

bombardment energies (up to 500 keV), it is shown that the final retarded release of trapped gas has a partially single jump character: The temperature interval of release and (sometimes) its dependence on bombardment energy are too small for an ideal volume diffusion process, but are still too large for a pure single jump process.

#### Acknowledgements

The authors thank Prof. R. LINDNER and Prof. K. O. NIELSEN for their interest in this work. They are further grateful to Dr. C. JECH, who provided the data of Fig. 5, to Prof. R. KELLY for fruitful discussions, and to the teams at the Chalk River and the Aarhus mass-separators for having carried out the bombardments. — The work was financially supported by the National Research Council, Ottawa, and by the Danish State Research Foundation.

## Mischungseffekte binärer Systeme aus Benzol und einigen seiner Quasi-Dimeren

H. SCHREIBER und F. WOERNER

Institut für Physik und Meteorologie der Universität Hohenheim  
(Direktor: Prof. Dr. W. RENTSCHLER)

*Herrn Prof. Dr. G. KORTÜM zum 65. Geburtstag gewidmet*

(Z. Naturforsch. **24 a**, 826—830 [1969]; eingegangen am 31. Januar 1969)

Es wird gezeigt, daß experimentelle Daten von Exzeßgrößen bei +35 °C der Systeme Benzol—o,o'-Ditolyl, Benzol—Diphenylmethan und Diphenylmethan—o,o'-Ditolyl durch Ansätze der Theorie des Durchschnittspotentials unter alleiniger Berücksichtigung der Größenunterschiede der Moleküle gut wiedergegeben werden können. Dagegen ergeben sich beim System Benzol—Diphenyl Diskrepanzen.

KORTÜM und Mitarbeiter haben die Theorie der athermischen Mischungen<sup>1, 2</sup> und die von GUGGENHEIM und Mitarbeitern<sup>3</sup> erweiterte Theorie der streng regulären Lösungen auf die Systeme Benzol—Diphenyl<sup>4</sup> und Benzol-o,o'-Ditolyl<sup>5, 6</sup> angewandt und die theoretischen mit experimentellen Ergebnissen verglichen.

In einer weiteren Arbeit<sup>7</sup> wurden die Aussagen des von PRIGOGINE und Mitarbeitern<sup>8</sup> ausgearbeiteten Modells des Durchschnittspotentials an den Mischungen von Benzol mit seinen Quasidimeren Diphenyl, o,o'-Ditolyl und Diphenylmethan geprüft. Die Ursache der dabei gefundenen Abweichungen der theoretischen von den experimentellen Werten konnte nicht geklärt werden, da in die Prigogineschen Ansätze eine Reihe nicht genau bestimmbarer Parameter eingeht.

Beim dimer-dimer-System Diphenylmethan-o,o'-Ditolyl werden die Mischungseffekte im wesentlichen

durch den Parameter  $\varrho$ , der die Größenunterschiede der Moleküle ausdrückt, bestimmt. Wir haben daher die mittlere molare Mischungswärme dieses Systems bei +35 °C gemessen und wollen damit die Aussagen des Prigogineschen Modells vergleichen.

### Herstellung und Reinigung der Substanzen

o,o'-Ditolyl stellten wir aus o-Jodtoluol her. o-Jodtoluol wurde durch Diazotieren von o-Toluidin und anschließendem Verkochen mit Kaliumjodid erhalten<sup>8a</sup>. Zur Abspaltung des Jod und zur Koppelung des Tolyls zum o,o'-Ditolyl ließen wir das o-Jodtoluol bei einer Reaktionstemperatur von 180 bis 200 °C auf „Naturkupfer“ C tropfen. Dabei muß das als Nebenprodukt gebildete Toluol durch einen seitlichen Ansatz laufend abdestilliert werden, da sonst diese hohe Reaktionstemperatur nicht erreicht wird.

Die Reinigung des Endproduktes geschah durch Vakuumdestillation an einer kleinen Rektifiziersäule und durch mehrfaches Umkristallisieren.

<sup>1</sup> P. J. FLORY, J. Chem. Phys. **10**, 51 [1942].

<sup>2</sup> R. H. FOWLER u. E. A. GUGGENHEIM, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, London 1949.

<sup>3</sup> E. A. GUGGENHEIM, Mixtures, Oxford University Press, London 1952.

<sup>4</sup> G. KORTÜM, G. DREESEN u. H. J. FREIER, Z. Naturforsch. **8a**, 546 [1953].

<sup>5</sup> G. KORTÜM u. W. VOGEL, Z. Elektrochem. **62**, 40 [1958].

<sup>6</sup> W. VOGEL, Dissertation, Tübingen 1957.

<sup>7</sup> G. KORTÜM u. H. SCHREIBER, Z. Naturforsch. **20a**, 1030 [1965].

<sup>8</sup> I. PRIGOGINE, The Molecular Theory of Solutions, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1957.

<sup>8a</sup> L. GATTERMANN u. H. WIELAND, Die Praxis des organischen Chemikers, Walter de Gruyter & Co., 41. Aufl., Berlin 1962, S. 244—246.



Diphenylmethan purum wurde von der Firma Fluka (Buchs) bezogen. Es wurde einer mehrfachen Vakuumdestillation und einer dreimaligen Rekrystallisation unterzogen. Beide Substanzen wurden durch eine 40 cm lange Säule von Aluminiumoxid (Wöelm) basisch, Akt.-Stufe I geführt.

Als Reinheitskriterium diente das extrapolierte Schmelzintervall. Dieses ergab sich für Diphenylmethan zu 25,13–25,27 °C und für o,o'-Ditoly zu 19,90 bis 20,13 °C in guter Übereinstimmung mit den Schmelzpunktswerten in<sup>5</sup> und<sup>7</sup>.

### Mischungswärmen des Systems Diphenylmethan-o,o'-Ditoly bei 35 °C

Die Mischungswärmen wurden in dem früher beschriebenen Differentialkalorimeter<sup>9</sup> bestimmt (ebenda nähere Angaben über Messung und Auswertung). Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Molenbruch o,o'-Ditoly	$h_M$ cal/Mol
0,191	17,7
0,272	23,9
0,359	27,1
0,539	28,8
0,664	25,7
0,776	18,5

Tab. 1. Mittlere molare Mischungsenthalpie des Systems Diphenylmethan-o,o'-Ditoly.

### Theoretische Überlegungen

Im folgenden sollen nur kurz die wesentlichen Zusammenhänge und Definitionen der in den Rechnungen auftretenden Parameter aufgezeigt werden. Eine ausführliche Darstellung findet man bei PRIGOGINE<sup>8</sup> und speziell für monomer-dimer-Mischungen bei einem von uns<sup>9</sup>. Unter Zugrundelegung des Theorems der korrespondierenden Zustände und mit den Ansätzen des Zellmodells lässt sich mit den von PRIGOGINE angenommenen Vereinfachungen<sup>10</sup> für den Konfigurationsanteil der Verteilungsfunktion

pro Molekül schreiben:

$$Q_\tau^{1/(N_A+N_B)} = g^{1/(N_A+N_B)} \cdot r_A^{\times 3c_A x_A} \cdot r_B^{\times 3c_B x_B} \cdot q(\tilde{T}, \tilde{v})^c. \quad (1)$$

$N_A, N_B$  = Zahl der Moleküle der Sorte A bzw. der Sorte B,

$g^{1/(N_A+N_B)}$  = Verteilungsfunktion der Anordnungen eines Molekülsegments im Quasigitter des Gemisches,

$r^\times$  = Größenparameter im benutzten Lenard-Jones-Potential,

$c$  = Flexibilitätsparameter,

$x$  = Molenbruch,

$q$  = aus dem Korrespondenzprinzip folgende universelle Funktion der reduzierten Variablen  $\tilde{T}$  und  $\tilde{v}$ .

Mit Hilfe einer reduzierten Zustandsgleichung lassen sich für den Druck  $p=0$  aus Gl. (1) Gleichungen für die Exzeßgrößen gewinnen, in denen außer den Flexibilitätsparametern  $c$ , der Koordinationszahl  $z$  des zugrunde liegenden Quasigitters und den Molen- bzw. Oberflächenbrüchen nur noch Quotienten von Parametern der molekularen Wechselwirkungspotentiale und thermodynamische Funktionen einer Bezugssubstanz auftreten.

Bezeichnet man die Koordinaten des Minimums des benutzten Lenard-Jones-6,12-Wechselwirkungspotentials mit  $r^\times$  und  $\varepsilon^\times$ , so ergibt sich mit folgenden Annahmen und Abkürzungen:

$$\begin{aligned} r_{AB}^\times &= \frac{1}{2} (r_{AA}^\times + r_{BB}^\times), \\ \varepsilon_{BB}^\times &= \varepsilon_{AA}^\times (1 + \delta), \\ \Theta \cdot \varepsilon_{AA}^\times &= \varepsilon_{AB}^\times - \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA}^\times + \varepsilon_{BB}^\times), \\ r_{BB}^\times &= r_{AA}^\times (1 + \varrho) \end{aligned}$$

aus der Reihenentwicklung bis zu quadratischen Gliedern ( $\Delta\tilde{T}$ )<sup>2</sup> z. B. für die mittlere molare Exzeßenthalpie eines monomer-dimer-Gemisches mit den Werten<sup>9</sup>  $z = 12$ ,  $c_B = 5/3$ :

$$\begin{aligned} g^E &= x_A y_B h_A (2\Theta - 9\varrho^2) + \frac{1}{2} x_A y_B T c_{pA} (\delta^2 - 4\Theta^2 y_A y_B - 4\Theta \delta y_B) \\ &+ \frac{x_A y_B}{242} T c_{pA} [1 + \delta(21 - y_B) + \delta^2 \{y_B^2 - 21(1 + y_B)\}] \\ &+ y_B (21 + y_A) (-2\Theta + 9\varrho^2 + 4\Theta \delta y_B + 4\Theta^2 y_A y_B) - \frac{3}{22} k T x_A y_B \varrho [1 + \Theta(11 y_A - 10 y_B) \\ &+ \frac{1}{2} \delta(10 + y_A) + \frac{1}{4} \varrho(199 + 18 y_A)] - T s_1^E, \end{aligned} \quad (2)$$

wobei  $s_1^E$  der kombinatorisch-geometrische Anteil der Mischungsentropie und  $y_A, y_B$  die Oberflächenbrüche sind (s. PRIGOGINE<sup>8</sup>). Aus  $g^E$  können die anderen Exzeßgrößen gewonnen werden.

<sup>9</sup> H. SCHREIBER, Dissertation, Tübingen 1965.

Die numerischen Ergebnisse hängen ab:

a) von der Wahl der Bezugssubstanz

Es erscheint plausibel, Benzol mit seinen thermodynamischen Größen  $h_A$ ,  $c_{pA}$  und  $dc_{pA}/dT$  (Konfigura-

<sup>10</sup> I. c.<sup>8</sup>, S. 335 ff.

tionsanteile!) als Bezugssubstanz für die von uns behandelten Mischungen zu wählen. Da aber in reinem Benzol erhebliche Orientierungseffekte auftreten, ist zu vermuten, daß im Sinne des Theorems der korrespondierenden Zustände die Konfigurationsanteile der thermodynamischen Funktionen des Benzols keine geeigneten Bezugswerte für die Mischungen darstellen.

b) von den molekularen Parametern  $\delta$ ,  $\varrho$ ,  $\Theta$ .

Mit Hilfe des Theorems der übereinstimmenden Zustände, formuliert für  $r$ -mere Moleküle durch

$$\tilde{T} = (c/q) \cdot (k T / \epsilon^x), \text{ wobei } q z = r(z-2) + 2, \quad (3)$$

lassen sich aus thermodynamischen Größen der reinen Substanzen die Parameter  $\delta$  und  $\varrho$  gewinnen. Bei annähernd sphärischen, nicht polaren Molekülen kann  $\Theta = -\delta^2/8$  gesetzt werden<sup>3, 11</sup>.

### Aussagen der Theorie und experimentelle Werte

In einer früheren Arbeit<sup>7</sup> wurde gezeigt, daß mit verschiedenen theoretischen Ansätzen ( $c_B = 5/3$ ,  $c_B = 6/5$ ) und verschiedenen Bezugssubstanzen (Benzol und Argon), selbst wenn  $\Theta$  als adjustierbarer Parameter betrachtet wird, erhebliche Diskrepanzen zwischen experimentellen und theoretischen Werten auftreten. Dabei wurde der Parameter  $\delta$  mangels anderer Daten aus der Temperaturabhängigkeit der Molvolumina gewonnen. In Anbetracht der Ähnlichkeit der Substanzen fällt der große Wert von über

0,2 bei einem Flexibilitätsparameter von  $c_B = 5/3$ <sup>12</sup> auf. Durch die Betrachtung der äußeren Freiheitsgrade des Diphenylmoleküls kommt HOLLEMAN<sup>13</sup> auf den Wert  $c_B = 6/5$ . Die theoretischen Ergebnisse hängen aber sehr stark von dem daraus resultierenden  $\delta$  ab.

Im folgenden wollen wir von der vereinfachenden Annahme ausgehen, die molekularen Wechselwirkungspotentialparameter  $\epsilon^x$  der betrachteten Substanzen seien so ähnlich, daß  $\delta = 0$  gesetzt werden kann. Dann folgt für monomer-dimer-Gemische für  $x_A = x_B = 1/2$ ,  $z = 12$ ,  $c_B = 5/3$

$$g^E = - \frac{11}{34} \cdot 9 \varrho^2 h_A + \frac{1}{242} \cdot \frac{11}{34} T c_{pA} \cdot (1 + 13,8 \cdot 9 \varrho^2) - \frac{11}{34} \cdot \frac{3}{22} \cdot k T \varrho (1 + 51 \varrho) - T s_1^E \quad (4)$$

und für dimer-dimer-Gemische mit monomerer Bezugssubstanz

$$g^E = - \frac{11}{6} \cdot \frac{1}{4} \cdot 9 \varrho^2 h_A - \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{4} k T \cdot \frac{10}{11} \cdot 5 \varrho^2. \quad (5)$$

In Tab. 2 sind die damit erhaltenen und die experimentellen Werte für  $g^E$  und  $h_M^M$  verzeichnet.

Berücksichtigt man, daß die Quasi-Dimere ziemlich willkürlich in zwei Segmente unterteilt und vollständige Flexibilität dieser Segmente ( $c_B = 5/3$ ) angenommen wurden, so kann die Übereinstimmung

Benzol-Diphenyl								Benzol-o,o'-Ditolyl			
cal/Mol	$g_E$		$h_M$		$g_E$		$h_M$				
experimentelle Werte	+ 19 <sup>4</sup>		+ 34 <sup>4</sup>		- 6,5 <sup>5</sup>		+ 36 <sup>5</sup>				
$\varrho$								+ 0,041			
Bezugs-Substanz	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	
Werte berechnet aus $\varrho$ und $c_B = 5/3$	- 13	- 20	+ 21	+ 11	+ 8	- 6	+ 63	+ 36			
Benzol-Diphenylmethan								Diphenylmethan-o,o'-Ditolyl			
cal/Mol	$g_E$		$h_M$		$g_E$		$h_M$				
experimentelle Werte	- 13 <sup>14</sup>		+ 2,2 <sup>9</sup>		-		+ 29,5				
$\varrho$								- 0,031			
Bezugs-Substanz	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	
Werte berechnet aus $\varrho$ und $c_B = 5/3$	- 24	- 28	+ 6	+ 1	+ 28	+ 20	+ 47	+ 30			

Tab. 2. Experimentelle und berechnete Exzeßgrößen ( $c_B = 5/3$ ).

<sup>11</sup> F. LONDON, Trans. Faraday Soc. **33**, 19 [1937].

<sup>12</sup> A. BELLEMANS u. C. COLIN-NAAR, J. Polymer Sci. **15**, 121 [1955].

<sup>13</sup> TH. HOLLEMAN, Z. Elektrochem. **62**, 1119 [1958].

<sup>14</sup> D. H. EVERETT u. M. F. PENNEY, Proc. Roy. Soc. London A **212**, 164 [1952].

der theoretischen und experimentellen Exzeßgrößen der Systeme Benzol-o,o'-Ditolyl und Benzol-Diphenylmethan als befriedigend angesehen werden. Auch beim System Diphenylmethan-o,o'-Ditolyl ergibt der Größenparameter  $\varrho$  allein gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und theoretischen Werten von  $h^M$ . Die Abweichungen beim System Benzol-Diphenyl sind jedoch beträchtlich. Bei Benzol als Bezugssubstanz sind die Konfigurationsanteile der thermodynamischen Funktionen  $h_A$ ,  $c_{pA}$  und  $dc_{pA}/dT$  dem absoluten Betrag nach größer als bei Argon; die verschiedenen Vorzeichen<sup>15</sup> von  $dc_{pA}/dT$  wirken sich auf  $h^M$  aus.

Dementsprechend bewirkt eine Einschränkung der Flexibilität ( $c_B < 5/3$ ) eine Zunahme von  $g^E$  und  $h^M$  bei Benzol als Bezugssubstanz, während bei Argon als Bezugssubstanz  $g^E$  zu-,  $h^M$  aber abnimmt; in jedem Fall bewirkt eine Verkleinerung von  $c_B$  eine Zunahme der Exzeßentropie.

Die Werte der zweiten Zeile der Tab. 3 zeigen jedoch, daß beim System Benzol-Diphenyl auch mit kleinerem Flexibilitätsparameter die Größenunterschiede ( $\varrho$ ) der Moleküle bzw. Molekülsegmente allein für die Exzeßgrößen nicht bestimmen sein können, obwohl mit einem Flexibilitätsparameter zwischen 5/3 und 6/5 die Mischungsentropie adjustiert werden kann.

Will man unter Beibehaltung des benutzten Modells eine bessere Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Werten dieses Systems herbeiführen, muß außerdem  $\delta \neq 0$  gewählt werden, mit anderen Worten, es müssen verschiedene Potentialtiefen  $\varepsilon_{AA}^X$ ,  $\varepsilon_{BB}^X$ ,  $\varepsilon_{AB}^X$  angenommen werden. Eine korrespondenzmäßige Ermittlung dieser Potentialparameter aus den Molvolumina führt, wie in einer früheren Arbeit<sup>7</sup> gezeigt, zu keinen besseren Ergebnissen. Konkret ausgedrückt bedeutet dies, daß, um eine befriedigende Übereinstimmung zwischen theo-

retischen und experimentellen Werten zu erhalten, man  $\delta$  und  $c_B$  als adjustierbare Größen betrachten muß.

Wie auch HOLLEMAN<sup>13</sup> überlegt, ist ein Wert für  $c_B < 5/3$  vom molekularen Aufbau her für Diphenyl sinnvoll. Bei der Ermittlung von  $\delta$  aus den Molvolumina<sup>7</sup> tritt bei Diphenyl die größte Abweichung von Benzol auf. Daher ist es plausibel, daß beim System Benzol-Diphenyl diese Einflüsse berücksichtigt werden müssen. Das Problem läßt sich so formulieren, daß es bei einer Theorie, die auf dem Prinzip der korrespondierenden Zustände beruht, darauf ankommt, die „richtigen“ (physikalisch sinnvollen!) Reduktionsbedingungen zu ermitteln.

### Schlußbemerkung

Mit dem Postulat, daß die Wechselwirkungspotentiale bei den hier diskutierten Mischungen und den reinen Substanzen gleich tief sind, gelingt es mit Hilfe des Modells des Durchschnittspotentials von PRIGOGINE und Mitarbeitern<sup>8</sup> die Exzeßgrößen  $g^E$  und  $h^M$  bei den Systemen Benzol-o,o'-Ditolyl und Benzol-Diphenylmethan, sowie die Mischungswärme  $h^M$  von Diphenylmethan-o,o'-Ditolyl (bei +35 °C) befriedigend wiederzugeben. Die für die Diskrepanzen beim System Benzol-Diphenyl verantwortlichen Ursachen werden diskutiert.

Die Ergebnisse dieser und einer früheren Arbeit<sup>7</sup> zeigen, daß das Theorem der übereinstimmenden Zustände sich nicht für jedes beliebige System mit einheitlichen Reduktionsparametern formulieren läßt (siehe auch MÜNSTER<sup>16</sup>). Bei Systemen aus Benzol und seinen Quasi-Dimeren mit sicher anisotropen Wechselwirkungspotentialen ist anzunehmen, daß die in der Theorie des Durchschnittspotentials benützten Parameter nicht ausreichen, und daß das entsprechende spezielle Theorem der übereinstimmenden Zustände komplizierter wird.

	Benzol-Diphenyl				Benzol-o,o'-Ditolyl				Benzol-Diphenylmethan			
cal/Mol	$g^E$		$h^M$		$g^E$		$h^M$		$g^E$		$h^M$	
experim. Werte	+ 19		+ 34		- 6,5		+ 36		- 13		+ 2,2	
Bezugssubstanz	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon	Benzol	Argon
Werte ber. aus $c_B = 6/5$	+ 70	+ 20	+ 51	- 11	+ 91	+ 34	+ 91	+ 13	+ 60	+ 14	+ 36	- 22

Tab. 3. Experimentelle und berechnete Exzeßgrößen ( $c_B = 6/5$ ).

<sup>15</sup> I. c.<sup>7</sup>, S. 1042–1043.

<sup>16</sup> A. MÜNSTER, Statistische Thermodynamik kondensierter Phasen, Handbuch der Physik, Bd. XIII, Springer, Berlin 1962, S. 355 u. 364.

Von allen Parametern ist der Größenparameter  $\varrho$  am wenigsten von speziell gewählten Reduktionsbedingungen abhängig. Daher leuchtet ein, daß bei Mischungen energetisch ähnlicher, aber verschiedenen großer Moleküle, also mit überwiegendem Einfluß

des Parameters  $\varrho$  die Theorie des Durchschnittspotentials unabhängig von einer komplizierteren Reduktionsgleichung (3) zu brauchbaren Ergebnissen führt.

## Anreicherung der schweren Kohlenstoff-Isotope durch Gegenstromelektrolyse

(IX. Mitt. über Gegenstromelektrolyse) \*

W. THIEMANN \*\*

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 830—835 [1969]; eingegangen am 14. Februar 1969)

The isotope effect of C-14 on the electromigration properties of formate, oxalate, and methylammonium ions has been investigated, using a counter-current electromigration column as described in previous papers. The isotope effect depends on the composition and concentration of the electrolyte and varies between 0.001 and 0.009. Obviously, it is a superposition of kinetic and equilibrium isotope effects. Some consequences on the mechanism of isotope effects of molecular ions are discussed.

Anreicherungen von Kohlenstoffisotopen wurden in zahlreichen Fällen durchgeführt, am erfolgreichsten im Clusius-Dickel-Thermodiffusions-Trennrohr mit Hilfe der Gase CO und CH<sub>4</sub><sup>1-3</sup>. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, daß sie mit relativ geringem apparativem Aufwand hohe Anreicherungen zu erzielen gestattet, ihr Nachteil ist jedoch, daß infolge des gasförmigen Zustandes nur wenig Substanz im Trennrohr unterzubringen ist und demgemäß die Trennung größerer Mengen entweder eine entsprechend große Zahl von Trennrohren oder aber (bei Verwendung eines Endbehälters) viel Zeit erfordert. Schwächere Anreicherungen wurden auch durch chemischen Austausch sowie Destillation organischer Verbindungen erzielt<sup>4</sup>.

Eine definierte Anreicherung der schweren Isotope aus einer größeren Kohlenstoffmenge kann im Zusammenhang mit Altersbestimmungen von Interesse sein. Zugleich interessierte uns das Verhalten isotop-substituierter Molekülionen bei der elektrolytischen Wanderung in Lösungen, da aus ihm Hinweise auf das Zustandekommen des Isotopieeffektes bei der Ionenwanderung zu erwarten sind. Aus beiden Gründen versuchten wir Gemische isotoper Molekülionen des Kohlenstoffs durch Gegenstromelektrolyse zu trennen.

### 1. Allgemeines zur Trennung isotoper Moleküle

Da es in wässriger Lösung kein freies Ion des Kohlenstoffs gibt, ist man bei diesem Element stets auf die Trennung geeigneter Molekülionen angewiesen. Wünschenswert wäre es, wenn in ihnen die Liganden des C-Atoms ihrerseits keine Isotopie zeigten, um die Skala der kombinierbaren, isotopen Molekülionen möglichst klein zu halten. Diese Forderung läßt sich jedoch bereits bei den einfachsten, in Betracht kommenden Ionen, Cyanid und Formiat, nicht erfüllen. Glücklicherweise ist dieser Nachteil in diesem Falle nicht sehr groß, wie man bei näherer Betrachtung sogar des in dieser Beziehung noch ungünstigeren Formiations erkennt, mit dem wir vorwiegend unsere Trennversuche ausführten.

Das Molekülion HCOO<sup>-</sup> wird aus drei Elementen aufgebaut, die ihrerseits je drei natürliche Isotope besitzen: H (1, 2, 3), C (12, 13, 14), O (16, 17, 18). Die Gesamtzahl der daraus entstehenden, unterscheidbaren isotopen Molekülionen ist 54. Setzt man für die Isotopenmassen als runde Werte ihre Massenzahlen ein, so reduziert sich diese Anzahl auf 9 Gruppen isotoper Moleküle, deren Massen von 45 bis 53 reichen.

Zunächst ist nicht bekannt, nach welcher Eigenschaft der Molekülionen der gegenstrom-elektrolytische Trennprozeß sie sortiert. Würde er einfach nach Molekülmasse sortieren (ohne Rücksicht auf die Massenverteilung

\* VIII. Mitt.: K. WAGENER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 627 [1967].

\*\* Jetzige Adresse: Institut für Physikalische Chemie, Kernforschungsanlage Jülich. — Auszug aus der Dissertation von W. THIEMANN, Techn. Universität Berlin 1966.

<sup>1</sup> E. C. ANDERSON u. W. F. LIBBY, Phys. Rev. **72**, 931 [1947].

<sup>2</sup> K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Helv. Phys. Acta **23**, 103 [1950].

<sup>3</sup> A. E. DE VRIES u. A. HARING, Proc. 2nd U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy **2**, 249 [1958].

<sup>4</sup> Zusammenfassung von Trennverfahren zur Anreicherung von Kohlenstoff-Isotopen, in: R. RANC, Methodes de Separation des Isotopes du Carbone, Report CEA-Bib-47, 1964.