

versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Der Rückstand (200 mg) wurde in 60 ml 3-proz. methanolischer NaOH gelöst und bis zur schwachen Gelbfärbung auf dem Dampfbad erhitzt (2–4 Min.). Nach 2 Std. bei ZT wurde mit W versetzt, das Me im Vakuum entfernt und der Rückstand wie üblich aufgearbeitet (200 mg). Kristallisation aus Ae gab 100 mg Prismen vom Smp. 179–186°. Filtrieren durch wenig Al₂O₃ und Kristallisation aus An-Ae gab reines Keton VIIa vom Smp. 189–191°; $[\alpha]_D^{20} = +157,8^\circ$ ($c = 0,66$); UV.-Spektrum: λ_{max} 241 m μ ($\log \epsilon = 4,23$); IR.-Spektrum: λ_{max} 2,74; 5,98 und 6,16 μ .

C₂₀H₃₀O₂ (302,44) Ber. C 79,42 H 10,00 O 10,58% Gef. C 79,46 H 9,82 O 10,71%

Eine Bz-Lösung der vereinigten ML (120 mg aus 260 mg Glykol VI) wurde an 3,6 g Al₂O₃ chromatographiert. Bz-Chf-(4:1) und -(3:7) eluierten 50 mg VIIa. Kristallisation aus An-He gab weitere 45 mg (Gesamtausbeute 72%) 14 α -Methyltestosteron (VIIa) vom Smp. 189–191°.

50 mg VIIa (ML aus Umkristallisation) wurden in 8 ml Py und 6 ml Propionsäureanhydrid gelöst. Nach 24 Std. bei ZT wurden die Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand an 4 g Al₂O₃ chromatographiert. Bz-He-(3:2) und Bz eluierten 60 mg VIIb. Kristallisation aus He gab 30 mg Plättchen vom Smp. 149–150°; $[\alpha]_D^{20} = +120,9^\circ$ ($c = 0,42$).

C₂₃H₃₄O₃ (358,50) Ber. C 77,05 H 9,56 O 13,39% Gef. C 77,09 H 9,33 O 13,42%

SUMMARY

Employing a twenty-step reaction sequence, lanosterol has been degraded to 14 α -methyl-testosterone. Possible formation of 14 α -methylsteroids *in vivo* is discussed.

Department of Chemistry, University of Maine,
Orono, Maine, USA.

242. Das Trennrohr XXVI. Die Konzentrationsverteilung polynärer isotoper Gemische im geschlossenen Trennrohr¹⁾

von Klaus Clusius†²⁾ und Eva Varde

(15. VIII. 63)

1. – Die Einrichtung eines Rechenzentrums an der Universität Zürich mit dem elektronischen Datenverarbeiter IBM 1620 hat uns eine günstige Gelegenheit verschafft, die alte Frage zu beantworten, wie sich die Komponenten eines nach Menge und Konzentration vorgegebenen polynären Isotopengemisches längs einer Trennrohranlage endlicher Länge verteilen. Diese Aufgabe ist einfach, wenn an einer Stelle der Trennanlage die Isotopenkonzentrationen bekannt und während des gesamten Trennprozesses konstant sind^{1) 3) 4)}. Dies trifft zu, wenn irgendwo ein unendlich grosser Vorrat des Gasgemisches angeschlossen ist, weil dann während des Entmischungsvorganges die Ausgangskonzentration der einzelnen Isotope an dieser Stelle bis zur Einstellung des Gleichgewichts dauernd aufrechterhalten bleibt. In diesem Falle sind die Verteilungsfunktionen eindeutig bestimmt und unabhängig von der Länge der Trennanlage. Eine wichtige Folge davon ist, dass durch Verlängerung

1) Trennrohr XXV: K. CLUSIUS & E. VARDE, Helv. 45, 2273 (1962).

2) Verstorben am 28. V. 1963.

3) E. SCHUMACHER, Helv. 36, 949 (1953).

4) K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 45, 1702 (1962).

einer derartigen Anordnung im allgemeinen nur die Randisotope beliebig hoch angereichert werden können, während Mittelisotope nach dem Durchlaufen eines Maximums, dessen Höhe und Lage im Verhältnis zum Vorrat wiederum nur vom festen Gehalt des betreffenden Isotops im Vorrat abhängt, wieder abnehmen. Ihre Anreicherung kann also in dieser Weise nicht ohne weiteres über eine gewisse Grenze hinaus getrieben werden, besonders wenn der natürliche Gehalt des mittelständigen Isotops, wie dies vielfach zutrifft, klein ist. Tatsächlich ist die Reindarstellung von Mittelisotopen bis anhin überhaupt nur auf Umwegen gelungen.

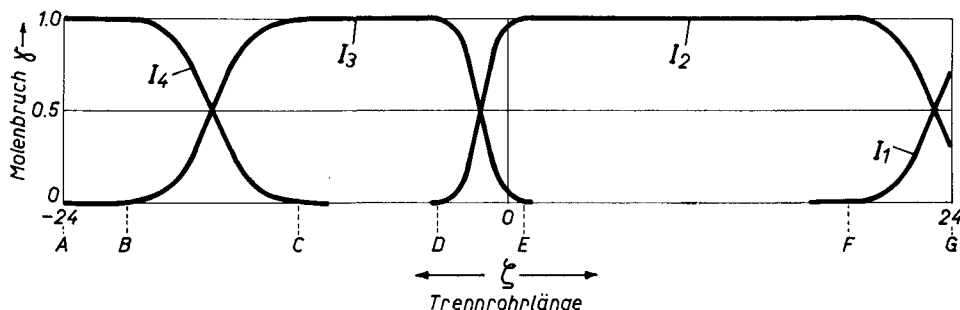


Fig. 1. Konzentrationsverteilung im Gleichgewichtszustand bei der direkten Anreicherung eines quaternären Gemisches der Isotope I_1, I_2, I_3, I_4 mit willkürlich gewählten Massendifferenzen $m_4 - m_3 = 1, m_3 - m_2 = 2$ und $m_2 - m_1 = 1$.

Der direkte Weg würde das Problem in *einem* Schritt folgendermassen lösen: Man füllt unter passenden Betriebsbedingungen das gesamte Trenngut in eine genügend lange, geschlossene Anlage, wobei vorausgesetzt sei, dass die anzureichernden Isotope in ausreichender Menge vorhanden sind. Im Gleichgewicht werden sich die einzelnen Komponenten mit den Massenzahlen m_1, m_2, m_3, \dots hintereinander schichten, falls $m_1 < m_2 < m_3 \dots$ ist, und man von einem Einfluss des Trägheitsmoments auf den Thermodiffusionsfaktor absehen darf⁵⁾. Als «genügend lang» ist die Anlage anzusehen, wenn das gewünschte Isotop mit einer vorgeschriebenen Reinheit von z. B. 99% nach Eintritt des Gleichgewichtszustandes entnommen werden kann. Fig. 1 zeigt eine derartige Verteilung am Beispiel eines quaternären Gemisches mit den Isotopen I_1, I_2, I_3, I_4 , wobei hier und im folgenden die Längserstreckung ζ der Trennanlage horizontal, der Molenbruch γ vertikal aufgetragen ist. Die Massendifferenzen sind willkürlich so gewählt, dass

$$m_4 - m_3 = 1; \quad m_3 - m_2 = 2; \quad m_2 - m_1 = 1$$

beträgt. Von der Isotopensorte I_4 wird der Abschnitt AB, von I_3 der Abschnitt CD und von I_2 der Abschnitt EF in einer Reinheit grösser als 99% vorliegen, während unter diesen Umständen zu einer Reindarstellung des Isotops I_1 die Anlage noch länger gemacht und entsprechend mehr Trenngut eingefüllt werden müsste.

Das Übergangsgebiet BC liefert eine binäre Mischung, die im Durchschnitt 50% der Komponente I_4 neben 50% der Komponente I_3 enthält; ebenso enthält das Über-

⁵⁾ Diese Vernachlässigung ist in vielen Fällen nicht zulässig, wie etwa das quaternäre System $H^{35}Cl/D^{35}Cl/H^{37}Cl/D^{37}Cl$ beweist; siehe K. CLUSIUS & P. FLUBACHER, *Helv. 41*, 2323 (1958); K. CLUSIUS, *Helv. 44*, 1349 (1961), und ferner M. QUINTANILLA, Dissertation Zaragoza, Spanien, Februar 1963.

gangsgebiet DE 50% von I_3 neben 50% von I_2 . Dabei ist das Gebiet DE nur halb so gross wie BC, weil wegen der zweifachen Massendifferenz von $m_3 - m_2$ der Trennfaktor $\alpha(I_3/I_2)$ doppelt so gross ist wie $\alpha(I_4/I_3)$. Der Konzentrationsverlauf in diesen binär zu behandelnden Übergangsbereichen wird durch die Beziehung

$$\gamma_i = \gamma_k \cdot e^{(m_k - m_i) \cdot (\zeta - \zeta_0)} \quad (1)$$

beschrieben, mit $\gamma_i + \gamma_k = 1$ und $\zeta_0 =$ die Koordinate der Längsachse wo $\gamma_j = \gamma_k$. Es ist also nicht möglich, mit einer derartigen Anordnung die gesamte vorhandene Menge eines Isotops in reinem Zustand zu gewinnen. Doch spielt dieser Umstand praktisch insofern eine untergeordnete Rolle, als bei einer Wiederholung des Prozesses die binären Mischungen an passender Stelle wieder zugeführt werden können. Dies gilt auch für den Rest FG, wobei die Komponente I_1 nach und nach sich soweit anreichern wird, dass auch ihre Reindarstellung am leichten Ende gelingt.

In der Praxis erweist sich ein derartiges Verfahren für die Gewinnung der Mittelisotope fast aller Elemente allerdings als undurchführbar. Betrachten wir zum Beispiel den Fall des Argons. Es hat in der Natur die Zusammensetzung:

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

Um das Verhältnis γ_{36}/γ_{38} oder γ_{38}/γ_{40} um den Faktor e zu verschieben brauchte man bei früheren Versuchen eine Trennrohlänge von etwa 1,34 Metern⁶⁾. Der direkte Weg zur Anreicherung von ^{38}A würde danach überschlagsmässig zur Gewinnung von maximal

9- proz. ^{38}A	500 m Trennrohlänge
50- proz. ^{38}A	4200 m Trennrohlänge
91- proz. ^{38}A	12700 m Trennrohlänge
99- proz. ^{38}A	22400 m Trennrohlänge
99,9-proz. ^{38}A	32000 m Trennrohlänge

erfordern, von der ungeheuer langen Einstellzeit ganz abgesehen.

Aus diesem Grunde wurde seinerzeit das Hilfsgasverfahren erfunden⁷⁾, mit dem die Mittelisotope ^{21}Ne ⁸⁾ und ^{38}Ar ⁹⁾ rein herausgeschält werden konnten. Aber auch für diese Arbeitsweise war eine Voranreicherung notwendig oder doch sehr nützlich, und es fragt sich nun, wie weit diese bei kostbaren und seltenen Gasen, die nur in beschränkter Menge vorliegen, überhaupt getrieben werden kann. Offensichtlich erhält man unter gegebenen Umständen die grösstmögliche Anreicherung, wenn die gesamte verfügbare Gasmenge in einer Trennrohranlage unter optimalen Bedingungen behandelt wird. Dies führt wieder zu der eingangs angeschnittenen Frage zurück, wie im Gleichgewichtszustand die Konzentrationsverteilung eines polynären Gemisches in einer Trennanlage ohne Vorrat aussieht.

2. – Die Trennrohrtheorie schreibt für den Konzentrationsverlauf eines isotopen Gemisches folgendes vereinfachtes System von Differentialgleichungen vor¹⁰⁾:

⁶⁾ K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HÜRZELER & H. U. HOSTETTLER, Z. Naturforsch. 11a, 709 (1956).

⁷⁾ K. CLUSIUS, Helv. physica Acta 22, 473 (1949).

⁸⁾ K. CLUSIUS, M. HUBER, H. HÜRZELER & E. SCHUMACHER, Z. Naturforsch. 11a, 702 (1956).

⁹⁾ K. CLUSIUS & E. SCHUMACHER, Helv. 36, 949 (1953).

¹⁰⁾ E. J. HELLUND, Physic. Rev. 57, 328 (1940); R. C. JONES, *ibid.* 59, 1019 (1941).

$$\frac{d \ln \gamma_i}{d \zeta} = C \cdot \sum_{j=1}^n \frac{m_j - m_i}{m_j + m_i} \cdot \gamma_j, \quad i = 1, 2, \dots n. \quad (2)$$

$(m_j - m_i)/(m_j + m_i)$ ist proportional zu dem Trennfaktor α_{ji} , und C ist eine Konstante, durch die die Einheit der Längskoordinate der Trennanlage, ζ , festgelegt wird. Es sei hier noch besonders vermerkt, dass in dieser Arbeit immer vorausgesetzt wird, dass es sich um Isotope handelt, deren Trennfaktor nur von der Massendifferenz abhängt.

Mit dem Ziel einer Vereinfachung des Systems wird zunächst zweckmässig eine Gleichung (die k :te) von jeder der anderen abgezogen:

$$\frac{d \ln \gamma_i}{d \zeta} - \frac{d \ln \gamma_k}{d \zeta} = C \cdot \sum_{j=1}^n \left(\frac{m_j - m_i}{m_j + m_i} - \frac{m_j - m_k}{m_j + m_k} \right) \cdot \gamma_j, \quad i = 1, 2, \dots n. \quad (3)$$

Für nicht allzu leichte Molekelarten kann man mit einem relativen Fehler in der Grössenordnung von $\Delta m/2m$ alle Nenner auf der rechten Seite gleich der Summe der leichtesten Masse m_1 und der schwersten Masse m_n setzen¹¹⁾, was als «erste Näherung» bezeichnet wird¹²⁾. Mit Berücksichtigung, dass $\sum_{j=1}^n \gamma_j = 1$, wird dann erreicht, dass jede Gleichung nur ein Paar von Unbekannten enthält:

$$\frac{d \ln (\gamma_i/\gamma_k)}{d \zeta} = C \cdot \frac{m_k - m_i}{m_1 + m_n}, \quad i = 1, 2, \dots n. \quad (4)$$

Mit den Bezeichnungen $f_{ki} = C(m_k - m_i)/(m_1 + m_n)$, $\gamma_{i0} = \gamma_i(\zeta = 0)$ und $\gamma_{k0} = \gamma_k(\zeta = 0)$ folgt:

$$\ln \frac{(\gamma_i/\gamma_k)}{(\gamma_{i0}/\gamma_{k0})} = f_{ki} \cdot \zeta, \quad (5)$$

$$\gamma_i = (\gamma_{k0}/\gamma_{i0}) \cdot \gamma_{i0} e^{f_{ki}\zeta}, \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^n \gamma_j = (\gamma_{k0}/\gamma_{i0}) \cdot \sum_{j=1}^n \gamma_{j0} e^{f_{kj}\zeta} \quad (7)$$

und, da wiederum $\sum_{j=1}^n \gamma_j = 1$,

$$\gamma_i = \gamma_{i0} e^{f_{ki}\zeta} \Big/ \sum_{j=1}^n \gamma_{j0} e^{f_{kj}\zeta}. \quad (8)$$

Die Längskoordinate ζ wird vorteilhaft so normiert, dass die charakteristische Trennlänge, längs welcher sich das Konzentrationsverhältnis zweier um Δm Masseneinheiten verschiedener Isotope um den Faktor e verschiebt, gleich dem Δm :ten Teil einer ζ -Einheit wird. Damit wird

$$f_{kj} = m_k - m_j \text{ und } C = m_1 + m_n.$$

Die charakteristische Trennlänge hängt von den physikalischen Eigenschaften des Gases, von den Betriebsbedingungen und der Dimensionierung der Apparatur ab; wird sie jedoch als Einheit genommen, sind alle diese Einflüsse mit einem Schlag berücksichtigt.

¹¹⁾ Δm steht für die Differenz zweier Massenzahlen, $2m$ für ihre Summe: $\Delta m < m_n - m_1$.

¹²⁾ Siehe *loc. cit.* 4), Seite 1706.

Eine etwas bessere, zweite Näherung¹³⁾ erhält man, wenn man anstelle von (4) schreibt:

$$\frac{d \ln (\gamma_i / \gamma_k)}{d \zeta} = C \frac{m_k - m_i}{m_k + m_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (4a)$$

Hierdurch reduziert sich die Grössenordnung der relativen Fehler auf $(\Delta m / 2m)^2$, weil dann der zu $(\Delta m / 2m)$ proportionale Teil bei der Subtraktion eliminiert wird¹⁴⁾. Für f_{ki} gilt dann $f_{ki} = C(m_k - m_i) / (m_k + m_i)$. In dieser zweiten Näherung kommt der Umstand zum Ausdruck, dass der Trennfaktor zwischen zwei leichteren Isotopen etwas grösser ist als zwischen zwei schwereren, auch wenn es sich in beiden Fällen um dieselbe Massendifferenz handelt. Die ζ -Einheit fällt damit etwas verschieden aus, je nachdem auf welche Isotope sie bezogen wird. Wir entschliessen uns hier durch die Wahl von $C = m_1 + m_n$ für diejenige, die den Isotopen mit einer Massensumme $(m_1 + m_n)$ entspricht.

3. – Die Integrationskonstanten γ_{io} ($i = 1, 2, \dots, n$) haben die physikalische Bedeutung des Molenbruchs des i -ten Isotops an der Stelle $\zeta = 0$. Wenn sich hier ein unendlich grosser Vorrat befindet, bleiben die γ_{io} konstant und sind damit *unabhängig von der Länge der Trennanlage*. Ein ganz anderes und schwierigeres Problem liegt aber dann vor, wenn kein unendlicher Vorrat vorhanden ist, sondern eine geschlossene Anlage, die mit einer begrenzten, aber in ihrer Isotopenzusammensetzung bekannten Gasmenge gefüllt wird. Aus Gründen der Massenerhaltung müssen dann die γ_{io} ($i = 1, 2, \dots, n$) folgendem System von Integralgleichungen genügen:

$$\gamma_{ia} = \frac{1}{2Z} \cdot \int_{-Z}^{+Z} \gamma_i d\zeta, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (9)$$

wobei

$$\gamma_i = \gamma_{io} e^{ik_i \zeta} \left/ \sum_{j=1}^n \gamma_{jo} e^{ik_j \zeta} \right., \quad (8)$$

$\pm Z$ die Koordinaten der beiden Trennröhrenden und γ_{ia} den Molenbruch des i -ten Isotops in der Ausgangsmischung bedeutet.

Die Berechnung der γ_{io} -Werte führt nun auf eine Aufgabe der nichtlinearen Algebra. Hierbei liegt die grosse Schwierigkeit in der Beschaffung der ersten Näherungswerte, weil der Konzentrationsunterschied eines Isotops innerhalb einer Trennanlage oft viele Zehnerpotenzen beträgt. Meist wird neben graphischen Konstruktionen das Experiment und die physikalische Messung als Quelle für eine erste Information empfohlen¹⁵⁾. Dieser Weg ist aber im vorliegenden Falle nicht gangbar, weil man umgekehrt aus den mathematischen Unterlagen die notwendige Dimensionierung der Trennapparatur erkennen will. Die Rechnung soll ja das kostspielige und zeitraubende Experiment mit einer grossen Trennanlage überflüssig machen und Klarheit

¹³⁾ Siehe *loc. cit.* 4), Seite 1711.

¹⁴⁾ Evident durch Umschreibung und Reihenentwicklung:

$$\frac{m_j - m_i}{m_j + m_i} = \frac{(m_j - m_i)}{(m_k + m_i) \left[1 + \frac{m_j - m_k}{m_i + m_k} \right]} = \frac{(m_j - m_i)}{(m_k + m_i)} \cdot \left[1 - \frac{m_j - m_k}{m_k + m_i} + \left(\frac{m_j - m_k}{m_k + m_i} \right)^2 - \dots \right]$$

¹⁵⁾ Siehe z. B. E. STIEFEL, Einführung in die numerische Mathematik, S. 69, B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 2. Auflage 1963.

über den erforderlichen Aufwand an Material, Energie und Zeit vor dem Bau der Anlage schaffen.

Allerdings kommt man nicht ganz ohne Experiment aus, doch wird ihm zunächst die bescheidene Rolle eines Vorversuchs zugewiesen. Man ermittelt nämlich an einem kurzen Trennrührstück durch Variation von Druck, Temperatur und Geometrie die optimalen Arbeitsbedingungen für das Gasgemisch empirisch. Natürlich wird man sich dabei nach Möglichkeit auf eine der bestehenden Trennrührtheorien stützen, um von Anfang an die richtige Dimensionierung annähernd zu treffen. Erfahrungsgemäss sind die gasketischen Unterlagen aber recht lückenhaft, so dass die Wahl der besten Arbeitsbedingungen auf Grund der theoretischen Rechnung allein allzu unsicher sein würde und eine experimentelle Nachprüfung sich unter allen Umständen lohnt. Man erhält auf diesem Wege einen zuverlässigen numerischen Wert für die oben erwähnte charakteristische Trennlänge und gleichzeitig die für einen derartigen Abschnitt notwendige Gasmenge.

Indessen liefern die Vorversuche keinen schlüssigen Anhalt zur Berechnung der gesuchten $\gamma(\zeta)$ -Verteilung für grössere Z -Werte. Hier hilft nun die Bemerkung weiter, dass man in einem Grenzfall die gesuchten γ_{io} -Werte exakt kennt. Das ist nämlich für ein Trennrühr verschwindender Länge der Fall, bei dem diese Werte mit den Ausgangskonzentrationen γ_{ia} identisch werden. Unser Rechenverfahren beruht darauf, von der Situation des unendlich kurzen Trennrührs auszugehen und die γ_{ia} -Werte als die ersten Näherungswerte für γ_{io} für ein Trennrühr endlicher, wenn auch kurzer Länge zu benutzen. Diese γ_{io} werden durch Iteration in der Maschine automatisch so lange verbessert, bis die resultierenden Integrale

$$\frac{1}{2Z} \int_{-Z}^{+Z} \gamma_i d\zeta$$

zu den anfänglichen γ_{ia} -Werten führen. Das Verfahren wird darauf entsprechend fortgesetzt, wobei die Wahl des ersten Näherungswertes für die nächstgrössere Trennrührlänge durch die Art der Programmierung günstig vorgegeben werden kann.

4. – Die Rechenmethode soll im folgenden beschrieben werden. Die Werte der bestimmten Integrale

$$\frac{1}{2Z} \int_{-Z}^{+Z} \gamma_i d\zeta, \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

seien mit $s_i(\gamma_{10}, \gamma_{20}, \dots, \gamma_{n0})$ bezeichnet. Stimmen sie nicht mit den vorgegebenen γ_{ia} überein, so sind die γ_{io} zu korrigieren. Der Mittelwertsatz gibt einen Hinweis darauf, wie die richtigen $\gamma_{10}, \gamma_{20}, \dots, \gamma_{n0}$, die wir mit einem Stern (*) auszeichnen wollen, zu finden sind:

$$\gamma_{ia} \equiv s_i(\gamma_{10}^*, \gamma_{20}^*, \dots, \gamma_{n0}^*) = s_i(\gamma_{10}, \gamma_{20}, \dots, \gamma_{n0}) + \sum_{j=1}^n (\gamma_{jo}^* - \gamma_{jo}) \frac{\partial s_i}{\partial \gamma_{jo}}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (10)$$

wobei für exakte Gültigkeit die partiellen Ableitungen $\partial s_i / \partial \gamma_{jo}$ in einem bestimmten Punkt zwischen $(\gamma_{10}^*, \gamma_{20}^*, \dots, \gamma_{n0}^*)$ und dem ursprünglichen $(\gamma_{10}, \gamma_{20}, \dots, \gamma_{n0})$ zu nehmen

sind. Für kleine Z -Werte ist eine Abschätzung von $\partial s_i / \partial \gamma_{j_0}$ relativ leicht, weil hier $e^{f_{kj} \zeta} \approx e^0 = 1$, und damit

$$s_i = \frac{1}{2Z} \int_{-Z}^{+Z} \frac{\gamma_{i_0} e^{f_{ki} \zeta} d\zeta}{\sum_{j=1}^n \gamma_{j_0} e^{f_{kj} \zeta}} \approx \frac{1}{2Z} \int_{-Z}^{+Z} \frac{\gamma_{i_0} d\zeta}{\sum_{j=1}^n \gamma_{j_0}} = \gamma_{i_0}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial s_i}{\partial \gamma_{i_0}} \approx 1 \text{ und } \frac{\partial s_i}{\partial \gamma_{j_0}} \approx 0 \quad (j \neq i), \quad (12)$$

und die Formel (10) reduziert sich zu:

$$\begin{aligned} \gamma_{i_a} &\approx s_i (\gamma_{1_0}, \gamma_{2_0}, \dots, \gamma_{n_0}) + \gamma_{i_0}^* - \gamma_{i_0}, \text{ oder} \\ \gamma_{i_0}^* &\approx \gamma_{i_0} + \gamma_{i_a} - s_i (\gamma_{1_0}, \gamma_{2_0}, \dots, \gamma_{n_0}). \end{aligned} \quad (13)$$

Nachdem wir so zwei Näherungswerte für γ_{i_0} berechnet haben, setzen wir in (10):

$$\sum_{j=1}^n (\gamma_{j_0}^* - \gamma_{j_0}) \cdot \frac{\partial s_i}{\partial \gamma_{j_0}} \approx (\gamma_{i_0}^* - \gamma_{i_0}) \cdot \frac{\Delta s_i}{\Delta \gamma_{i_0}}, \quad (14)$$

wobei Δs_i und $\Delta \gamma_{i_0}$ die Differenz der zwei vorhergehenden Näherungswerte von s_i bzw. γ_{i_0} bedeuten. s_i hängt zwar von sämtlichen $\gamma_{1_0}, \gamma_{2_0}, \dots, \gamma_{n_0}$ ab; da ein γ_{i_0} enthaltender Term alleine im Zähler des Integranden (8) steht, ist sein Einfluss aber relativ gross gegenüber dem der anderen γ_{j_0} ($j \neq i$), so dass (14) als Näherungsgleichung gerechtfertigt ist.

Für die folgenden γ_{i_0} -Werte haben wir jetzt die Rekursionsformel

$$\begin{aligned} \gamma_{i_a} &\approx s_i (\gamma_{1_0}, \gamma_{2_0}, \dots, \gamma_{n_0}) + (\gamma_{i_0}^* - \gamma_{i_0}) \frac{\Delta s_i}{\Delta \gamma_{i_0}}, \text{ oder} \\ \gamma_{i_0}^* &\approx \gamma_{i_0} + [\gamma_{i_a} - s_i (\gamma_{1_0}, \gamma_{2_0}, \dots, \gamma_{n_0})] \cdot \frac{\Delta \gamma_{i_0}}{\Delta s_i}, \end{aligned} \quad (15)$$

die wiederholt verwendet wird, bis sie die $\gamma_{i_0}^*$ -Werte mit vorgeschriebener Genauigkeit liefert.

Wir können jetzt die Berechnung für ein längeres Trennrohr fortsetzen. Die γ_{i_0} -Werte zeigen als Funktion von Z einen annähernd exponentiellen Verlauf, d. h. der Quotient zwischen $\gamma_{i_0}(Z + \Delta Z)$ und $\gamma_{i_0}(Z)$ verändert sich bei festem ΔZ nur langsam mit zunehmender Trennrohrlänge und wir finden einen ersten Näherungswert für $\gamma_{i_0}(Z + \Delta Z)$ aus den schon bekannten $\gamma_{i_0}(Z)$ und $\gamma_{i_0}(Z - \Delta Z)$ durch die Beziehung:

$$\gamma_{i_0}(Z + \Delta Z) / \gamma_{i_0}(Z) \approx \gamma_{i_0}(Z) / \gamma_{i_0}(Z - \Delta Z). \quad (16)$$

Einen zweiten erhalten wir durch Berücksichtigung der kleinen Abweichung vom exponentiellen Verlauf, die wir aus den zwei vorhergehenden Quotienten annähernd kennen:

$$\frac{\gamma_{i_0}(Z + \Delta Z)}{\gamma_{i_0}(Z)} \approx \frac{\gamma_{i_0}(Z)}{\gamma_{i_0}(Z - \Delta Z)} + \left[\frac{\gamma_{i_0}(Z)}{\gamma_{i_0}(Z - \Delta Z)} - \frac{\gamma_{i_0}(Z - \Delta Z)}{\gamma_{i_0}(Z - 2\Delta Z)} \right]. \quad (17)$$

Die $\gamma_{i_0}(Z + \Delta Z)$ werden ausgeglichen, so dass ihre Summe eins beträgt, und nachdem wir die entsprechenden bestimmten Integrale s_i ($i = 1, 2, \dots, n$) berechnet haben, kehren wir zur Rekursionsformel (15) zurück und rechnen von dort gleicherweise für immer grössere Trennrohrängen weiter.

5. – Wir haben unser Rechenverfahren an einer experimentell bekannten Argonverteilung geprüft. Ferner ist die Berechnung für natürliches Krypton und für radio-

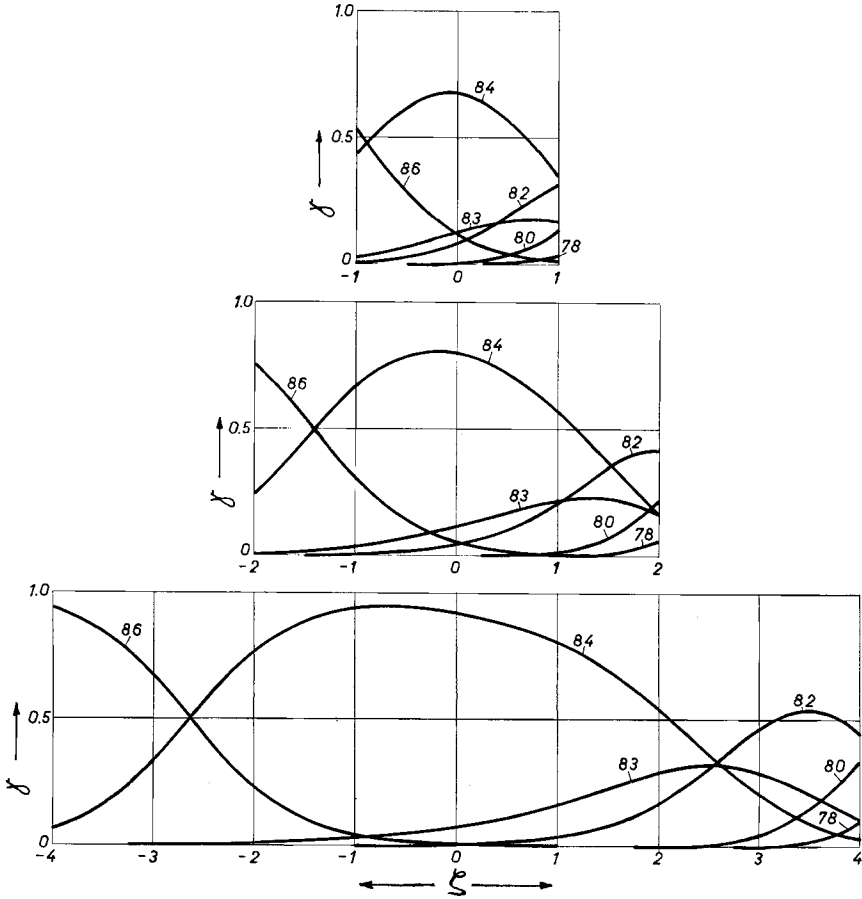


Fig. 2. Verteilung der Kryptonisotope in Trennrohranlagen von 2, 4 und 8 ζ -Längen. Ausgangsmischung natürliches Krypton.

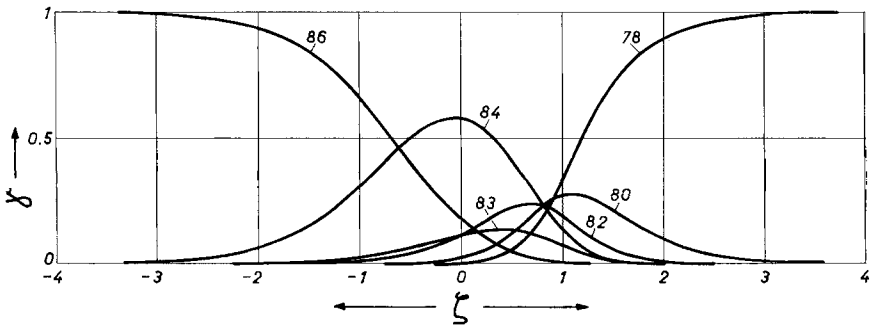


Fig. 3. Verteilung der Kryptonisotope in einer Trennrohranlage mit unendlichem Vorrat natürlicher Zusammensetzung bei $\zeta = 0$.

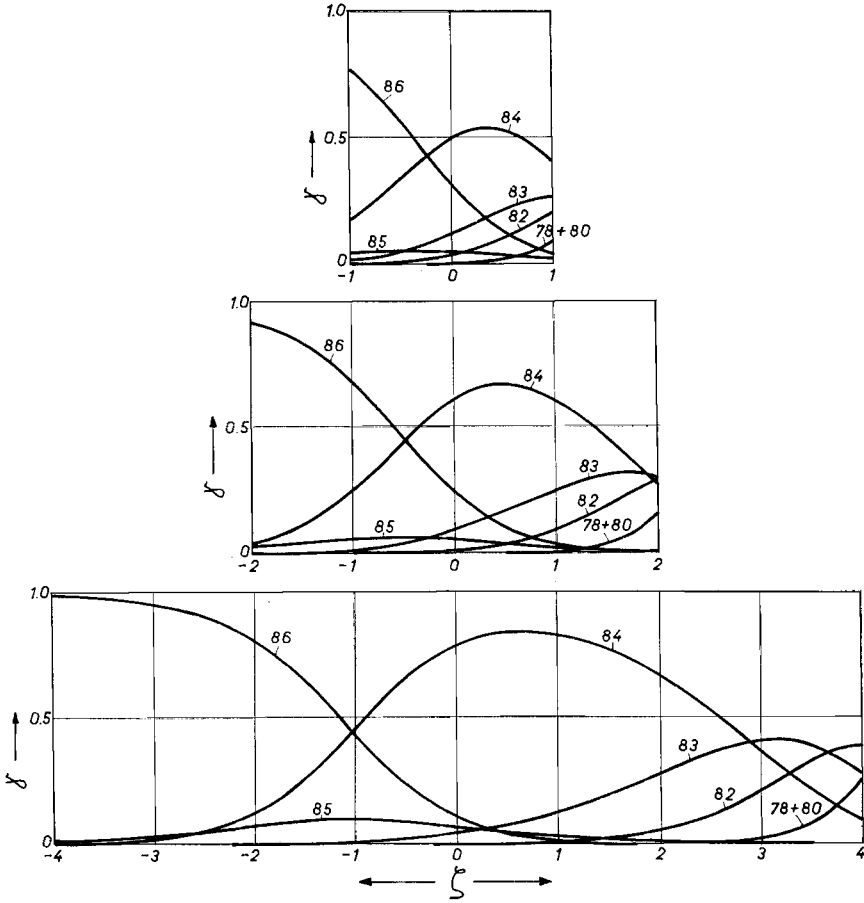


Fig. 4. Verteilung der Kryptonisotope in Trennrohranlagen von 2, 4 und 8 ζ -Längen. Ausgangsmischung Reaktorkrypton (UKAEA).

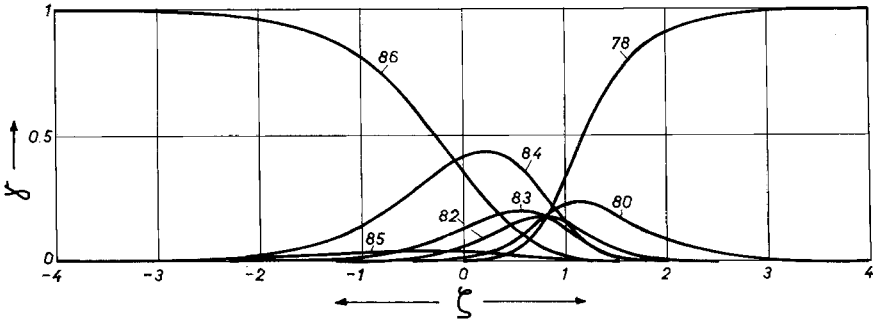


Fig. 5. Verteilung der Kryptonisotope in einer Trennrohranlage mit unendlichem Vorrat von Reaktorkrypton (UKAEA) bei $\zeta = 0$.

aktives Krypton, wie es aus den Atomreaktoren ausfällt, durchgeführt worden. Die Trennröhrlänge umfasst maximal 8 ζ -Einheiten, was für praktische Zwecke meistens ausreichend ist¹⁶⁾. In einem Falle wurde die Berechnung auf 24 ζ -Einheiten erstreckt (Fig. 6), um einen Grenzfall für Trennanlagen von praktisch verwendbarer Länge und solchen (Fig. 1), die wegen ihrer allzu langen Einstellzeit höchstens nur theoretisches Interesse haben, darzustellen.

Die Häufigkeit der einzelnen Isotope in natürlichem Krypton und in dem von Grossbritannien (UKAEA) erhältlichen Reaktorkrypton ist:

Massenzahl	78	80	82	83	84	85*	86
Atom% in nat. Kr	0,34	2,2	11,5	11,5	57,0	–	17,4
Atom% UKAEA-Kr	0,2	1,1	5,8	12,8	41,5	3,8	34,8

Fig. 2 und 4 zeigen, wie sich diese beiden Kryptonmischungen in Trennanlagen von 2, 4 und 8 ζ -Längen verteilen. Zum Vergleich geben Fig. 3 und 5 die Verteilung, wenn sich bei $\zeta = 0$ ein unendlich grosser Vorrat befindet. Innerhalb der Zeichengenauigkeit gelten die Diagramme sowohl für die erste wie die zweite Näherung.

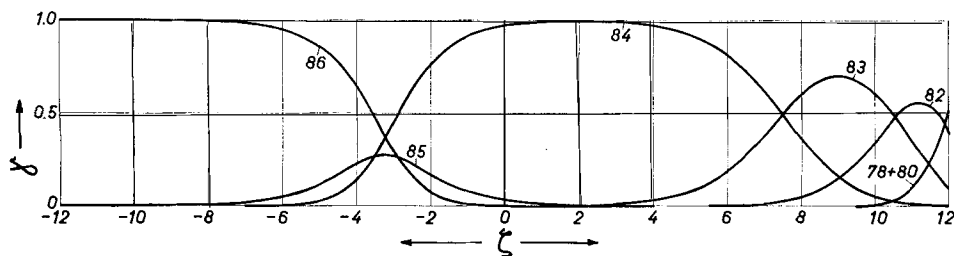


Fig. 6. Verteilung der Kryptonisotope in einer Trennröhranlage von 24 ζ -Längen. Ausgangsmischung Reaktorkrypton (UKAEA).

Der markanteste Unterschied zeigt sich wohl im Verhalten des seltenen Randisotops ^{78}Kr . Beim Vorhandensein eines unendlichen Vorrates wird es aus diesem in beliebiger Menge hinaus transportiert und für natürliches Krypton bei $\zeta = 3$ auf 98,7% angereichert, während man ohne Vorrat und bei einer Trennröhrlänge von 8 ζ am «leichten» Ende bei $\zeta = 4$ nur 10% ^{78}Kr , bei $\zeta = 3$ sogar nur 0,2% findet. Dieses Umstandes wegen konnten wir uns erlauben, das im UKAEA-Krypton noch seltenere ^{78}Kr in geschlossenem System als ^{80}Kr zu betrachten, um in der Rechenmaschine Speicherplatz zu gewinnen. Umgekehrt wie ^{78}Kr verhält sich das häufige Mittelisotop ^{84}Kr . Ohne Vorrat verbreitet sich dieses Isotop praktisch über die ganze Trennanlage; aus dem unendlichen Vorrat wird jedoch verhältnismässig wenig ^{84}Kr hinaus transportiert, weil im Vorrat die durchschnittliche Massenzahl $\tilde{m} = \sum_{j=1}^n m_j \gamma_j$ nahezu 84 ist, und das Maximum eines Isotops in erster Näherung dort liegt, wo \tilde{m} mit der Masse des betrachteten Isotops zusammenfällt¹⁾.

Hinzuweisen ist weiter auf die unterschiedliche Verteilung von ^{82}Kr und ^{83}Kr , die im natürlichen Krypton gleich häufig sind. ^{83}Kr , dessen Massenzahl näher an der des häufigen ^{84}Kr liegt, verteilt sich über einen viel längeren Trennröhrabschnitt als ^{82}Kr .

¹⁶⁾ Für Krypton entspricht eine ζ -Einheit 5–7 Metern. Siehe K. CLUSIUS & G. DICKEL, Z. physikal. Chem. B 52, 362 (1942).

Dementsprechend wird sich auch im UKAEA-Krypton das ^{85}Kr über eine beträchtliche Trennrohrlänge ausbreiten. Um dieses radioaktive Gas, das verschiedentlich brauchbar ist¹⁷⁾, anzureichern, können mehrere Wege eingeschlagen werden, was zur Zeit neben einer experimentellen Prüfung der Theorie für polynäre Gemische bearbeitet wird.

Dem Leiter des Rechenzentrums der Universität, Herrn Prof. Dr. H. P. KÜNZI, danken wir für die Möglichkeit, die elektronische Rechenmaschine IBM 1620 zu benutzen, und den Herren O. MÜLLER und W. SCHILLING für ihre Hilfsbereitschaft in Fragen der Programmierung und der Handhabung der Maschine. Ebenso sei Herrn Dr. K. SCHLEICH für viele wertvolle Diskussionen über diese Arbeit bestens gedankt.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus dem System von Differentialgleichungen für die Verteilung eines isotopen Gemisches im Trennrohr:

$$\frac{d \ln \gamma_i}{d\zeta} = C \cdot \sum_{j=1}^n \frac{m_j - m_i}{m_j + m_i} \cdot \gamma_j \quad i = 1, 2, \dots, n$$

ergibt sich in guter Näherung

$$\gamma_i = \frac{\gamma_{i0} e^{(m_k - m_i)\zeta}}{\sum_{j=1}^n \gamma_{j0} e^{(m_k - m_j)\zeta}} \quad i = 1, 2, \dots, n,$$

wobei m_i die Massenzahl der Komponente i und ζ die Längskoordinate der Trennanlage, deren Einheit zweckmässig experimentell bestimmt wird, bedeutet. Die Molenbrüche an der Nullstelle ($\zeta = 0$) der Trennrohranlage $\gamma_{10}, \gamma_{20}, \dots, \gamma_{n0}$, die als Integrationskonstanten auftreten, sind aber im allgemeinen unbekannt und müssen aus der Bedingung, dass die Masse jeder Komponente erhalten bleiben soll, bestimmt werden. In dieser Arbeit wird beschrieben, wie die Integrationskonstanten γ_{i0} ($i = 1, 2, \dots, n$) berechnet werden können, indem vom Grenzfall verschwindender Trennrohrlänge, bei der die γ_{i0} mit den Molenbrüchen in der Ausgangsmischung γ_{ia} identisch sind, ausgegangen wird. Diese γ_{ia} -Werte dienen als erste Näherungswerte für ein Trennrohr endlicher, aber kurzer Länge. Durch Iteration werden die γ_{i0} so lange verbessert, bis die Massenerhaltungsintegrale zu den anfänglichen γ_{ia} -Werten führen. Das Verfahren wird schrittweise für grössere Trennrohrlängen entsprechend fortgesetzt.

Für zwei Kryptonmischungen sind die mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine (IBM 1620) berechneten Verteilungen graphisch dargestellt.

Physikalisch-Chemisches Institut
der Universität Zürich

¹⁷⁾ Siehe z. B. E. J. WILSON, *Vacuum* 4, 303 (1954) und *Die Atomwirtschaft* 4, 191 (1959).