

Herren H. Korsching und K. Wirtz-Berlin-Dahlem:

**TRENNUNG VON FLÜSSIGKEITSGEMISCHEN  
MITTELS DES CLUSIUSSCHEN TRENNROHRVERFAHRENS.**

(Vorgetragen von K. Wirtz.)

Es wurde berichtet über die Trennung von Substanzgemischen in flüssiger Phase durch thermische Diffusion, deren Wirkung nach Clusius und Dickel<sup>1)</sup> mit Hilfe von Konvektionsströmungen, die sich in einem senkrecht zum Temperaturgradienten gerichteten Schwerefeld ausbilden, akkumuliert werden kann.

In Fortsetzung früherer Versuche<sup>2)</sup> wurde zunächst die Zeitabhängigkeit der Trennung eines 50%igen Gemisches von Hexan und Tetrachlorkohlenstoff untersucht. Die hierzu verwendete Apparatur wurde an anderer Stelle<sup>3)</sup> kurz beschrieben. Sie war 90 cm lang; der Abstand der verschieden temperierten Wände betrug 0,025 cm; die Temperaturdifferenz ca. 50°. Das Ergebnis ist in der Fig. 1 wiedergegeben. Nach einem anfänglich stei-

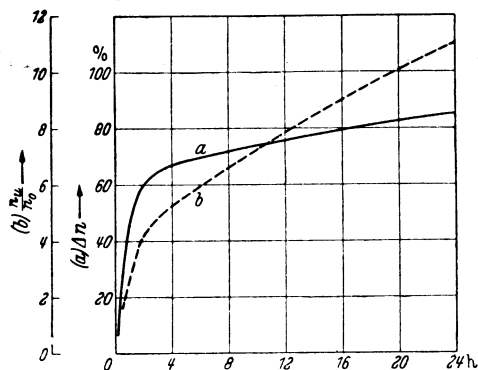


Fig. 1.

Zeitabhängigkeit der Trennung eines 50proz. Gemisches von Hexan und Tetrachlorkohlenstoff.

Kurve *a*: Differenz  $\Delta n$  der Konzentration des  $\text{CCl}_4$  zwischen oben und unten. Kurve *b*: Verhältnis der Konzentrationen  $n_{\text{unten}}/n_{\text{oben}}$  von  $\text{CCl}_4$ , beginnt bei Ordinatenwert 1. Voraussetzlicher Gleichgewichtswert:  $\Delta n \sim 100\%$ ;  $n_u/n_o \sim 50$  nach 500 bis 1000 Tagen.

len Anstieg folgt ein flacherer. Der steile Teil zeigt angenähert Proportionalität mit der Quadratwurzel aus der Zeit. Aus der Figur ist zu sehen, daß nach 24 Stunden ein Gleichgewicht noch lange nicht erreicht ist. Dies entspricht einer von P. Debye<sup>4)</sup> ausgeführten Integration der zeitabhängigen Gleichung, die das Clusius-Verfahren für verdünnte Lösungen beschreibt:

$$D \left( \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} \right) + D' \frac{\partial}{\partial x} \left( n \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial z} (n v(x)) = \frac{\partial n}{\partial t}$$

<sup>1)</sup> K. Clusius, G. Dickel, Naturwiss. **26**, 546 (1938).

<sup>2)</sup> H. Korsching, K. Wirtz, Naturwiss. **27**, 110 (1939).

<sup>3)</sup> H. Korsching, K. Wirtz, Naturwiss. **27**, 367 (1939).

<sup>4)</sup> P. Debye, Ann. Physik; erscheint demnächst.

[ $D$  = Diffusionskonstante;  $D'$  = thermische Diffusionskonstante;  $n$  = Konzentration des betrachteten Stoffes; das Rohr erstreckt sich in  $z$ -Richtung; der Temperaturgradient in  $x$ -Richtung;  $T$  = Temperatur;  $v(x)$  = Konvektionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von  $x$ .] Danach gibt es für ein Trennrohr der Länge  $h$  eine charakteristische Zeit  $\Theta = \frac{h^2}{\pi^2 D}$ , die von der Größenordnung der Einstellzeit ist. Für  $h = 100$  cm und  $D = 1$  cm<sup>2</sup>/Tag ist  $\Theta \sim 1000$  Tage. Aus der Rechnung folgt, daß für Zeiten  $t \ll \Theta$  die Trennung mit  $\sqrt{t}$  fortschreitet, und daß unter derselben Bedingung die Trennung von  $h$  unabhängig ist. Die Trennung ergibt sich nämlich für  $t \ll \Theta$  zu:

$$\frac{n_{\text{oben}}}{n_{\text{unten}}} = e^{\text{const.} \cdot \frac{D'}{D} \cdot \tau \sqrt{\frac{t}{\Theta}} \cdot \frac{h}{a}}$$

( $\tau$  = Temperaturdifferenz,  $a$  = Wandabstand; die Konstante enthält Apparat- und Materialgrößen). In der Tat konnte u. a. an Gemischen von leichtem und schwerem Wasser festgestellt werden, daß die Trennung nach 48 Stunden in dem 90 cm langen Rohr nicht größer ist als in einem nur 10 cm langen<sup>1)</sup>.

Es wurde weiter die Sedimentation von Salzen in Wasser untersucht. Dabei zeigte sich, daß ähnlich wie in der Gasphase die Sedimentation des Salzes gegen das Wasser um so stärker ist, je größer seine Ionen sind; ob Massenunterschiede allein in der Flüssigkeit eine Rolle ähnlich wie im Gas spielen, ist im Augenblick noch ungeklärt. Für NaCl haben wir mit Hilfe der Debyeschen Theorie aus unseren Messungen eine rohe Bestimmung der thermischen Diffusionskonstanten vorgenommen und erhalten:  $D'/D \sim 10^{-3}$ . Da unsere Apparaturen noch nicht genügend gut durchentwickelt sind, um über die ganze arbeitende Fläche eine saubere Temperaturdifferenz und einen gleichmäßigen Abstand zu garantieren und wir zudem die Temperaturdifferenz nicht genügend genau messen konnten, möchten wir die Unsicherheit dieses Wertes hervorheben.

Wir haben ferner versucht festzustellen, ob bei der Sedimentation von Zinksulfat in  $\text{H}_2\text{O}$  die Isotopen des Zinks verschieden stark sedimentieren. Hierzu wurde die Zinklösung aus dem Trennrohr in ein Schülersches Entladungsrohr<sup>2)</sup> gebracht und die Hyperfeinstruktur der Zn-II-Linie  $\lambda 7479$  untersucht, die eine deutliche Isotopenverschie-

<sup>1)</sup> H. Korsching, K. Wirtz, Naturwiss. **27**, 367 (1939).

<sup>2)</sup> H. Schüler, H. Westmeyer, Ztschr. Physik **81**, 565 (1933).

bung aufweist. Wir möchten das Resultat heute (Ende Juli 1939) so formulieren, daß der positive Effekt, den wir fanden<sup>1)</sup>, innerhalb der Meßfehler der Nachweismethode liegt und später an einzelnen Proben bestätigt, an anderen dagegen nicht bestätigt werden konnte. Unsere spektroskopische Nachweismethode ist leider nicht sehr geeignet, kleine Isotopeneffekte zu finden. Diese Versuche werden augenblicklich mit anderen Apparaturen wiederholt.

Es wurden ferner Versuche erwähnt, die die

<sup>1)</sup> H. Korsching, K. Wirtz, Naturwiss. **27**, 367 (1939).

Anwendung des Trennverfahrens in der präparativen Chemie zum Gegenstand hatten.

Zum Schluß wurde darauf hingewiesen, daß ebenso wie für die normale Diffusion auch für die thermischen Diffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten kinetische und hydrodynamische Ansätze möglich sind, die geeignet erscheinen, von verschiedenen Seiten Licht auf den physikalischen Vorgang der Thermodiffusion in kondensierter Phase zu werfen<sup>1)</sup>.

Berlin-Dahlem, Max-Planck-Institut.

<sup>1)</sup> K. Wirtz, Naturwiss. **27**, 369 (1939); Ann. Physik; erscheint demnächst.