

Abb. 7. Unteres Feld, linke Ordinate: Verlauf der  $^{21}\text{Ne}$ -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 Neontrennung. Dieser Umstand ist jedoch nicht auf eine Erhöhung des Thermoeffusionsfaktors, 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 Trennrohr<sup>1</sup>

### XVIII. Reindarstellung der seltenen Argonisotope $^{36}\text{A}$ und $^{38}\text{A}$

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%  $^{38}\text{A}$  enthält, während in natürlichem Argon nur 0,063% dieses seltensten 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  $\text{DCl}/\text{HCl}$ -Gemisches fast quantitativ bewirkt. Dabei fällt  $^{36}\text{A}$  in einer Reinheit von 99,9% an, was einem totalen Trennfaktor von 296 000 entspricht.  $^{38}\text{A}$  wird in einer Reinheit von 99,6% erhalten, entsprechend einem totalen Trennfaktor von 790 000. Die Untersuchung der Konzentrationsverteilung der 3 Argonisotope in dem Hilfsgasgemisch  $\text{D}^{37}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}/\text{H}^{37}\text{Cl}/\text{H}^{35}\text{Cl}$  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 Thermoeffusion 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  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  mit Zusatz von  $\text{D}^{37}\text{Cl}$  ist besonders günstig für die  $^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$ -Trennung; ein solches von  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  mit Zusatz von  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  für die  $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}$ -Trennung.

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

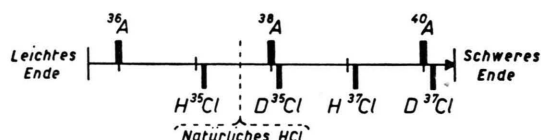
auf 99,4% konzentriert wurde und dann nur noch 0,6%  $^{38}\text{A}$  enthielt<sup>2</sup>. Ferner konnte das noch selte-

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

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



nere Isotop  $^{38}\text{A}$  auf 90% angereichert werden. Beide Erfolge wurden durch die Benutzung von Chlorwasserstoff als Hilfsgas ermöglicht<sup>3</sup>. Im Trennrohr findet nämlich eine Schichtung der Gase nach folgendem Schema statt, wie wir zeigen werden:



Die verschiedenen Chlorwasserstoffe schieben sich also zwischen die Argonisotope, so daß diese weit auseinander rücken. Es ist nicht einmal notwendig, getrennte Chlorisotope zu verwenden. Man füllt vielmehr ein geeignetes Gasmisch in die Thermomodifikationsanlage ein und trennt die Chlor- und Argonisotope gleichzeitig.

Die früher erhaltenen Gasmengen waren noch gering; sie betrugen etwa 125 ccm  $^{36}\text{A}$  und 0,6 ccm des  $^{38}\text{A}$ -Konzentrates. Da wir uns für die gaskinetischen und thermodynamischen Eigenschaften des  $^{36}\text{A}$  interessieren, unternahmen wir die Darstellung einer größeren Menge der leichten Isotope.

Natürliches Argon hat nach NIER<sup>4</sup> die Zusammensetzung:

$$0,337\% \text{ } ^{36}\text{A}; \quad 0,063\% \text{ } ^{38}\text{A}; \quad 99,600\% \text{ } ^{40}\text{A}.$$

Für eine Gewinnung der seltenen Komponenten ist eine Voranreicherung unerlässlich, die am einfachsten ohne Hilfsgas erfolgt.

Das verwendete Rohargon, geliefert von Henri Dumont, Genf, war auf unser Ersuchen in der Fabrik einer besonderen Nachreinigung unterzogen worden. Es enthielt dann immer noch 0,5% Stickstoff mit Spuren Sauerstoff. Im Laufe der Trennung stellte es sich heraus, daß auch noch kleine Mengen leichter Edelgase zugegen waren. Diese Verunreinigungen sind trotz ihrer Geringfügigkeit recht lästig. Sie besitzen gegen Argon einen großen Thermomodifikationsfaktor und werden praktisch quantitativ mit den leichten Argonisotopen angereichert. Das Rohargon wurde daher mit flüssigem Sauerstoff getrocknet und in einem Stahlrohr über erhitztes Calcium geleitet. Die dann noch verbleibenden Stickstoffspuren wurden nach dem 1. Schritt in der schon früher geschilderten Anordnung mit heißem Lithium aus dem anfallenden  $^{36,38}\text{A}$ -Konzentrat entfernt<sup>2</sup>.

Für den 1. Schritt diente ebenfalls diese alte Anordnung, nicht weil sie etwa besonders geeignet war,

sondern weil wir sie gerade hatten. Die Konvektionskreise wurden durch Gasschaukeln<sup>5</sup> ersetzt, so daß der Leistungsbedarf sich nur auf 0,65 Kilowatt belief. Wie stets bei seltenen Isotopen war die erste Anreicherung der langwierigste und am meisten Energie verzehrende Prozeß. Er dauerte für 1000 Liter Ausgangsgas etwa 3 Jahre, verlangte jedoch praktisch keine Wartung außer der gelegentlichen Entnahme und Reinigung von Konzentrat und der Neufüllung des 80 Liter fassenden Vorrats. Die Abreicherung wurde nicht weiter als bis auf 0,2%  $^{36}\text{A}$  getrieben. Wir sammelten 12 Proben, die 12 bis 40% leichte Isotope enthielten und zusammen etwa folgendem Durchschnitt entsprachen:

Nr. 1,1–1,12    4520 ccm    28%  $^{36}\text{A}$     1,8%  $^{38}\text{A}$     70%  $^{40}\text{A}$

Im 2. Schritt wurden diese  $^{36}\text{A}$ -Konzentrate in der richtigen Ordnung in eine aus  $12\frac{1}{2}$  Einheiten von 2,85 m Länge bestehende Trennanlage gefüllt. Die Rohre hatten 9 mm inneren Durchmesser und waren mit 0,4 mm starken 20% Ir–80% Pt-Drähten ausgerüstet, die auf etwa  $1000^\circ\text{K}$  geheizt waren. Dabei gewannen wir innerhalb von 8 Wochen folgende Fraktionen:

Nr. 2,1*	2220 ccm	0,05% $^{36}\text{A}$	0,01% $^{38}\text{A}$	99,94% $^{40}\text{A}$
Nr. 2,2	470 ccm	0,7 % $^{36}\text{A}$	1 % $^{38}\text{A}$	98,3 % $^{40}\text{A}$
Nr. 2,3*	850 ccm	99,5 % $^{36}\text{A}$	0,5 % $^{38}\text{A}$	— % $^{40}\text{A}$
Nr. 2,4	980 ccm	32,4 % $^{36}\text{A}$	7,5 % $^{38}\text{A}$	60,1 % $^{40}\text{A}$

Die aus dem Trennprozeß ausscheidenden Gasmengen sind hier und weiterhin durch einen Stern \* bezeichnet. Sie enthielten stets eines der drei Isotope in hoher Reinheit. Man sieht, daß bereits beim 2. Schritt etwa 67% des vorhandenen  $^{36}\text{A}$  mit einem Gehalt von 99,5% abgetrennt wurden.

Im 3. Schritt wurde die Fraktion 2,4, in der neben dem restlichen  $^{36}\text{A}$  fast noch 90% des im 1. Schritt gewonnenen  $^{38}\text{A}$  zusammengedrängt waren, in einer kleinen Trennanlage besonders sorgfältig aufgearbeitet. Wir benützten dazu die auf Abb. 1 skizzierte Anordnung, welche bei einer Gesamtlänge von 14,2 m aus 5 Einheiten bestand. Diese waren durch Hähne voneinander abtrennbar, so daß der Inhalt der Anlage am Ende des Versuchs in einzelne Fraktionen zerlegt werden konnte. Die 0,4 mm starken Pt–Ir-Drähte waren sorgfältig neu zentriert worden. Der Rohrdurchmesser betrug 9 mm und das Gesamtvolumen einschließlich der beiden je 120 ccm fassenden Gasschaukeln  $S_8$  und

<sup>3</sup> Isotopentrennung mit Hilfsgas: K. CLUSIUS, Helv. Phys. Acta **22**, 473 [1949].

<sup>4</sup> A. O. NIER, Phys. Rev. **77**, 789 [1950].

<sup>5</sup> K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforsch. **9a**, 775 [1954].

$S_1$  1190 ccm. Die Fraktion 2,4 wurde vollständig, die Fraktion 2,2 so weit eingefüllt, daß der Betriebsdruck bei 690 mm Hg lag. Die Drahttemperatur betrug wieder  $1000^\circ\text{K}$ . Der Versuch wurde nach 24 Tagen durch langsame Senkung des Schaukelstroms, Schließen aller Hähne, Abstellen des Heizstromes und rasche Entnahme der Gasproben abgeschlossen.

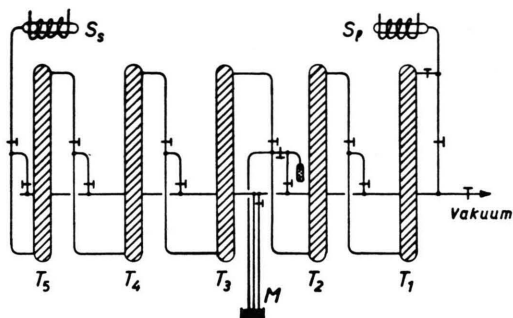


Abb. 1. 14,2 m lange Trennanlage unterteilt in 5 Einheiten zur Untersuchung der Verteilungsfunktion von  $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$  (s. Abb. 2).

Das Ergebnis der Verteilung der 3 Isotope zeigt Abb. 2. Die ausgezogenen Kurven sind mit den Funktionen berechnet<sup>6</sup>:

$$\gamma_1(^{36}\text{A}) = \frac{e^{\zeta}}{2 \cosh \zeta + c_m}, \quad \gamma_2(^{38}\text{A}) = \frac{c_m}{2 \cosh \zeta + c_m},$$

$$\gamma_3(^{40}\text{A}) = \frac{e^{-\zeta}}{2 \cosh \zeta + c_m}, \quad (1)$$

wobei  $c_m = \frac{2 \gamma_2 \max(^{38}\text{A})}{1 - \gamma_2 \max(^{38}\text{A})} = 0,94$ ;  $\gamma_2 \max(^{38}\text{A}) = 0,32$ .

Die Anpassung des  $\zeta$ -Maßstabes, der die lineare Ausdehnung der Trennanlage mißt, erfolgte an die für die  $^{38}\text{A}$ -Kurve gemessenen Werte; sein Nullpunkt ist in das Maximum dieser Kurve gelegt. Der Verlauf der Konzentrationen  $\gamma_1(^{36}\text{A})$  und  $\gamma_3(^{40}\text{A})$  ist bezüglich dieses Maximums symmetrisch. Die charakteristische Trennlänge  $l_0$  für  $^{36}\text{A}/^{40}\text{A}$  beträgt  $0,5 \zeta = 67 \text{ cm}$  und der totale Trennfaktor der Anlage für diese beiden Gase  $F = e^{14,2/0,67} = 1,6 \cdot 10^9$ . Es ergibt sich offensichtlich eine gute Bestätigung der Trennrohrtheorie<sup>6</sup>.

Die erhaltenen Gasproben wurden in 4 Fraktionen zusammengefaßt, von denen die beiden Randfraktionen aus der weiteren Behandlung ausschieden.

Nr. 3,1*	280 ccm	— % $^{36}\text{A}$	0,5% $^{38}\text{A}$	99,5% $^{40}\text{A}$
Nr. 3,2	270 ccm	6 % $^{36}\text{A}$	11,5% $^{38}\text{A}$	82,5% $^{40}\text{A}$
Nr. 3,3	270 ccm	74,5% $^{36}\text{A}$	14,5% $^{38}\text{A}$	11,0% $^{40}\text{A}$
Nr. 3,4*	100 ccm	98,2% $^{36}\text{A}$	1,8% $^{38}\text{A}$	0,2% $^{40}\text{A}$

Die Konzentration des seltenen  $^{38}\text{A}$  war in den Mittelfractionen gegenüber dem Ergebnis des 2. Schrittes etwa verdoppelt und das Isotop in 2 Fraktionen von nur je 270 ccm zusammengedrängt worden. Diese enthielten noch das restliche  $^{36}\text{A}$ , nachdem abermals 100 ccm davon mit der Fraktion 3,4\* abgesondert waren.

4. Schritt. Eine weitere Trennung war nur noch mit Hilfgasen möglich. Dazu wurde die für den 2. Schritt benützte Anlage mit trockenem, gewöhnlichem Chlorwasserstoff gefüllt und nach 4 Tagen die Fraktion 3,3 etwa in der Mitte zugefügt. Diese Fraktion enthielt hauptsächlich  $^{36}\text{A}$ , das ziemlich rasch nach der leichten Seite wanderte. Durch geringe Dissoziation des Chlorwasserstoffs bildete sich auch etwas Wasserstoff. Bei der Gasentnahme fror man den Chlorwasserstoff mit flüssiger Luft aus. Am leichten Ende wurde außerdem der unkondensierbare Rest durch ein glühendes, mit Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr und eine in flüssige Luft tauchende Falle in ein gekühltes Kohlerohr gesaugt. Die erste Gasentnahme erfolgte nach weiteren 17 Tagen vom Versuchsbeginn an gerechnet und lieferte etwa 100 ccm  $^{36}\text{A}$ , die 0,1%  $^{38}\text{A}$ , aber kein  $^{40}\text{A}$  mehr enthielten; d. h. die Reinheit dieser ersten Fraktion 4,1 betrug 99,9%  $^{36}\text{A}$ . Die so erzielte Trennung läßt sich durch die Größe des totalen Trennfaktors veranschaulichen, der

$$\frac{99,9 \cdot 99,663}{0,1 \cdot 0,337} = 296\,000 \text{ beträgt.}$$

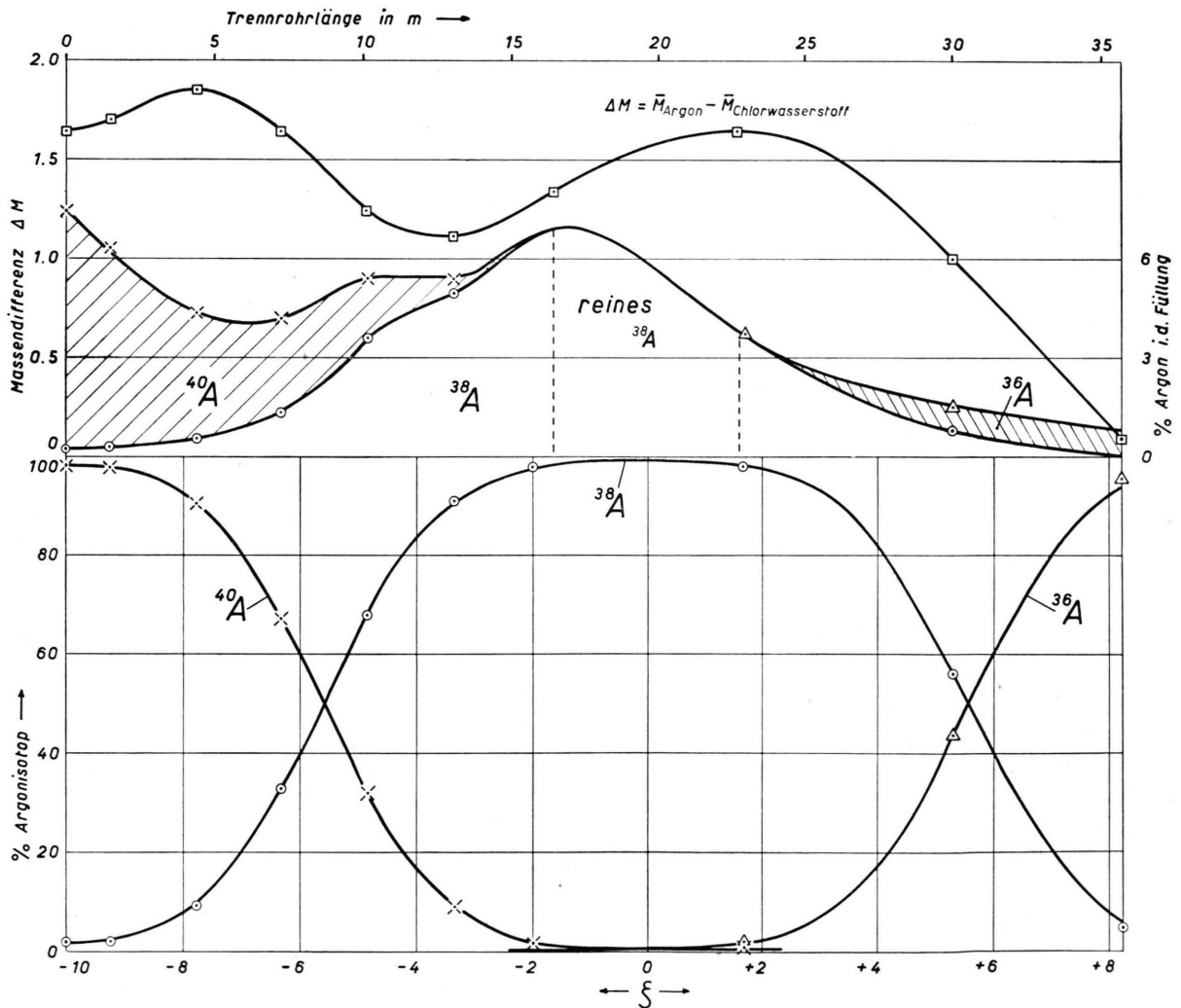
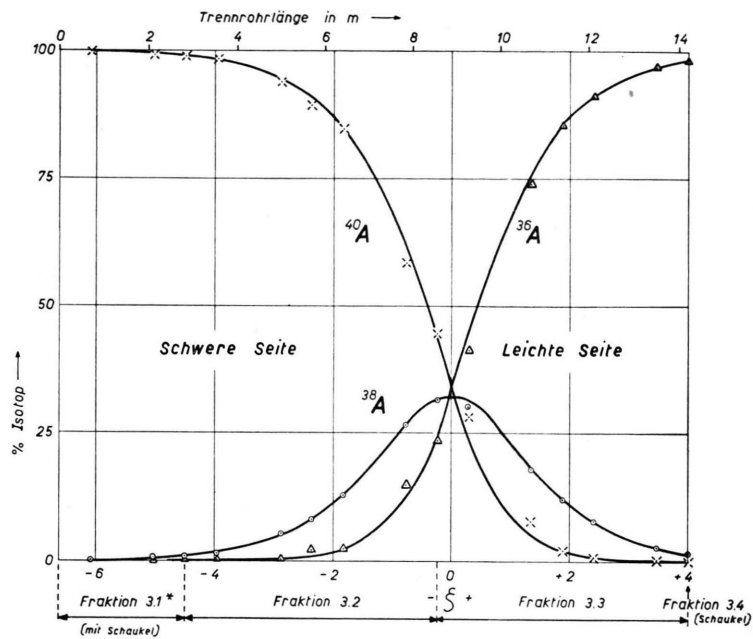
In weiteren 3 Wochen konnte nochmals etwa dieselbe Gasmenge von geringerer Reinheit nach und nach aufgesammelt werden:

Nr. 4,1*	100 ccm	99,9% $^{36}\text{A}$	0,1% $^{38}\text{A}$	— % $^{40}\text{A}$
Nr. 4,2*	95 ccm	98,0% $^{36}\text{A}$	2 % $^{38}\text{A}$	— % $^{40}\text{A}$

Die durch die Entnahme von  $^{36}\text{A}$  bedingte Drucksenkung wurde durch Zufuhr eines Gemisches von 70%  $\text{D}^{37}\text{Cl}/30\% \text{D}^{35}\text{Cl}$  am schweren Ende dauernd ausgeglichen. Dadurch berücksichtigen wir gleichzeitig folgende Überlegung. Die Mischung soll zur Abtrennung des  $^{40}\text{A}$  und  $^{36}\text{A}$  eine möglichst in der Nähe von 38 liegende effektive Masse besitzen. Da der  $^{40}\text{A}$ -Gehalt später im 5. Schritt stark erhöht wurde, ergab sich die Wahl einer effektiven Hilfgasmasse größer als 38, etwa von 39, als zweckmäßig. Damit wurde erreicht, daß sich das  $^{40}\text{A}$  in einem Bereich relativ hohen A/HCl-Verhältnisses konzentrierte.

Abschließend wurde längs der Anlage die Verteilung der Konzentration der Argonisotope mit

<sup>6</sup> E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta 36, 949 [1953].



dem Massenspektrometer und die Dichte des Chlorwasserstoffs mit der Gaswaage gemessen. Das Ergebnis ist in Abb. 3 wiedergegeben. Der untere Teil veranschaulicht den Konzentrationsverlauf der Argonisotope, der obere ihre absolute Mengenverteilung und die höchst aufschlußreiche Verteilung der Massendifferenz  $\bar{M}(\text{Argon}) - \bar{M}(\text{Chlorwasserstoff})$  längs der Trennanlage.

Ein Vergleich mit Abb. 2 zeigt eindrucklich, wie entsprechend der größeren Trennrohlänge nun die Isotope  $^{40}\text{A}$  und  $^{36}\text{A}$  weit auseinandergeschoben worden sind. Die Verwendung dieser Trennlänge ist natürlich nur möglich, weil über 90% des Volumens mit dem Hilfsgas gefüllt sind. In der Mitte bleibt eine Zone  $^{38}\text{A}$ , die praktisch kein  $^{40}\text{A}$  und  $^{36}\text{A}$  mehr aufweist, so daß aus ihr hochprozentiges  $^{38}\text{A}$  entnommen werden konnte:

Nr. 4,3\*    25 ccm    0,85%  $^{36}\text{A}$     98,0%  $^{38}\text{A}$     1,15%  $^{40}\text{A}$

Die Auswertung dieser Isotopenverteilung erfolgt in zwei Abschnitten:

1. Ohne Berücksichtigung des Hilfsgases. Es wird zunächst versuchsweise angenommen, daß für die Argonisotope unter sich das Theorem der unabhängigen Trennung<sup>6</sup> erfüllt ist. Man verwendet deshalb die gleichen Formeln (1) wie vorher und ermittelt die Parameter  $c_m$  und  $\zeta$ .  $c_m$  läßt sich bei einem so breiten Maximum nur ungenau aus den gemessenen Werten interpolieren. Mit guter Näherung darf aber für  $\gamma_2(\text{max}) \geq 0,98$  die Verteilung aus zwei für die binären Systeme  $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}$  und  $^{38}\text{A}/^{36}\text{A}$  gültigen Kurven zusammengesetzt werden. Es gilt dann für die beiden Schnittpunkte der  $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}$ - und der  $^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$ -Kurven, die wir mit  $P_1$  und  $P_2$  bezeichnen:

$$\zeta(\gamma_{2\text{max}}) = \frac{1}{2} (\zeta_{P_2} - \zeta_{P_1}) .$$

Außerdem ist in  $P_1$  und  $P_2$  noch  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 0,50$ , woraus folgt  $c_m = e^{1/2(\zeta_{P_2} - \zeta_{P_1})}$ .

Durch Einsetzen der Meßpunkte in die binären Verteilungsfunktionen erhält man die  $\zeta = 1$  entsprechende Trennrohlänge, die 194 cm beträgt. Hierauf kann man die Kurven  $\gamma_1(\zeta)$ ,  $\gamma_2(\zeta)$ ,  $\gamma_3(\zeta)$  konstruieren, was in Abb. 3 ausgeführt ist. Mit dem Abstand  $(\zeta_{P_2} - \zeta_{P_1})$  folgt dann

$$c_m = 284 \quad \text{und} \quad \gamma_{2\text{max}}(^{38}\text{A}) = 0,993 .$$

Es zeigt sich, daß die berechneten Kurven die Meßpunkte enthalten, daß also die zwei angepaßten Parameter den ganzen Konzentrationsverlauf richtig wiedergeben. Dies bedeutet, daß das Theorem der unabhängigen Trennung wirklich erfüllt ist und daß das Hilfsgas die Trennung der Argonisotope relativ zueinander nicht beeinflusst.

2. Der Einfluß des Hilfsgases macht sich jedoch in zwei anderen Belangen geltend:

1. Die charakteristische Trennlänge  $l_0$ , für die im System  $^{36}\text{A}/^{40}\text{A}$  67 cm gemessen wurde, ist für die Systeme  $^{36}\text{A}/^{38}\text{A}$  bzw.  $^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$  auf 194 cm, für das Paar  $^{36}\text{A}/^{40}\text{A}$  also auf 97 cm angewachsen. Diese Verschlechterung um 45% ist teils ein gaskinetischer, teils ein hydrodynamischer Effekt, zu dessen Interpretation die eingehende Kenntnis der Thermodiffusionsfaktoren im System Argon-Isotope/Chlorwasserstoff-„Isotope“ nötig ist. Solche Messungen bereitet einer von uns gegenwärtig vor, um die bisher von GREW beigebrachten Daten zu ergänzen<sup>7</sup>.

2. Die Absolutkonzentration des Argons längs der Trennanlage zeigt den im oberen Feld von Abb. 3 wiedergegebenen Verlauf. Dieser läßt sich am besten mit der Dichteverteilung der Chlorwasserstoff-„Isotope“ längs der Anlage vergleichen, wenn man dazu die Kurve für

$$\Delta M = \bar{M}(\text{Argon}) - \bar{M}(\text{Chlorwasserstoff})$$

für jede Meßstelle aufzeichnet. Dieser Massenunterschied kann mit der an jedem Ort zwischen Argon und Chlorwasserstoff wirkenden Thermodiffusion in Beziehung gesetzt werden. Diese ist in komplizierter Weise von den Massen, den Wirkungsquerschnitten, dem realen Verhalten und vom Mischungsverhältnis abhängig. Man darf jedoch annehmen, daß zu einem Argongemisch einer bestimmten mittleren Masse ein Chlorwasserstoffgemisch bestimmter Masse so zugeordnet sein kann, daß deren gegenseitige Thermodiffusion gerade verschwindet<sup>8</sup>. Solche Gemische könnten im Trennrohr an bestimmten Stellen stationär weiterexistieren, ohne eine gegenseitige Entmischung zu zeigen. Es ist zu erwarten, daß die mittleren Massen solcher Argon- und Chlorwasserstoffgemische einander nicht gleich sind. Sie werden gerade so weit voneinander abweichen, daß

<sup>7</sup> K. E. GREW, Phil. Mag. **35**, 30 [1944].

<sup>8</sup> Für ternäre Gemische der Neonisotope  $^{20}\text{Ne}$  und  $^{22}\text{Ne}$  mit  $\text{NH}_3$  wurde die Existenz eines solchen Mischungsbereiches

nachgewiesen, vgl. K. CLUSIUS u. M. HUBER, Z. Naturforsch. **10a**, 554 [1955], Abb. 5.



der Masseneffekt die Einflüsse von Wirkungsquerschnitt und Realität kompensiert. Näherungsweise wird der Massenunterschied, bei dem die Kompensation eintritt, für verschiedene mittlere Massen gleich groß sein, sofern man ungefähr bei gleichen Argon/Chlorwasserstoff-Mischungsverhältnissen bleibt.

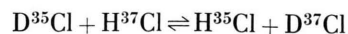
Das Diagramm gibt nun in großen Zügen folgendes wieder:

a) Maxima der  $\Delta M$ -Kurve gehören zu kleinen Absolutkonzentrationen von Argon. Dies rührt davon her, daß hier der Thermodiffusionsfaktor große Werte hat. Auf der schweren Seite ist dies beim linken Maximum der  $\Delta M$ -Kurve unmittelbar zu sehen. Auf der leichten Seite tritt das entsprechende Verhalten nur deshalb nicht deutlich hervor, weil bereits viel  $^{36}\text{A}$  entzogen worden ist. Andernfalls würde die Gesamtargon-Konzentration nach der leichten Seite hin wieder ansteigen und auch unter dem rechten Maximum der  $\Delta M$ -Kurve ein Minimum der Argonkurve liegen.

b) Das Minimum der  $\Delta M$ -Kurve ist einem Stück praktisch konstanter Argonkonzentration zugeordnet. Man kann daraus schließen, daß bei diesem  $\Delta M$ -Wert die Thermodiffusion zwischen Chlorwasserstoff und Argon sehr klein ist. Man liest aus Abb. 3 ab, daß an dieser Stelle der Wirkungsquerschnitt und Realitätseffekt einen solchen Einfluß haben, daß Chlorwasserstoff eine um etwa 1,1 Masseneinheiten vergrößerte effektive Masse bei der Thermodiffusion unter den hier angewendeten Temperatur-, Druck- und Konzentrationsbedingungen gegenüber Argon betätigt.

c) Das Maximum der relativen  $^{38}\text{A}$ -Konzentration fällt nicht mit dem Maximum der Argonkonzentration zusammen, wie es für die optimale  $^{38}\text{A}$ -Gewinnung zweckmäßig wäre. Es folgt daraus, daß das verwendete Hilfsgas mehr  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  hätte enthalten sollen. Dabei bleibt es allerdings eine offene Frage, wie lange sich eine bestimmte Hilfsgasmischung im Trennrohr unverändert hält, da an den heißen Pla-

tindrähten Austauschgleichgewichte wie



sicherlich eingestellt werden. Derartige Austauschvorgänge begünstigen stets das Auftreten größerer Massenunterschiede längs der Trennanlage, als sich ohne sie ausbilden könnten<sup>9</sup>.

Auf der anderen Seite zeigt sich eine Zunahme der absoluten Argonkonzentration am schweren Ende, wodurch eine große  $^{40}\text{A}$ -Menge bequem auf die Seite geschafft wird. Dieser Effekt ist dem Zusatz von  $\text{D}^{37}\text{Cl}$  zu verdanken. Man kann dieser Betrachtung entnehmen, daß ein Hilfsgas aus  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  mit Zusatz von  $\text{D}^{37}\text{Cl}$  eine besonders günstige Mischung für die  $^{38}\text{A}/^{40}\text{A}$ -Trennung, hingegen eine von  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  und  $\text{D}^{35}\text{Cl}$  eine gute Argon-Chlorwasserstoff-Verteilung zwischen den Massen  $^{38}\text{A}$  und  $^{36}\text{A}$  liefern wird. In der Praxis wird also ein Gemisch von  $\text{HCl}$  und  $\text{DCl}$ , das je nach der vorliegenden Argonisotopenmischung gewählt werden muß, seinen Zweck erfüllen. Bei den beschriebenen Trennversuchen war diese zunächst unbekannte optimale Bedingung wenigstens näherungsweise verwirklicht.

5. Schritt. Die Proben wurden nach der Analyse in die Anlage zurückgefüllt und auf der schweren Seite die Fraktion 3,2 zugefügt. Ihr konnte so noch das letzte  $^{36}\text{A}$  entzogen werden, das auf die leichte Seite der Chlorwasserstoff-Füllung abwanderte. Nach und nach wurde im Laufe von 9 Wochen auch das  $^{40}\text{A}$  auf der schweren Seite entfernt, wobei die Konzentration des restlichen  $^{38}\text{A}$  anfänglich auf 0,25% abnahm und dann wieder bis 4% langsam anstieg. Nach dieser Zeit konnten wieder hochprozentige  $^{38}\text{A}$ -Fraktionen aus dem letzten, nach der leichten Seite hin gelegenen Drittel der Anlage abgezapft werden. Wir erhielten neben geringen Mengen anderer Mischungen:

Nr. 5,1*	15 ccm	98,6% $^{36}\text{A}$	1,4% $^{38}\text{A}$	— % $^{40}\text{A}$
Nr. 5,2*	15 ccm	— % $^{36}\text{A}$	> 99,8% $^{38}\text{A}$	— % $^{40}\text{A}$
Nr. 5,3*	15 ccm	0,1% $^{36}\text{A}$	99,4% $^{38}\text{A}$	0,5% $^{40}\text{A}$
Nr. 5,4*	250 ccm	— % $^{36}\text{A}$	1 % $^{38}\text{A}$	99 % $^{40}\text{A}$

Die reinste Fraktion an  $^{38}\text{A}$  Nr. 5,2\* enthält mehr als 99,8% dieses Isotops. Der totale Trennfaktor,

<sup>9</sup> Falls sich das Gleichgewicht zwischen den 4 Isotopen Chlorwasserstoffen rascher einstellt als das Gleichgewicht längs der Trennanlage, was bei genügend hohen Drahttemperaturen sicher der Fall ist, läßt sich am leichten Ende  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , am schweren Ende  $\text{D}^{37}\text{Cl}$  entnehmen. Es ist dabei sogar ein kontinuierlicher Betrieb denkbar, wenn man dem Häufigkeitsverhältnis der Chlorisotope Rechnung trägt. Man wird dann ein Gemisch der Chlorwasserstoffe verwenden, in dem

sich  $\text{H} : \text{D}$  wie  $^{35}\text{Cl} : ^{37}\text{Cl} = 75,7 : 24,3$  verhält. Bei diesem Vorgehen werden 4 Isotope —  $\text{H}$ ,  $\text{D}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{37}\text{Cl}$  — auf einmal getrennt. Wird noch ein Konzentrat der leichten Argonisotope angesetzt, so können sogar praktisch mit demselben Energieaufwand, wie er für die  $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Trennung erforderlich ist, 7 Isotope von 3 Elementen gleichzeitig getrennt werden!

der sich hierbei schrittweise erreichen ließ, ist größer als

$$\frac{99,8 \cdot 99,937}{0,2 \cdot 0,063} = 790\,000.$$

Die Zerlegung des Argonkonzentrats in die drei isotopen Komponenten konnte also mit dem Hilfs-

gas nach und nach praktisch quantitativ durchgeführt werden. Die Reinheit der erhaltenen Gase  $^{36}\text{A}$  und  $^{38}\text{A}$  genügt für viele Versuche. Doch beabsichtigen wir, für thermodynamische Messungen das  $^{36}\text{A}$  nochmals ein „semipermeables Trennrohr-Filter“ von  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  passieren zu lassen, das die letzten Anteile der schweren Isotope sicher zurückhält.

## Ergebnisse der Tieftemperaturforschung<sup>1</sup>

### XVII. $T^3$ - und Pseudo- $T^3$ -Gebiet beim Lithiumfluorid

Von KLAUS CLUSIUS und WALTER EICHENAUER \*

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. 11 a, 715—718 [1956]; eingegangen am 17. Mai 1956)

An einem fast 300 g schweren Lithiumfluorid-Kristall wird die spez. Wärme bis  $10^\circ\text{K}$  hinab gemessen. Das früher festgestellte Pseudo- $T^3$ -Gebiet im Bereich der flüssigen Luft wird bestätigt. Das eigentliche DEBYESche  $T^3$ -Gebiet erreicht man erst bei  $18^\circ\text{K}$  und einem  $\Theta$ -Wert von  $723^\circ$ . Lithiumfluorid verhält sich hinsichtlich der Molwärme abnormer als die anderen Alkalihalogenide; es zeigt auch in der Elektronenverteilung stärkere Abweichungen von der Isotropie als etwa Kalium- und Natriumchlorid.

1. Vor einiger Zeit haben wir Messungen der Molwärme des Lithiumfluorids bei tiefen Temperaturen mitgeteilt<sup>2,3</sup>. Danach durchlaufen die DEBYESchen charakteristischen Temperaturen  $\Theta$  dieses Salzes ein Minimum bei  $75^\circ\text{K}$ . Von hier an nehmen die  $\Theta$ -Werte mit steigender Temperatur langsam zu. Mit sinkender Temperatur findet dagegen ein steiler Anstieg statt, der bis  $20^\circ\text{K}$  anhält und in diesem Betrage kaum bei einer anderen kubischen Substanz beobachtet wird (Abb. 1). Allerdings sind nach BORN und BLACKMAN größere Abweichungen von der DEBYESchen Theorie der spezifischen Wärme zu erwarten<sup>4</sup>. Aber es ist doch überraschend, in welchem Ausmaß das  $T^3$ -Gesetz beim Lithiumfluorid versagt, das zumindest unterhalb von  $55^\circ\text{K}$  hätte gelten sollen. Eine Ausdehnung der Messungen nach tieferen Temperaturen war daher angezeigt. Schon in unserer ersten Veröffentlichung wurden Anzeichen erwähnt, nach denen die  $\Theta$ -Werte unterhalb von

$20^\circ\text{K}$  nicht weiter anzusteigen scheinen; sie wurden wahrscheinlich entweder konstant oder liefen durch ein Maximum.

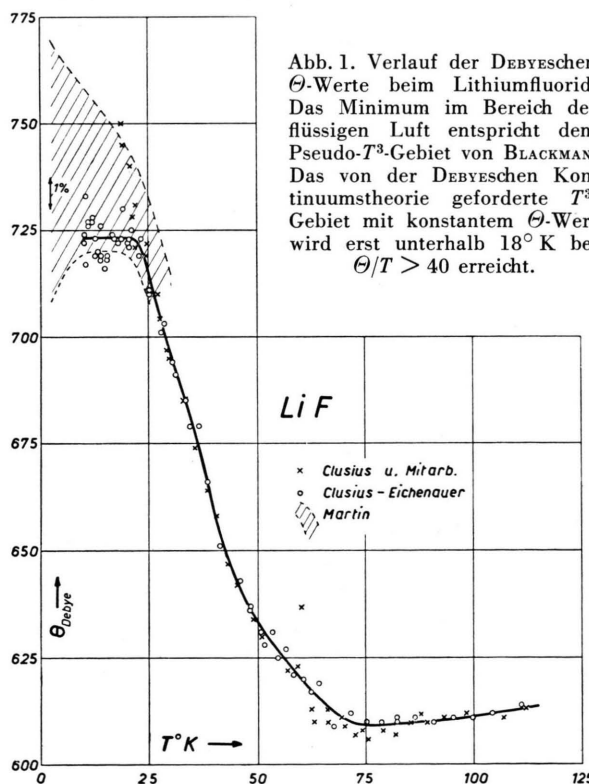


Abb. 1. Verlauf der DEBYESchen  $\Theta$ -Werte beim Lithiumfluorid. Das Minimum im Bereich der flüssigen Luft entspricht dem Pseudo- $T^3$ -Gebiet von BLACKMAN. Das von der DEBYESchen Kontinuumstheorie geforderte  $T^3$ -Gebiet mit konstantem  $\Theta$ -Wert wird erst unterhalb  $18^\circ\text{K}$  bei  $\Theta/T > 40$  erreicht.

<sup>1</sup> K. CLUSIUS u. C. G. LOSA, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XVI. Die Atom- und Elektronenwärme des Tantal zwischen  $10^\circ$  und  $273^\circ\text{K}$ . Z. Naturforsch. 10 a, 939 [1955].

\* Z. Zt. Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

<sup>2</sup> K. CLUSIUS, Z. Naturforsch. 1, 79 [1946].

<sup>3</sup> K. CLUSIUS, J. GOLDMANN u. A. PERLICK, Z. Naturforsch. 4 a, 424 [1949].

<sup>4</sup> Z. B. M. BLACKMAN, The specific heat of solids, Handbuch der Physik, Bd. VII/Teil 1, Springer-Verlag 1955.