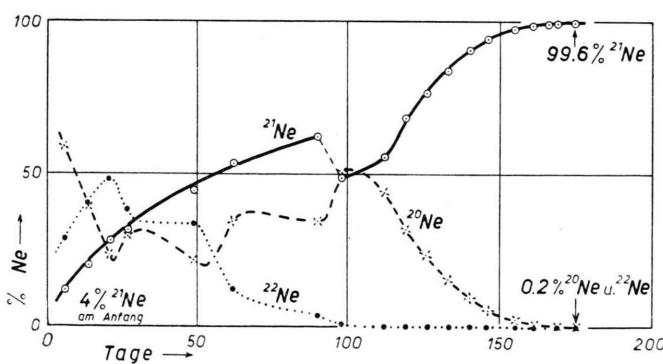


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der Konzentration der 3 Neonisotope an der Meßstelle T_3/T_4 (siehe Abb. 4) beim 175-Tage-Versuch.

Obwohl nur 30 cm^3 ^{21}Ne mit der Anfangsmischung als 4-proz. Gas eingeführt wurden, konnte mehr als die Hälfte auf über 95% konzentriert werden. Die reinsten Fraktionen (5 cm^3) enthielten über 99% ^{21}Ne , und so hohe Werte wie 99,6% ^{21}Ne mit 0,2% ^{22}Ne und 0,2% ^{20}Ne wurden gemessen. Der totale, schrittweise erreichte Trennfaktor einer solchen Fraktion beträgt

$$\frac{99,6}{0,4} \cdot \frac{99,743}{0,257} = 96\,700.$$

^{8a} Wir möchten hier wenigstens darauf hinweisen, daß diese Beobachtung Versuche zu einer dynamischen Isotopen-trennung nahelegt.

Mit derartigen Proben lässt sich die Bestimmung der Kerndaten sicher durchführen, womit Herr RASMUSSEN-Kopenhagen gegenwärtig beschäftigt ist. Nach freundlicher brieflicher Mitteilung wurde der früher vermutete Kernspin $I = 3/2$ nunmehr sicher gestellt. Die Berechnungen des magnetischen Kernmoments und elektrischen Quadrupolmoments sind auf Grund der beobachteten Aufspaltungen in Arbeit:

1 s₂: 0,060 – 0,025. Total: 0,085 cm⁻¹.

1 s₄: 0,040 – 0,025. Total: 0,065 cm⁻¹.

2 p₅: 0,037 – 0,023. Total: 0,060 cm⁻¹.

Abb. 6 zeigt an einer Ne-Linie die Aufspaltung in Hyperfeinstruktur-Komponenten beim ²¹Ne, die bei den Isotopen gerader Massenzahl, ²⁰Ne und ²²Ne, fehlt. Diese Aufnahmen wurden in Zürich mit einer schon früher beschriebenen Anordnung gemacht⁹.

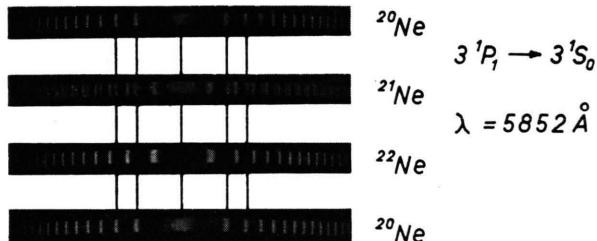


Abb. 6. Hyperfeinstruktur des ²¹Ne ($I=3/2$) bei der gelben Linie $\lambda=5852 \text{ \AA}$. Etalonabstand 28,3 mm, das Triplett ist unvollständig aufgelöst. Bei ²⁰Ne und ²²Ne fehlt die Feinstruktur, doch erkennt man hier an der unterschiedlichen Weite der Interferenz-Ringe die Isotopieverschiebung in der Größe von 0,075 cm⁻¹.

Für die leihweise Überlassung von wertvollen FABRY-PEROT-Etalons sind wir den Herren H. STAUB-Zürich und E. MIESCHER-Basel zu vielem Dank verpflichtet.

Experimenteller Anhang

1. Die Trennanlage für die Vorkonzentration bestand ursprünglich aus 5 in Serie geschalteten, gläsernen Einheiten von 2,85 m Länge und wurde später auf 8 Einheiten vergößert. Am leichten und schweren Ende waren 1,50 m lange Auswaschkolonnen für leichtere (vor allem Helium und später Wasserstoff) und schwerere Verunreinigungen (Stickstoff) angesetzt. Abb. 4 gibt eine Skizze der Apparatur, so wie sie schließlich für die Feintrennung verwendet wurde. Die Serienschaltung erfolgt durch

ein Halbkapillarrohr, der Transport zwischen den Einheiten durch einstellbare Gasschaukeln⁸.

Die folgende Aufstellung enthält die Trennparameter:

$p_a = 0,935 \text{ Atm.}$ (mittlerer Arbeitsdruck)

$\eta = 5,55 \cdot 10^{-4} \text{ Poise}$ (Zähigkeit des Neons bei 450°K)

$T = 450^\circ \text{ K}$ (effektive Durchschnittstemp. d. Gases)

$\Delta T = 700^\circ \text{ K}$ (Temperaturdifferenz zwischen heißem Draht und Rohrwand)

$M = 20,2$ (mittleres Molgewicht)

$f = 1,32$ (Selbstdiffusions-Koeffizient)

$r = 0,020 \text{ cm}$ (Drahtradius)

$R_r = 0,606 \text{ cm}$ (Rohrradius)

$R_0 = 0,98 \text{ cm}$ (charakteristischer Rohrradius)

$\alpha = 0,030$ (Thermodiffusionsfaktor zwischen ²⁰Ne und ²²Ne)

Hieraus folgt nach der Trennrohrtheorie¹⁰ die charakteristische Trennlänge $l_0(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}) = 146 \text{ cm}$, während experimentell aus der beobachteten Isotopenverteilung unter der Annahme des stationären Zustandes 150 cm erhalten werden. Die Transportkonstante beträgt $\tau_0 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g/Stde.}$ und der totale Trennfaktor $Q_{20/22}$ ohne die Auswaschrohre:

$$\text{für } 5 \text{ Einheiten } e^{\frac{5 \cdot 2,85}{1,50}} = 1,3 \cdot 10^4,$$

$$\text{für } 8 \text{ Einheiten } e^{\frac{8 \cdot 2,85}{1,50}} = 3,9 \cdot 10^6.$$

Der Gehalt an deuterierten Methanen betrug in den letzten Phasen der Feintrennung über 95% der Gasfüllung. Dadurch werden die Trennparameter gegenüber der Trennung in reinem Neon erheblich modifiziert. Die hydrodynamischen Eigenschaften der Gasmischung werden im wesentlichen durch das Methan geliefert, während die Trennung der Neonisotope nach wie vor lediglich durch die Ne \longleftrightarrow Ne-Stöße bedingt ist. Es ergibt sich damit eine Verkürzung der charakteristischen Trennlänge, da die verwendeten Rohre für ein Gas mit der kleineren Viskosität des Methans günstigere Konvektionsgeschwindigkeiten liefern. Die thermische Instabilität des Methans verlangte eine Herabsetzung der mittleren Gastemperatur, wodurch sich folgende Parameter gegenüber der oben gegebenen Aufstellung ändern:

$p_a = 0,935 \text{ Atm. am Anfang}$ } der Trennung,
 $p_e = 0,790 \text{ Atm. am Schluß}$ }

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

$\bar{T} = 370^\circ \text{ K}, \quad \Delta T = 400^\circ \text{ K},$

$M = 19,5$ (mittleres Molgewicht der Füllung),

$R_0 = 0,427 \text{ cm}, \quad \alpha(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}) = 0,028.$

Man erhält mit diesen Daten für $l_0(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}) = 112 \text{ cm}$, also einen um 23% kleineren Wert als in reinem Neon.

⁹ H. MEYER, Helv. Phys. Acta **26**, 811 [1953].

¹⁰ H. JENSEN, Z. angew. Chem. **54**, 405 [1941]; R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. **18**, 151 [1946].

2. Die Probennahme (vgl. Abb. 4) erfolgte an 3 Meßstellen, am schweren Ende bei T_9 , dann zwischen T_3/T_4 und am leichten Ende bei T_0 . Die Entnahmeverrichtung besteht an jeder Meßstelle aus einer Ausfrierfalle F und einem mit Aktivkohle gefüllten Rohr U. Bei der Gasentnahme wurden U und F in flüssigen Stickstoff getaucht. In F kondensierte man zunächst das Methan bis auf seinen Dampfdruck von 12 mm Hg. Daraufhin wurde der Hahn zwischen F und U geöffnet und das Neon in eine mit flüssigem Wasserstoff gekühlte Aktivkohle-Pipette P_1 langsam durch U hindurchgezogen. Dabei wurde der restliche Methan-Partialdruck völlig eliminiert, wie an der rein scharlachroten Farbe des dem U-Rohr entweichenden Gases bei der Anregung mit einem Tesla-Induktor erkannt wurde. Dieser qualitative Test ist wegen der hohen Anregungsspannung des Neons außerordentlich empfindlich und zuverlässig, da schon sehr geringe Fremdgassspuren die Emission des Neonspektrums unterdrücken. Das Methan konnte hierauf quantitativ in die Anlage zurückverdampft werden. Ebenso wurde das nach der massenspektrometrischen Messung übrigbleibende Neon durch Adsorption an der mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Kohle im U-Rohr in die Anlage zurückgefüllt.

3. Die Deuterio-Methanmischung wurde durch Zersetzung von Aluminiumcarbid mit 88-proz. schwerem Wasser gewonnen. Hierdurch erhält man eine im wesentlichen aus CD_4 , CD_3H und CD_2H_2 bestehende Mischung mit dem mittleren Molgewicht von $(16 + 4 \cdot 0,88) \approx 19,5$. Natürlich ist es für den Trennvorgang wesentlich, durch welche relativen Anteile der 3 Deuteriomethane diese mittlere Masse zustande kommt. Einen genügenden Anhaltspunkt ergibt die statistische D-H-Verteilung unter der Voraussetzung gleicher a priori Wahrscheinlichkeit für D- und H-Einbau, wie auf Abb. 3 dargestellt ist.

Methodischer Anhang

Der Zusatz der deuterierten Methane wirkt sich in dreifacher Weise auf die Trennung der Neonisotope aus.

1. Er ermöglicht die Verwendung einer langen Trennanlage auch für eine kleine Neonmenge, in der sich der optimale Betriebsdruck durch das Methan stets einstellen lässt.

2. Er eröffnet einen weiteren Freiheitsgrad, der durch die Neon/Methan-Verteilung längs der Anlage gegeben ist. Dieser beeinflußt die Trennung zwischen den Ne-Isotopen oder den isotopen Methanmolekülen praktisch nicht, gestattet aber durch geeignete Wahl der Hilfgas-Komponenten eine will-

kürliche Festlegung der Neon-Partialdruckkurve. Diese wird zweckmäßig so eingestellt, daß man nur an den Orten, an denen hochprozentige Ne-Isotope auftreten, hohe Partialdrücke des Neons zuläßt. Man hat also anders ausgedrückt den Neoninhalt an den Stellen, wo Isotopengemische vorliegen, möglichst klein zu machen. Die folgende Arbeit berücksichtigt diese Verhältnisse eingehender¹¹. Zieht man die hier im einzelnen nicht angeführten Meßwerte der Isotopenverteilung längs der Anlage in Betracht, so läßt sich eine genauere Aussage über die Endstellung machen. Mit dem bekannten Wert $l_0(^{20}Ne/^{21}Ne) = 224$ cm ergibt sich die auf Abb. 7 dargestellte ^{21}Ne -Verteilungskurve. Die Deuteriomethan-Kurve stellt die mit einer Gaswaage gemessene mittlere Masse der Methanmischung längs der Anlage dar. Am leichten Ende erfolgte dabei eine Verfälschung der Analyse durch etwas Wasserstoff aus teilweiser Methancrackung, den die Waschkolonne nicht vollständig aufzunehmen vermochte. Die gestrichelte Fortsetzung gibt den zu erwartenen Verlauf richtiger an¹². Das Methangemisch zeigt die eigentümliche Erscheinung eines Gases mit einer längs der Anlage sich fast gleichförmig ändernden Masse. Gase einheitlicher Masse, also Reinisotope, durchlaufen in einer solchen Mischung Maxima ihrer Konzentration. Diese liegen dort, wo die effektive Masse des Hilfgases derjenigen des Reinisotops entspricht. Man vermag daher aus den beobachteten Neon-Isotopen- und Deuteriomethan-Verteilungen die Ne/Methan-Häufigkeitskurve abzuschätzen. Ihr Verlauf ist qualitativ im oberen Feld von Abb. 7 angegeben. Es zeigt sich, daß das ^{21}Ne -Maximum an einer Stelle auftritt, die etwas zu weit rechts von dem Ort maximaler Ne-Konzentration liegt. Das Hilfgas hätte somit noch mehr CD_3H anstelle von CD_4 enthalten sollen, wodurch das ^{21}Ne -Maximum besser mit dem Ne-Maximum in der Anlage zusammenfallen würde. Schließlich legt Abb. 7 noch die Bemerkung nahe, daß die Anlage für die Reindarstellung des ^{21}Ne recht knapp bemessen war. Bei einer Wiederholung des Versuchs sollte etwa die doppelte Länge – 45 m – benutzt werden, falls nicht von Anbeginn höhere ^{21}Ne -Konzentrationen zur Verfügung stehen.

¹¹ K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HÜRZELER u. H. U. HOSTETTLER, Z. Naturforschg. **11a**, 709 [1956].

¹² Es muß jedoch auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß am Platin Gleichgewichte wie $2 CD_3H = CD_4 + CH_2D_2$ eingestellt werden (s. H. S. TAYLOR u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1445, 1795 [1936]; **59**, 1103 [1937]).

Diese führen zu einer Anreicherung leichter Methane am leichten Ende der Trennanlage. Wahrscheinlich ist die beobachtete Abweichung auch teilweise auf solche Austauschreaktionen zurückzuführen. Für unser vorliegendes Problem sind diese Vorgänge nur von untergeordnetem Interesse, weshalb sie nicht näher untersucht wurden.

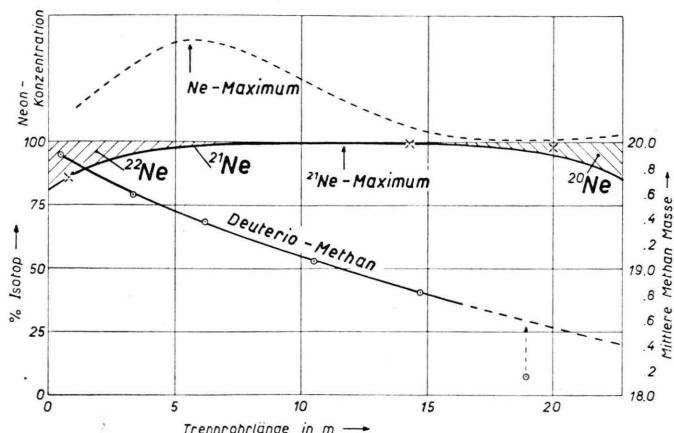


Abb. 7. Unteres Feld, linke Ordinate: Verlauf der ^{21}Ne -Konzentration längs der Trennanlage am Ende des 175-Tage-Versuchs. Rechte Ordinate: Gleichzeitiger Dichteverlauf der Deuteriomethane. Oberes Feld: Relative Verteilung der Neon-Konzentration längs der Anlage.

3. Der Zusatz des Deuteriomethans bewirkt unter den gewählten Bedingungen eine Verkleinerung der charakteristischen Trennlänge l_0 für die Neon-trennung. Dieser Umstand ist jedoch nicht auf eine Erhöhung des Thermodiffusionsfaktors, sondern auf eine bessere Annäherung an den optimalen Be-

triebsdruck der Anlage zurückzuführen. Dieser Weg zur Verbesserung der Wirkung einer Trennvorrichtung ist immer dann angezeigt, wenn man eine vorhandene Kolonne mit einem Gas betreiben möchte, das nach seinen Eigenschaften einen ungünstigen Betriebsdruck verlangen würde.

Das Trennrohr¹

XVIII. Reindarstellung der seltenen Argonisotope ^{36}A und ^{38}A

Von K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HÜRZELER
und H. U. HOSTETTLER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich
(Z. Naturforsch., **11 a**, 709—715 [1956]; eingegangen am 23. Juni 1956)

Aus 1000 Litern technischem Argon wird in 3 Schritten ein Konzentrat gewonnen, das bis zu 14,5% ^{38}A enthält, während in natürlichem Argon nur 0,063% dieses seltenen stabilen Isotops vorkommen. Die Konzentrationsverteilung im ternären System $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$ wird gemessen und in Übereinstimmung mit der Trennrohrtheorie gefunden. Die weitere Trennung wird durch Zugabe eines DCl/HCl -Gemisches fast quantitativ bewirkt. Dabei fällt ^{36}A in einer Reinheit von 99,9% an, was einem totalen Trennfaktor von 296 000 entspricht. ^{38}A wird in einer Reinheit von 99,6% erhalten, entsprechend einem totalen Trennfaktor von 790 000. Die Untersuchung der Konzentrationsverteilung der 3 Argonisotope in dem Hilfsgasmisch $\text{D}^{37}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}/\text{H}^{35}\text{Cl}$ führt zu folgenden Aussagen: 1. Die Verteilungsfunktion der Argonisotope wird durch das Hilfsgas nicht verändert, es gilt also das schon früher ausgesprochene „Theorem der unabhängigen Trennung“. 2. Durch das Hilfsgas wird jedoch die charakteristische Rohrlänge für die Argonisotope um 45% vermehrt. 3. Bei den angewandten Betriebsbedingungen verschwindet die Thermodiffusion des Chlorwasserstoffs gegen Argon, wenn er etwa um 1,1 Masseneinheiten leichter ist; dieser Effekt wird durch den unterschiedlichen Wirkungsquerschnitt und die verschiedene Abweichung vom realen Verhalten der beiden Gase bewirkt. 4. Ein Hilfsgas von D^{35}Cl mit Zusatz von D^{37}Cl ist besonders günstig für die $^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$ -Trennung; ein solches von H^{35}Cl mit Zusatz von D^{35}Cl für die $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}$ -Trennung.

Vor einigen Jahren haben wir die Darstellung des leichten Argonisotops ^{36}A beschrieben, das bis

auf 99,4% konzentriert wurde und dann nur noch 0,6% ^{38}A enthielt². Ferner konnte das noch selte-

¹ Letzte Veröffentlichung: Das Trennrohr, XVII. Darstellung des seltenen Isotops ^{21}Ne in einer Reinheit von 99,6%, Z. Naturforsch., **11 a**, 702 [1956].

² K. CLUSIUS u. E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta **36**, 969 [1953]; daselbst ältere Literatur über Trennung der Argonisotope.