

tables in the previous paper¹⁰ for explicit calculations of zero-point energies by the secular equation method. Many of the effects mentioned here may be seen there.

V. Conclusions

Two quantum mechanical schemes for calculating zero-point energies of molecular systems have been proposed. The first of these does not require the solution of secular equations. The second scheme requires the solution of the secular equation for a reference molecule and then enables one to calculate isotope effects on the zero-point energies without solving further secular equations. Both of these

schemes rest on the use of perturbation theory to calculate interactions. Rather good convergence is found for zero-point energies and isotope effects if the perturbation series are truncated at the second order expression. The approaches are useful for investigating the influence of many factors on zero-point energies¹¹, e. g. force constants, atomic masses, geometry, etc. In the present instance, the approaches have been employed to rationalize the approximate validity of the law of the mean for isotopic zero-point energy difference and to point out some of the factors which influence this validity.

¹¹ M. WOLFSBERG, J. chim. phys., in press.

Mischungslücken in binären Systemen von Schwefelkohlenstoff und aliphatischen primären Alkoholen

VON PAOLO FRANZOSINI

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Pavia
(Z. Naturforsch. **18 a**, 224—228 [1963]; eingegangen am 12. Dezember 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Flüssige Gemische aus Schwefelkohlenstoff und aliphatischen n-Alkoholen zeigen Mischungslücken. Gemessen wurden die Systeme $\text{CS}_2 + \text{MeOH}$, $\text{CS}_2 + \text{n-PrOH}$ und $\text{CS}_2 + \text{n-BuOH}$. Lage und Verlauf der Mischungslücken hängen von der Kettenlänge der Alkohol-Moleküle ab. Die kritischen Lösungstemperaturen $(kLT)_{\text{max}}$ sind durch eine parabolische Gleichung darstellbar.

1910 untersuchte DUCLAUX¹ in einer Mischungskältemaschine binäre Gemische, die Schwefelkohlenstoff enthielten, und beobachtete, daß bei manchen Flüssigkeitspaaren eine bestimmte Grenztemperatur nicht unterschritten werden konnte. Etwa 30 Jahre später konnte CLUSIUS, anknüpfend an DUCLAUXs Experimente, zeigen, daß diese kritische Temperatur durch eine Entmischung der beiden Komponenten verursacht wurde.

CLUSIUS und RINGER² haben die Mischungslücke des Systems $\text{CS}_2 + \text{Me}_2\text{CO}$ gemessen, während CLUSIUS und ULMKE³ die des Systems $\text{CS}_2 + \text{AcOMe}$ untersuchten. In beiden Fällen lag die kritische Lösungstemperatur $(kLT)_{\text{max}}$ gerade unter -50°C .

Andererseits zeigt der Schwefelkohlenstoff Mischungslücken auch mit MeOH bzw. mit EtOH, wie unter anderem McKELVY und SIMPSON⁴ bewiesen haben: Diese fanden für das System $\text{CS}_2 + \text{MeOH}$

eine $(kLT)_{\text{max}}$ von $+35,7^\circ\text{C}$, und für $\text{CS}_2 + \text{EtOH}$ eine solche von $-24,4^\circ\text{C}$.

Die genannten Tatsachen führten uns zu der Annahme, daß eine Mischung von Schwefelkohlenstoff mit n-Alkoholen bzw. mit Ketonen oder Estern eine um so tiefere $(kLT)_{\text{max}}$ haben sollte, je mehr Kohlenstoffatome die zweite Komponente enthält.

Im folgenden werden nun die Ergebnisse einer Untersuchung binärer Gemische von Schwefelkohlenstoff mit einigen aliphatischen n-Alkoholen mitgeteilt.

Apparatur

Die benutzte Apparatur besteht im wesentlichen aus einem Kryostaten für das Temperaturgebiet zwischen -100° und $+50^\circ\text{C}$, einer Anordnung zur Füllung der Meßpipetten und einer Einrichtung zur Messung der Entmischungstemperatur. Abb. 1 zeigt die Anlage schematisch.

¹ J. DUCLAUX, C. R. Acad. Sci., Paris **151**, 715 [1910].

² K. CLUSIUS u. W. RINGER, Z. phys. Chem. **187**, 186 [1940].

³ K. CLUSIUS u. H. ULMKE, Z. phys. Chem. **189**, 331 [1941].

⁴ E. C. McKELVY u. D. H. SIMPSON, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 105 [1922].



Die Konstruktion des Kryostaten lehnt sich an diejenige von SCOTT und BRICKWEDDE⁵ an. Das DEWAR-Gefäß A (innerer Durchmesser 180 mm; Höhe 640 mm) ist evakuiert, versilbert und mit einem 50 mm breiten Sichtstreifen versehen, während das unversilberte Gefäß B (innerer Durchmesser 120 mm; Höhe 510 mm) mittels des Rohres C über zwei Hähne und ein Gas-einlaßventil M mit der Vakuumanordnung verbunden ist. Im Inneren von B befindet sich ein Bakelitrohr D, das in seinem oberen Teil mit einer Reihe Löcher versehen ist, während es auf der Höhe der Probe zwei Pyrexglasfenster trägt. An diesem Rohr, das noch mit einer Heizwicklung versehen ist, wurde am unteren Ende ein Propeller E montiert, welcher über drei Zahn-räder F und eine nicht eingezeichnete Welle angetrieben werden kann.

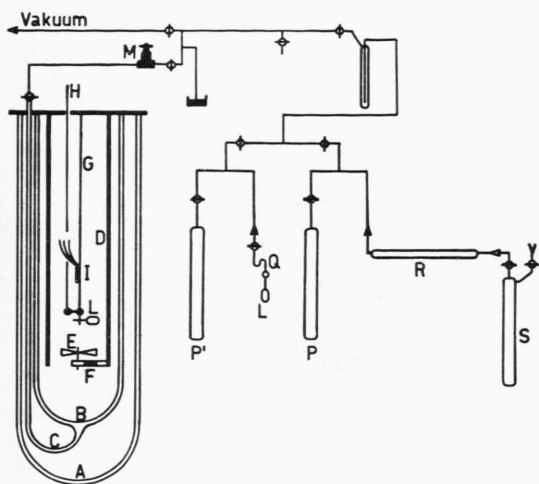


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Entmischungstemperaturen und zur Füllung der Meßpipetten.

Füllt man nun das DEWAR A z. B. mit flüssiger Luft, so kann mittels der Heizung und durch mehr oder weniger starkes Evakuieren des DEWAR-Mantels von B die Temperatur der Badflüssigkeit in B zeitlich verändert werden.

Als Badflüssigkeit diente oberhalb 0 °C Wasser, während für tiefere Temperaturen eine von KANOLT⁶ angegebene Mischung (14,5 Gew.-% CHCl₃, 25,3 CH₂=CCl₂, 33,4 CH₃CH₂Br, 10,4 trans-CHCl=CHCl, 16,4 CHCl=CCl₂) verwendet wurde.

Die Meßpipette L, das Meßgemisch enthaltend, war in einer Klammer G mit einem Gelenk so befestigt, daß über die Stößelstange H die Pipette kräftig auf und ab bewegt werden konnte. Oberhalb des Gelenkes befand sich an G ein Platinwiderstandsthermometer I zur Messung der Badtemperatur.

Es handelt sich dabei um ein Degussa-Hartglas-platinwiderstandsthermometer (30 mm Länge und 2,5

mm Durchmesser), dessen Nullwiderstand etwa 100 Ohm betrug. Für die Widerstandsmessung diente ein O. Wolff-Kompensator nach FEUSSNER. Um die Temperaturen zu berechnen, wurde oberhalb 0 °C die CALLENDAR-Gleichung⁷ verwendet. Unterhalb 0 °C wurde die VAN DUSEN-Formel⁸ vorgezogen, da diese im unteren Temperaturgebiet befriedigendere Resultate liefert. Der Thermometer-Nullwiderstand ist als Mittelwert einer über mehrere Tage im Eiswasserbad ausgeführten Meßreihe erhalten worden; außerdem wurde er vor und nach jedem Gebrauch des Thermometers überprüft. Um die Werte der Konstanten in den genannten Gleichungen zu bestimmen, wurde unser Thermometer mit einem anderen von NBS geprüften Platinthermometer verglichen. Die Eichergebnisse sind in Tab. 1 verzeichnet.

t °C (NBS)	t °C (Degussa)
+ 74,29	+ 74,32
+ 56,04	+ 56,09
+ 25,86	+ 25,85
– 39,32	– 39,33
– 78,79	– 78,79
– 182,85	– 182,83

Tab. 1.

Herstellung der Proben

Zur Füllung der Meßpipetten L wurde die im rechten Teil der Abb. 1 dargestellte Vakuumapparatur verwendet⁹. Über die Ampulle S und das Rohr R konnten die jeweiligen Komponenten der Mischung in die mit flüssiger Luft gekühlten Vorratspipetten P bzw. P' eindestilliert werden. Hierbei wurde jeweils eine Vorfraktion verworfen. Von P bzw. P' destillierte man dann in die eigentliche Meßpipette L und bestimmte die Menge durch Wägung. Die so gefüllten Pipetten wurden nochmals eingekühlt, bei Q abgeschmolzen und in den Kryostaten verbracht.

Als Ausgangsprodukte dienten sowohl Erzeugnisse der Firma C. Erba (CS₂, MeOH, n-BuOH RP), als auch der Firma Fluka (n-PrOH purum).

CS₂ wurde einmal destilliert, mehrere Stunden am Rückfluß über P₂O₅ gekocht, für längere Zeit ebenfalls über P₂O₅ stehen gelassen und abschließend über das mit P₂O₅ beschickte Rohr R in die Vorratspipette P' eindestilliert.

MeOH wurde 4 Stunden über frisch geglühtem CaO gekocht, filtriert, wiederholt mit Natrium behandelt und über S nach P destilliert.

n-PrOH wurde auf frisch geglühtem K₂CO₃ 12 Stunden stehen gelassen, filtriert und destilliert, sodann am Rückflußkühler mit Magnesium in Gegenwart einer Spur Jod gekocht und nochmals destilliert. Nachdem man noch eine kleine Menge Natrium darin gelöst hatte, wurde er schließlich in P übertragen.

⁵ R. B. SCOTT u. F. G. BRICKWEDDE, J. Res. Nat. Bur. Stand., Wash. 6, 401 [1931].

⁶ C. W. KANOLT, B. S. Sci. Paper No. 520 [1926].

⁷ H. L. CALLENDAR, Philos. Trans. (London) 178, 160 [1887].

⁸ M. S. VAN DUSEN, J. Amer. Chem. Soc. 47, 326 [1925].

⁹ Vgl. z. B.: K. CLUSIUS u. W. RINGER²; H. WOLFF u. K. BERNSTORFF, Z. phys. Chem., N.F. 14, 208 [1958].

n-BuOH wurde zuerst auf K_2CO_3 getrocknet, filtriert, sowie mit Natrium und n-Bu-phthalat (letzteres über Dryerite getrocknet) behandelt. Die Mischung wurde am Rückflußkühler mehrstündig gekocht und abschließend nach P destilliert.

Ergebnisse und Diskussion

Für jedes der drei untersuchten Systeme (CS_2 + MeOH, CS_2 + n-PrOH und CS_2 + n-BuOH) wurde eine gewisse Anzahl Mischungen vorbereitet, deren Zusammensetzungen das Konzentrationsgebiet der Mischungslücke überdeckten. Wegen der oben beschriebenen Füllung der Meßpipetten stehen die Proben bei der Entmischungstemperatur unter ihrem eigenen Sättigungsdampfdruck. Die kLT wurde für jede Probe sowohl beim Abkühlen als beim Heizen in einem sehr kleinen Bad-Temperaturgradienten bestimmt. Als Kriterium für die Entmischung diente das Erscheinen bzw. das Verschwinden einer dauernden Trübung. Die Übereinstimmung der mit den beiden Methoden bestimmten kLT -Werte lag in der Größenordnung einiger hundertstel Grad für Proben, deren Konzentrationen nicht weit von der des Kurvenmaximums lagen; die Übereinstimmung war jedoch geringer, je weiter man sich mit der Konzentration von Maximum entfernte. Insbesondere war die kLT -Ablesung schwierig für die Mischungen mit höchstem Schwefelkohlenstoffgehalt, da in diesen

Fällen die Trübung im allgemeinen sehr schwach war. Das ist der Grund, aus dem keine Konzentrationen über 97 m(CS_2)% gemessen wurden.

No.	Mol (CS_2)%	kLT °C
1	46,65	− 96,7
2	55,25	− 80,9
3	63,45	− 71,1
4	64,14	− 70,5
5	70,42	− 67,2
6	71,25	− 67,0
7	77,48	− 65,8
8	81,56	− 65,3
9	84,54	− 66,1
10	87,38	− 67,1
11	87,66	− 72,5
12	92,95	− 71,4
13	93,17	− 79,1
14	95,03	

Tab. 3. Mischungslücke im System CS_2 + n-PrOH.

No.	Mol (CS_2)%	kLT °C
1	70,42	− 94,4
2	78,30	− 89,3
3	80,21	− 88,6
4	84,92	− 87,9
5	89,38	− 87,7
6	91,40	− 87,8
7	92,68	− 89,7
8	96,18	− 99,7

Tab. 4. Mischungslücke im System CS_2 + n-BuOH.

No.	Mol(CS_2)%	kLT °C
1	3,82	− 100,3
2	7,24	− 78,6
3	8,92	− 69,5
4	10,13	− 60,4
5	17,04	− 28,2
6	20,21	− 15,6
7	23,45	− 5,4
8	24,66	− 0,7
9	29,50	+ 10,4
10	29,57	+ 11,1
11	36,61	+ 22,8
12	38,00	+ 24,9
13	53,67	+ 33,4
14	66,05	+ 34,4
15	76,33	+ 33,5
16	85,59	+ 31,1
17	87,79	+ 26,8
18	89,31	+ 23,4
19	90,91	+ 22,4
20	95,70	+ 6,5

Tab. 2. Mischungslücke im System CS_2 + MeOH.

In den Tab. 2–4 sind, neben den Reihennummern der Meßpipetten, die Zusammensetzungen in m(CS_2)% mit den zugehörigen kritischen Lösungstemperaturen in Grad Celsius (beim Abkühlen abgelesen und zur ersten Dezimale aufgerundet) zusammengestellt.

Die Daten der drei Tabellen sind in Abb. 2 dargestellt.

Systeme	$(kLT)_{\max}$ °C	[m(CS_2)%] $_{\max}$	Autoren
CS_2 + MeOH	+ 39,92	69,6	ROTHMUND ¹⁰
	+ 48,5	—	TIMMERMANS ¹¹
	+ 35,7	70,4	McKELVY u. SIMPSON ⁴
CS_2 + EtOH	+ 41,3	—	CHOW QUANTIE ¹²
	− 14,4	—	GUTHRIE ¹³
	− 10,6	—	KUENEN ¹⁴
	− 24,4	74,7	McKELVY u. SIMPSON ⁴

Tab. 5.

¹⁰ V. ROTHMUND, Z. phys. Chem. **26**, 433 [1898].

¹¹ J. TIMMERMANS, Thesis, Brüssel 1911.

¹² CHOW QUANTIE, Proc. Roy. Soc., Lond. **A 224**, 90 [1954].

¹³ GUTHRIE, Phil. Mag. (5) **18**, 495 [1884].

¹⁴ KUENEN, Phil. Mag. (6) **6**, 637 [1903].

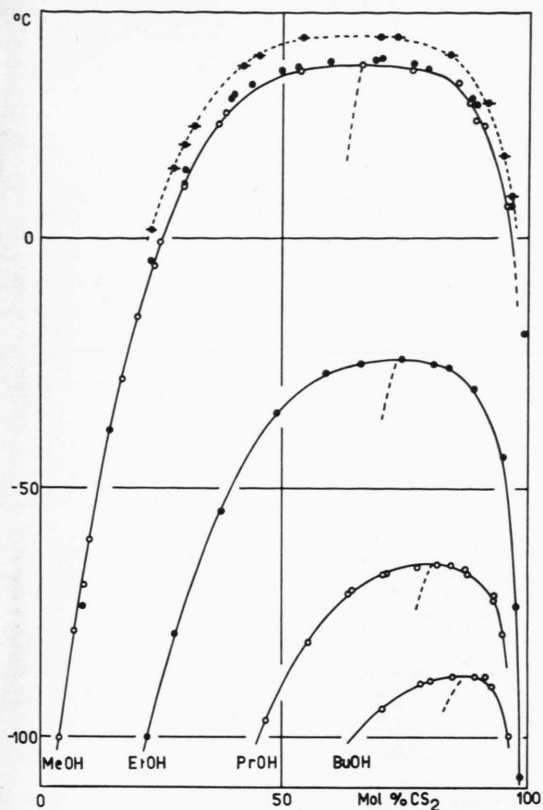


Abb. 2. Mischungslücken in den Systemen CS₂+MeOH, CS₂+EtOH, CS₂+n-PrOH und CS₂+n-BuOH. ○ diese Arbeit, ● McKELVY und SIMPSON, ● ROTHMUND.

Die beiden Systeme CS₂ + MeOH und CS₂ + EtOH wurden schon früher von anderen Autoren untersucht. Die hierüber in der Literatur auffindbaren Daten sind in Tab. 5 zusammengestellt.

Die merkwürdige Diskrepanz obiger Daten ließ es uns geraten erscheinen, das System CS₂ + MeOH nochmals zu untersuchen, da gerade hier zwei nicht übereinstimmende Meßreihen von ROTHMUND sowie von McKELVY und SIMPSON zur Verfügung stehen. Unsere Messungen stimmen mit denen der letzteren

befriedigend überein (vgl. Abb. 2), so daß wir eine Nachmessung des Systems CS₂ + EtOH unterließen.

Um das Maximum der Entmischungskurven zu bestimmen, wurde die CAILLETET-MATHIASsche Regel verwendet. Ihre Anwendung auf die hier und von McKELVY und SIMPSON gemessenen Entmischungskurven ergibt folgende Werte (Tab. 6).

Abschließend wäre zu sagen, daß binäre Gemische von CS₂ mit den ersten vier aliphatischen n-Alkoholen Mischungslücken zeigen, welche um so enger und unsymmetrischer sind, je länger das Alkoholmolekül ist. Geht man von einem zum nächsten Alkohol, so verschiebt sich das Maximum der Entmischungskurve in die Richtung der größeren Schwefelkohlenstoffkonzentrationen etwa um 6 bis 7 m(CS₂)%, während gleichzeitig die (kLT)_{max} erniedrigt wird. Diese Erniedrigung ist jedoch nicht so regelmäßig wie die Maximumverschiebung. Zum Beispiel gibt es zwischen den (kLT)_{max} der Systeme CS₂ + MeOH und CS₂ + EtOH einen Unterschied von etwa 60 °C, während zwischen den (kLT)_{max} der beiden anderen Systeme CS₂ + n-PrOH und CS₂ + n-BuOH nur ein solcher von etwas mehr als 20 °C besteht.

Bezeichnet man nun mit T_n die (kLT)_{max} (diesmal in °K) des Systems, wobei n die Zahl der Kohlenstoffatome im Alkohol bedeutet, so ermög-

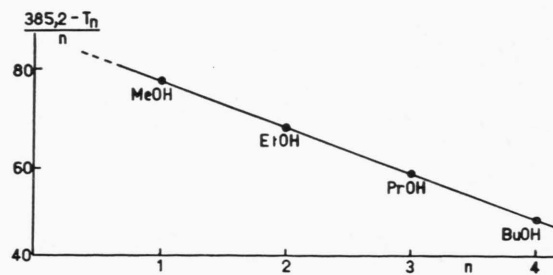


Abb. 3. Verlauf des Quotienten $(385,20 - T_n)/n$ gegen die Zahl der Kohlenstoffatome n im Alkoholmolekül.

Systeme	diese Arbeit		McKELVY u. SIMPSON	
	(kLT) _{max} °C	[m(CS ₂)%] _{max}	(kLT) _{max} °C	[m(CS ₂)%] _{max}
CS ₂ + MeOH	+ 34,4	65,8	+ 35,7	65,7*
CS ₂ + EtOH	—	—	— 24,4	73,2*
CS ₂ + n-PrOH	— 65,3	80,4	—	—
CS ₂ + n-BuOH	— 87,8	87,0	—	—

* Dieser Wert entspricht nicht dem in der Originalarbeit angegebenen, da die Verfasser dort den Prozentgehalt ihres höchsten Meßwertes als zur (kLT)_{max} gehörig angeben (vgl. Tab. 5).

licht eine Gleichung des Typs

$$T_n = a - b n + c n^2$$

eine befriedigende Darstellung des $(kLT)_{\max}$ -Verlaufs als Funktion von n im Bereich zwischen $1 \leq n \leq 4$ mit den Konstanten $a = 385,20$, $b = 86,85$ und $c = 9,25$.

Trägt man die Quotienten $(385,20 - T_n)/n$ gegen n auf, so erhält man für die den verschiedenen Systemen entsprechenden Punkte eine Gerade (vgl. Abb. 3).

Herrn Prof. MARIO ROLLA danke ich für die Förderung der Arbeit, dem Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, für Sachbeihilfen.

Anreicherung der Lithium-Isotope durch Gegenstromelektrolyse in wäßriger Lösung

Von W. THIEMANN und K. WAGENER

Aus dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee
(Z. Naturforschg. **18 a**, 228—235 [1963]; eingegangen am 23. November 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

An essentially better developed form of an electrolytic separation process is described, allowing the separation of ions in aqueous solution in a continuous manner. It is of high separative power and therefore especially designed for the separation of ions with very small difference in the ion mobility. In comparison with electrophoresis it has the advantage of much greater amounts processable at one time.

The process was applied to enrich the natural Lithium isotopes which have an unusual small difference in their ion mobilities of only 0.08%. Using an apparatus of more than 3000 theoretical plates the separation factor was 12.8.

The content of Li-6 in the samples was determined by activation analysis.

Die Gegenstromelektrolyse in wäßriger Lösung ist ein Verfahren, das Ionen auf Grund ihres Beweglichkeitsunterschiedes zu trennen gestattet. Das gelöste Gemisch befindet sich dabei in einem Trog, innerhalb dessen sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes und einer strömenden Elektrolytlösung die Ionensorten gemäß ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit verschieden verteilen.

Das Verfahren ist besonders bei schwer trennbaren Ionen von Vorteil, bei denen man in ruhender Lösung unbequem lange Wanderungstrecken zur Entmischung benötigen würde. Außerdem läßt sich die Ionentrennung in dieser Form auch leicht kontinuierlich betreiben.

Das Prinzip wurde zuerst von BREWER, MADORSKY und Mitarbeitern¹ angegeben und von ihnen zur Entmischung der Kalium-, Chlor- und Kupferisotope angewandt. Die apparative Gestaltung ist inzwischen

durch CLUSIUS und Mitarbeiter² modifiziert worden. Die praktische Durchführung wird wesentlich vereinfacht, wenn man von einer gesteuerten Elektrolyse abgeht und Bedingungen wählt, unter denen sich im Trenngefäß ein stationärer Zustand von selbst ausbildet³.

Wir haben unsere zur Gewinnung trägerfreier Radionuklide erstellte Anlage zunächst an einem natürlichen Isotopengemisch erprobt.

1. Die Trennanlage

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Trennanlage.

a) *Der Flüssigkeitskreislauf.* Die zur Erzeugung der Flüssigkeitsströmung im Trog dienende Elektrolytlösung (in unserem Fall verdünnte Essigsäure) läuft aus der Vorratsflasche 1 (vgl. Abb. 1) in das abgedeckte Aquarium 2, in dem ein Schwimmerventil den

¹ A. K. BREWER, S. L. MADORSKY et al., Science **104**, 156 [1946]; J. Res. Nat. Bur. Stand. **38**, 137, 185 [1947]; **41**, 41 [1948]. — Arbeiten weiterer Autoren sind zitiert bei H. LONDON, Separation of Isotopes, George Newnes Ltd., London 1961.

² An den früheren experimentellen Arbeiten waren beteiligt: W. HAUSHEER, H. H. BÜHLER, E. R. RAMIREZ, M. HUBER. Beschreibung einer der experimentellen Anordnungen: K. CLUSIUS u. E. R. RAMIREZ, Helv. Chim. Acta **144**, 1160

[1953]. — Eine der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen praktisch gleiche Anlage wurde von CLUSIUS und WAGENER bereits zur Anreicherung der Rubidiumisotope benutzt. Über die Ergebnisse wurde auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1961 berichtet (vgl. Z. Elektrochem. **65**, 701 [1961]; Angew. Chem. **73**, 476 [1961]).

³ K. WAGENER, Z. Elektrochem. **64**, 922 [1960].