

Theorie der Trennschaukel

Von B. L. VAN DER WAERDEN *

(Z. Naturforsch. 12 a, 583—598 [1957]; eingegangen am 10. März 1957)

Die Trennschaukel ist ein Apparat zur Messung von Thermodiffusionskonstanten. In der vorliegenden Arbeit werden die systematischen Fehler der Messung theoretisch berechnet.

Die von CLUSIUS¹ beschriebene Trennschaukel ist ein Apparat zur Messung von Thermodiffusionskonstanten. Er besteht aus mehreren in Serie geschalteten Trennröhrchen und einer Pumpe, die durch ein Schwungrad angetrieben wird (Abb. 1). Der Raum unter dem Kolben ist durch eine Kapillare mit dem unteren (kalten) Ende des ersten Trennröhres verbunden, dessen oberes Ende durch eine Kapillare mit dem unteren Ende des zweiten Rohres, etc. Durch die hin und her gehende Bewegung des Gases in den Kapillaren gleichen sich die Konzentrationen der Komponenten des Gasgemisches oben in Rohr Nr. k und unten in Rohr Nr. $(k+1)$ einander an. Die Trennfaktoren der einzelnen Trennröhre werden im Endeffekt miteinander multipliziert, wodurch die Genauigkeit der Messung im Vergleich zu einem einzelnen Trennröhr erhöht wird.

Würde man (nach genügend langer Pumpzeit) vollkommene Gleichheit der Konzentrationen an den beiden Enden einer jeden Kapillare und vollkommenes Thermodiffusionsgleichgewicht in jeder einzelnen Röhre annehmen, so wäre die Rechnung sehr einfach. Es treten aber drei Komplikationen ein:

1. Bei endlicher Pumpzeit ist die Gleichheit der Konzentrationen an den Enden der Kapillaren noch nicht erreicht.

2. Pumpt man sehr langsam, so tritt Rückdiffusion in den Kapillaren ein.

3. Pumpt man schnell, so stören die hin und her geschobenen Gasmassen das Thermodiffusionsgleichgewicht in den Röhren.

Diese drei Effekte sollen jetzt berechnet werden.

Bevor wir dazu übergehen, müssen wir zunächst die Bewegung der Gasmassen ohne Rücksicht auf die Zusammensetzung untersuchen. Bei schnellem Pumpen treten Druckunterschiede auf, die zur Folge haben, daß die durch die Kapillaren geschobenen Gasmengen in den mittleren Kapillaren kleiner bleiben als in den äußeren. Bei der Berechnung der

Effekte 1, 2 und 3 möchten wir aber die pro Kolbenhub durchgeschobenen Gasmengen in allen Kapillaren gleich groß annehmen. Es fragt sich also: Wie schnell kann man pumpen, ohne daß die verschobenen Mengen in den mittleren Kapillaren beträchtlich kleiner werden? Diese Frage soll in Abschnitt I beantwortet werden. Die Rechnung braucht nicht sehr genau zu sein; eine ungefähre Schätzung der Abnahme der Amplitude in den mittleren Kapillaren genügt.

In Abschnitt II wird die Anreicherung der Komponenten in ihrer Abhängigkeit von der Zeit untersucht. Die Störeffekte 2 und 3 werden hier noch nicht berücksichtigt, sondern in den einzelnen Röhren wird dauerndes Thermodiffusionsgleichgewicht angenommen und die Rückdiffusion in den Kapillaren wird vernachlässigt.

In den Abschnitten I und II handelt es sich noch um ein reines Transportproblem, das in I für das gesamte Gas und in II für die einzelnen Komponenten untersucht wird. Auch in II genügt eine grobe Näherung, da man die Halbwertszeiten nur ungefähr zu kennen braucht, um zu beurteilen, wie lange man mindestens pumpen muß.

In III werden Transport und Diffusion miteinander kombiniert. Die Gleichungen werden so aufgestellt, daß sie sowohl für die Röhre als auch für die Kapillare gelten.

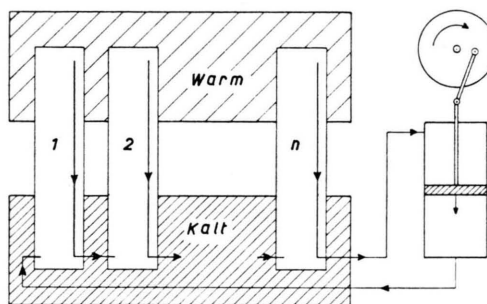


Abb. 1.

* Zürich, Schweiz, Bionstraße 18.

¹ K. CLUSIUS u. M. HUBER, Z. Naturforsch. 10 a, 230 [1955].



Auf dieser Grundlage wird in IV die Rückdiffusion in den Kapillaren untersucht. Es ergibt sich ein einfacher Ausdruck für den genauen Fehler, den man macht, wenn man bei der Auswertung die Rückdiffusion nicht berücksichtigt.

In Abschnitt V wird die Verzögerung der Anreicherung berechnet, die davon herrührt, daß das Diffusionsgleichgewicht in den Rohren nicht augenblicklich hergestellt wird.

In Abschnitt VI wird die dritte Störung untersucht, die davon herrührt, daß bei jedem Hub das Gas in den Rohren hin und her geschoben wird, wodurch das Thermodiffusionsgleichgewicht jedesmal gestört wird. Man erhält eine Integrodifferentialgleichung, die durch sukzessive Näherungen mit der erforderlichen Genauigkeit gelöst wird. Es zeigt sich, daß durch die hier untersuchte Störung die gemessene Konzentrationsdifferenz um einen Faktor $1+p$ vergrößert wird, wobei p bis 0,031 ansteigen kann. Man kann diese Störung dazu benutzen, die Anreicherung zu beschleunigen, indem man die Pumpenfrequenz gerade so wählt, daß der Störeffekt maximal wird. Mit dieser Pumpenfrequenz pumpt man so lange, bis die Konzentrationsdifferenz etwa 3% unter dem Endwert liegt; dazu sind etwa 5 Halbwertszeiten nötig, weil $\frac{1}{32} = 0,031$ ist. Sodann setzt man die Frequenz herab und pumpt noch 1 bis 2 Halbwertszeiten weiter, um eine etwa verbleibende Abweichung vom Endwert ein- oder zweimal zu halbieren. Die herabgesetzte Frequenz kann man etwa so wählen, daß die entgegengesetzten Störeffekte von Rückdiffusion und Gasbewegung sich gerade kompensieren.

Es fragt sich, ob es nicht außer den drei hier untersuchten Störeffekten einen vierten gibt, nämlich die Wirbelbewegung in den Rohren, die durch den Gasstrahl verursacht wird, der aus den Kapillaren eingeblasen wird.

Wenn diese Wirbelbewegung sich auf das obere oder untere Drittel der Röhre beschränkt, wo die Temperatur konstant ist, so ist sie harmlos, denn bei konstanter Temperatur fällt das Diffusionsgleichgewicht mit dem Konvektionsgleichgewicht zusammen. Gefährlich wird die Wirbelbewegung erst, wenn sie in den mittleren Teil des Rohres eindringt und dort beträchtliche Abweichungen vom Thermodiffusionsgleichgewicht hervorruft.

Ich glaube nicht, daß diese Störung sehr stark ins Gewicht fällt. Im mittleren Teil des Rohres ist das Gas nämlich in einem stabilen Gleichgewicht:

die schwereren Schichten liegen unten, die leichteren oben. Wenn eine Gasmenge aus einer schwereren Schicht aufsteigt, wird sie sofort durch die Schwerkraft wieder zurückgezogen. An den Oberflächen, wo der mittlere Teil an den oberen und unteren Teil angrenzt, kann es wohl Oberflächenwellen geben, aber die Wirbelbewegung wird nicht sehr tief eindringen.

Eine quantitative Abschätzung der durch die Wirbelbewegung verursachten Störung ist vermutlich nicht leicht. Man kann aber durch langsames Pumpen diese Störung stark reduzieren. Pumpt man langsamer, so wird erstens die Wirbelbewegung weniger intensiv, zweitens hat dann am Ende eines jeden Hubes die Thermodiffusionszeit, das Gleichgewicht wieder herzustellen. Zwar wird dann auch die Rückdiffusion größer, aber diesen Effekt kann man genau berechnen.

I. Druck und Bewegung der Gasmassen

Zur Zeit $t=0$ stehe der Kolben in der Mittellage und das ganze Gas sei im Gleichgewicht. Das Volumen unter dem Kolben sei V' , das über ihm ebenfalls V' , der Druck P_0 . Jetzt setzt man die Pumpe in Bewegung, und zwar so, daß nach einer kurzen Übergangszeit der Ausschlag durch eine reine Cosinuskurve gegeben wird. Zur Zeit t sei das Volumen unter dem Kolben $V' - a \cos \omega t$, das über dem Kolben $V' + a \cos \omega t$.

Das Gasvolumen in jedem Trennrohr sei V . Gas-mengen werden immer in Volumeneinheiten beim Druck P_0 gemessen. In diesem Sinne sei w_k die Gasmenge, die zur Zeit t von Trennrohr Nr. k in Nr. $(k+1)$ übergetreten ist.

Ich vergleiche alle Drucke mit dem Gleichgewichtsdruck P_0 , setze also

$$P_k = P_0(1 + p_k) \text{ in Trennrohr Nr. } k.$$

Die Gasmenge in einem gegebenen Volumen V ist proportional zum Druck, kann also durch $V(1 + p_k)$ dargestellt werden.

$$V + w_{k-1} - w_k = V(1 + p_k). \quad (1)$$

Für den Raum unter und über dem Kolben erhält man ebenso

$$V' - w_0 = (V' - a \cos \omega t)(1 + p_0), \quad (2)$$

$$V' + w_n = (V' + a \cos \omega t)(1 + p_{n+1}). \quad (3)$$

Die pro Hub durchgepumpte Menge $2a$ ist klein gegen V . Da p_0 und p_{n+1} ebenfalls klein sind, kön-

nen die Produkte $a p_0$ und $a p_{n+1}$ rechts in (2) und (3) vernachlässigt werden. Mit dieser Vernachlässigung erhält man aus (1), (2), (3)

$$w_{k-1} - w_k = V p_k, \quad (4)$$

$$-w_0 + a \cos \omega t = V' p_0, \quad (5)$$

$$w_n - a \cos \omega t = V' p_{n+1}. \quad (6)$$

Wir setzen $V' = e' V$ und führen $V p_k = y_k$ als neue Veränderliche ein. Dann vereinfachen die Gleichungen sich zu

$$w_{k-1} - w_k = y_k \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad (7)$$

$$-w_0 + a \cos \omega t = e' y_0, \quad (8)$$

$$w_n - a \cos \omega t = e' y_{n+1}. \quad (9)$$

Die Menge, die pro Zeiteinheit durch die Kapillare von k nach $k+1$ fließt, ist dem Druckunterschied proportional. Das ergibt

$$\dot{w}_k = c P_0 (p_k - p_{k+1})$$

$$\text{oder} \quad \dot{w}_k = b (y_k - y_{k+1}) \quad (10)$$

$$\text{mit} \quad b = (c/V) \cdot P_0, \quad (11)$$

wobei c aus dem Gesetz von POISEVILLE zu berechnen oder experimentell zu bestimmen ist. Der einfachen Rechnung halber und weil es auf große Genauigkeit hier nicht ankommt, nehmen wir an, daß die Kapillaren, die von der Pumpe zum ersten und letzten Trennrohr führen, den gleichen Reibungswiderstand haben wie die übrigen Kapillaren.

Durch (7), (8), (9), (10) sind die Gleichungen unseres Problems gegeben. Um die Rechnung zu vereinfachen, behandeln wir nur die Extremfälle $e' = 0$ und $e' = 1$. Nachher werden wir zwischen diesen Extremfällen linear interpolieren, was für eine ungefähre Rechnung völlig genügt.

Im Fall $e' = 0$ (Vernachlässigung des Volumens V' über und unter dem Kolben) vereinfachen (8) und (9) sich zu

$$w_0 = a \cos \omega t, \quad w_n = a \cos \omega t. \quad (12)$$

Im Fall $e' = 1$ kann man die Räume unter und über dem Kolben als zwei neue Rohre betrachten. Setzt man per definitionem

$$w_{-1} = a \cos \omega t, \quad w_{n+1} = a \cos \omega t, \quad (13)$$

so kann man statt (8) und (9) schreiben

$$w_{-1} - w_0 = y_0, \quad w_n - w_{n+1} = y_{n+1}. \quad (14)$$

Der Fall $e' = 1$ führt also auf genau dieselben Gleichungen wie der Fall $e' = 0$, nur muß man die

Rohrzahl n durch $n+2$ ersetzen. Es genügt daher, den Fall $e' = 0$ zu behandeln.

Setzt man y_k aus (7) in (10) ein, so erhält man, wenn $b^{-1} = \varepsilon$ gesetzt wird,

$$\varepsilon \dot{w}_k = w_{k-1} - 2w_k + w_{k+1}. \quad (15)$$

Die Lösung des Systems (15) mit den Randbedingungen (12) kann als erzwungene Schwingung

$$w_k = A_k \cos(\omega t - \varphi_k) \quad (16)$$

angesetzt werden. Zu dieser partikulären Lösung muß man allerdings eine Lösung des Systems (15) mit der homogenen Randbedingung $w_0 = w_{n+1} = 0$ addieren, aber diese klingt im Laufe der Zeit exponentiell ab und kann vernachlässigt werden. Es genügt also, die erzwungene Schwingung (16) zu berechnen.

Am bequemsten rechnet man komplex, indem man (12) durch

$$w_0 = w_n = a e^{i\omega t} \quad (17)$$

und (16) durch

$$w_k = A_k e^{i(\omega t - \varphi_k)} = B_k e^{i\omega t} \quad (18)$$

mit

$$B_k = A_k e^{-i\varphi_k} \quad (19)$$

ersetzt. Nachher nimmt man den Realteil und erhält die gesuchte Lösung (16). Setzt man (18) und (15) in (17) ein, so erhält man

$$\varepsilon i \omega B_k = B_{k-1} - 2B_k + B_{k+1}, \quad (20)$$

$$B_0 = B_n = a. \quad (21)$$

Die allgemeine Lösung von (20) lautet

$$B_k = C_1 e^{\alpha k} + C_2 e^{-\alpha k}, \quad (22)$$

wobei α durch die Gleichung

$$e^{\alpha} + e^{-\alpha} = 2 + \varepsilon i \omega \quad (23)$$

definiert ist. Die Randbedingungen (21) ergeben

$$C_1 + C_2 = a, \quad C_1 e^{\alpha n} + C_2 e^{-\alpha n} = a.$$

Löst man daraus C_1 und C_2 auf und setzt sie in (22) ein, so erhält man

$$B_k = a \frac{\sinh \alpha k + \sinh \alpha (n-k)}{\sinh \alpha n}. \quad (24)$$

Für kleine ε ist nach (23) auch α klein. Entwickelt man die linke Seite von (23) nach Potenzen von α , so erhält man

$$\alpha^2 + \frac{\alpha^4}{12} + \dots = \varepsilon i \omega.$$

Daraus kann man α^2 auflösen:

$$\alpha^2 = \varepsilon i \omega - \frac{1}{12} (\varepsilon i \omega)^2 + \dots \quad (25)$$

Entwickelt man (24) nach Potenzen von α^2 und setzt (25) ein, so erhält man bis auf Glieder höherer Ordnung

$$B_k = a \left[1 - \varepsilon i \omega \frac{k(n-k)}{2} - \varepsilon^2 \omega^2 k(n-k) \frac{k(n-k) + n^2 + 1}{24} \right]. \quad (26)$$

Diese komplexe Zahl muß man nun nach (19) in der Form

$$B_k = A_k (\cos \varphi_k - i \sin \varphi_k)$$

darstellen. Für die Phasenverschiebung φ_k findet man in erster Näherung

$$\varphi_k \sim \varepsilon \omega \frac{k(n-k)}{2} \quad (27)$$

und für die Amplitude, wenn $n^2 + 1$ im letzten Glied von (26) genähert durch n^2 ersetzt wird

$$A_k \sim a \left[1 - \varepsilon^2 \omega^2 k(n-k) \frac{n^2 - 2k(n-k)}{24} \right]. \quad (28)$$

Das Korrekturglied wird maximal für $k = n/2$. Der Korrekturfaktor wird dann

$$f = 1 - \frac{1}{192} \varepsilon^2 \omega^2 n^4. \quad (29)$$

Dieses Ergebnis gilt für $e' = 0$. Ist aber $e' = 1$, so muß man die Anzahl der Rohre, n , durch $n + 2$ ersetzen und erhält

$$f = 1 - \frac{1}{192} \varepsilon^2 \omega^2 (n + 2)^4. \quad (30)$$

Um für beliebige e' zwischen 0 und 1 eine brauchbare Näherung zu erhalten, ersetzen wir den Faktor n^4 in (29) durch $(n + 2e')^4$. Man erhält

$$f \approx 1 - \frac{1}{192} \varepsilon^2 \omega^2 (n + 2e')^4. \quad (31)$$

Für $e' = 0$ oder 1 ist (31) genau richtig; für zwischenliegende Werte wird die Abweichung nicht sehr groß sein. Setzt man für ε und ω ihre Werte

$$\varepsilon = \frac{1}{b} - \frac{V}{c P_0}, \quad \omega = \frac{2\pi}{t_P}$$

ein (t_P ist die Periode der Pumpe), so erhält man

$$f \approx 1 - \frac{1}{192} \left[\frac{(n + 2e') V}{c P_0} \frac{2\pi}{t_P} (n + 2e') \right]^2. \quad (32)$$

In dieser Formel ist $(n + 2e') V$ das gesamte Volumen des Apparates. Ferner ist $n + 2e'$ nahezu gleich $n + 1$, der Zahl der Kapillaren.

Um eine bequeme Deutung der Formel (32) zu erhalten, führen wir das Vergleichsvolumen

$$V_0 = \frac{1}{2} t_P \frac{c P_0}{n + 1} \quad (33)$$

ein, das folgende anschauliche Bedeutung hat: es ist das Volumen, das durch eine Druckdifferenz P_0 in

der Zeit $\frac{1}{2} t_P$ durch $n + 1$ Kapillaren durchgepreßt wird. Pro Kapillare beträgt die Druckdifferenz nämlich $P_0/(n + 1)$, die durchgepumpte Menge pro Sekunde also $c P_0/(n + 1)$. Die Formel (32) läßt sich jetzt in genügender Näherung so schreiben:

$$f \sim 1 - \frac{\pi^2}{192} \left[\frac{(n + 2e') V}{V_0} \right]^2, \quad (34)$$

und wir erhalten die folgende einfache Regel: *Ist das gesamte Volumen $(n + 2e') V$ kleiner als das Vergleichsvolumen (33), so ist die Verminderung der Amplitude kleiner als 6%, also zu vernachlässigen.*

II. Die Anreicherung als Funktion der Zeit

In diesem Abschnitt wird die Thermodiffusion in den Kapillaren als unendlich langsam, in den Rohren als unendlich schnell angenommen. Die Konzentrationen ändern sich also nur durch den Transport durch die Kapillaren. Wir untersuchen die Konzentration K derjenigen Komponente, die nach oben hin tendiert.

Die Konzentrationen unten und oben in jedem Rohr seien K^u und K^o . Die Endkonzentrationen, die sich nach unendlich langem Pumpen einstellen, seien C^u und C^o . Im Lauf der Zeit ändern sich K^u und K^o , aber ihre Differenz bleibt ungefähr konstant, nämlich gleich der Enddifferenz

$$\Delta C = C^o - C^u.$$

Da es sich in diesem Abschnitt nur um eine grobe Näherung handelt, nehmen wir die Differenzen $K^o - K^u$ als genau gleich ΔC und auch die ΔC der verschiedenen Rohre als untereinander gleich an. Wir können, um die Formeln zu vereinfachen, $\Delta C = 1$ annehmen. Es sei weiter c die mittlere Konzentration oder, was dasselbe ist, die Ausgangskonzentration, die vor Inbetriebsetzung der Heizung in allen Rohren vorhanden ist. Dann sind die Endkonzentrationen in Rohr k

$$C^u = c + k - n/2 - 1,$$

$$C^o = c + k - n/2.$$

Die Differenz $u = C - K$ ist in jedem Rohr konstant wegen der unendlich schnellen Diffusion. Der Wert von u in Rohr k sei u_k . Für $t = 0$ (nachdem die Heizung in Betrieb gesetzt ist, aber vor Beginn des Pumpens) ist K^u überall $-\frac{1}{2}$ und K^o überall $+\frac{1}{2}$, also

$$u_k = k - \frac{n + 1}{2} \quad \text{für } t = 0. \quad (1)$$

Bei jedem Kolbenhub wird eine Menge $2a$ von und der Konzentration

$$K_{k-1}^0 = C_{k-1}^0 - u_{k-1}$$

von Rohr $k-1$ in Rohr k und die gleiche Menge von der Konzentration

$$K_k^u = C_k^u - u_k$$

zurücktransportiert. Da $C_{k-1}^0 - C_k^u = 0$ ist, wird per Saldo von der betrachteten Komponente eine Menge

$$2a(-u_{k-1} + u_k)$$

von Rohr $k-1$ nach k hinübergebracht. In der Zeiteinheit ist das eine Menge

$$\frac{2a}{t_P} (-u_{k-1} + u_k). \quad (2)$$

Werden die Differenzen $u = C - K$ unter und über der Pumpe mit u_0 und u_{n+1} bezeichnet, so gilt Formel (2) auch für $k=1$ und $k=n+1$.

Da der Transport praktisch kontinuierlich vor sich geht, lauten die Differentialgleichungen

$$e' \dot{u}_0 = b(-u_0 + u_1),$$

$$\dot{u}_k = b(u_{k-1} - 2u_k + u_{k+1}), (k=1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

$$e' \dot{u}_{n+1} = b(u_n - u_{n+1})$$

$$\text{mit} \quad b = 2a/V t_P. \quad (4)$$

Es ist zu bemerken, daß die Differentialgleichungen viel genauer gelten als die Anfangsbedingungen (1). Die Differentialgleichungen gelten nämlich (besonders für große t) unabhängig von der Annahme, daß die ΔC in allen Rohren gleich sind. Das asymptotische Verhalten der Anreicherung für große t wird also richtig dargestellt, der Anlaufprozeß nur ungefähr. Auf den Anlaufprozeß kommt es auch nicht so sehr an.

Um (1) zu vereinfachen, setze ich

$$m = \frac{n+1}{2}$$

und führe statt k eine neue Nummer

$$j = k - \frac{n+1}{2} = k - m \quad (5)$$

ein, die von $-m$ bis $+m$ läuft und (wenn n gerade ist) nur halbganze Werte annimmt.

Als weitere Vereinfachung führe ich bt als neue dimensionslose Zeitvariable ein. Am Schluß der Rechnung braucht man nur t durch bt zu ersetzen, um das Endergebnis zu erhalten.

Die Differentialgleichungen lauten jetzt

$$\dot{u}_j = u_{j-1} - 2u_j + u_{j+1} \quad (j = -m+1, \dots, m-1) \quad (6)$$

$$\begin{aligned} e' \dot{u}_{-m} &= -u_{-m} + u_{-m+1}, \\ e' \dot{u}_m &= u_{m-1} - u_m. \end{aligned} \quad (7)$$

Die Anfangswerte für $t=0$ sind nach (1)

$$u_j = j, \quad u_{-m} = -n/2, \quad u_m = n/2. \quad (8)$$

wobei j von $-m+1$ bis $m-1$ läuft.

Die Lösung des Systems (6), (7), (8) ist eine ungerade Funktion von j :

$$u_{-j} = -u_j.$$

Eine Lösung von (6) kann in der Form

$$u_j = e^{i\lambda j} e^{-\mu t} \quad (9)$$

angesetzt werden. Setzt man das ein, so ergibt sich für λ und μ die Bedingung

$$-\mu = e^{-i\lambda} - 2 + e^{i\lambda}$$

$$\text{oder} \quad \mu = 2 - 2 \cos \lambda = 4 \sin^2(\lambda/2). \quad (10)$$

Eine ungerade Funktion erhält man, indem man von (9) den Imaginärteil nimmt:

$$u_j = e^{-\mu t} \sin \lambda j. \quad (11)$$

Diese Funktion erfüllt (6) für alle j , also auch für $j=m$. Es gilt also

$$\dot{u}_m = u_{m-1} - 2u_m + u_{m+1}; \quad (12)$$

u_{m+1} hat keine konkrete Bedeutung, wird aber durch (11) für $j=m+1$ definiert. Damit (7) auch gilt, muß man λ so wählen, daß

$$e'(u_{m-1} - 2u_m + u_{m+1}) = u_{m-1} - u_m \quad (13)$$

gilt. Das führt auf die Bedingung

$$e'(u_{m+1} - u_m) = (1 - e')(u_{m-1} - u_m)$$

oder

$$e'[\sin(m+1)\lambda - \sin m\lambda] + (1 - e')[\sin m\lambda - \sin(m-1)\lambda] = 0$$

oder

$$e' \cos \frac{2m+1}{2} \lambda + (1 - e') \cos \frac{2m-1}{2} \lambda = 0. \quad (14)$$

Die Lösung von (14) ist am einfachsten, wenn e' einen der Werte 0 , $\frac{1}{2}$ oder 1 hat. Hier soll nur der Fall $e' = \frac{1}{2}$ behandelt werden. (14) ergibt dann

$$\cos \frac{2m+1}{2} \lambda + \cos \frac{2m-1}{2} \lambda = 0$$

oder

$$\cos m\lambda \cos \frac{1}{2} \lambda = 0. \quad (15)$$

Um einen bestimmten Fall vor Augen zu haben, nehme ich an, daß n gerade ist. Die Lösungen von

kannt. Bequemer und genügend genau ist die Ersetzung der Summen in Zähler und Nenner durch Integrale von der Art

$$\int_{-\pi/2}^{\pi/2} x \sin x \, dx \quad \text{und} \quad \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin^2 x \, dx.$$

So erhält man mit leichter Mühe

$$c_1 \sim \frac{4n}{\pi^2} \sim \frac{4n}{10}. \quad (27)$$

Der Unterschied $u_{n+1} - u_0$ ist am Anfang des Prozesses $= n$, und für $t \rightarrow \infty$ nimmt er exponentiell nach Null ab. Nach einer Zeit t , die so groß ist, daß von da an der Prozeß praktisch exponentiell verläuft, ist der Unterschied

$$2c_1 e^{-\mu_1 t} \sim \frac{8n}{10} e^{-\mu_1 t}.$$

Die „erste Halbierungszeit“ t_{h1} , d. h. die Zeit, in der $u_{n+1} - u_0$ am Anfang des Prozesses halbiert wird, ist demnach aus

$$0,8 e^{-\mu_1 t} = \frac{1}{2}$$

oder $\mu_1 t_{h1} = \ln 1,6 \quad (28)$

zu berechnen. Das Ergebnis ist wegen der Diffusion wieder mit $(1 + 2\beta)$ zu multiplizieren. Die Endformel lautet also für die erste Halbwertszeit

$$t_{h1} = \left(t_P \frac{V}{2a} + t_D \right) \left(\frac{n+1}{\pi} \right)^2 \ln 1,6 \quad (29)$$

und für alle weiteren

$$t_h = \left(t_P \frac{V}{2a} + t_D \right) \left(\frac{n+1}{\pi} \right)^2 \ln 2. \quad (30)$$

III. Transport und Diffusion, allgemein

Es sei x eine Variable, die im 1. Trennrohr von 1 nach l geht, in der 1. Kapillare von l nach $2l$, etc. Der Apparat wird geometrisch so idealisiert, wie es in der Abb. 2 angegeben ist.

Es sei Q der Querschnitt als Funktion von x :

$$\begin{aligned} Q &= Q_1 \text{ in jedem Rohr,} \\ Q &= q \text{ in jeder Kapillare.} \end{aligned}$$

Es sei v die mittlere Geschwindigkeit der Strömung durch einen Querschnitt, also Qv die Menge Gas, die pro Sek. durch den Querschnitt Q fließt:

$$Qv = a \omega \sin \omega t. \quad (1)$$

Die jeweils verschobene Menge ist dann

$$-a \cos \omega t$$

(wie in I, bis auf das Vorzeichen). Das insgesamt in einer halben Periode verschobene Volumen ist $2a$.

Es sei K die Konzentration derjenigen Komponente, die nach *oben* hin tendiert, und es sei C die Konzentration, wie sie im Diffusionsgleichgewicht

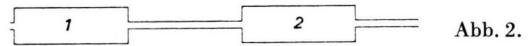


Abb. 2.

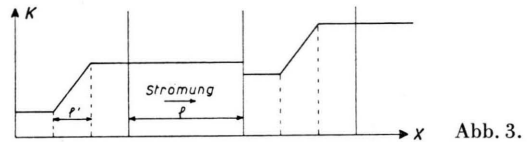


Abb. 3.

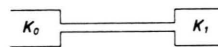
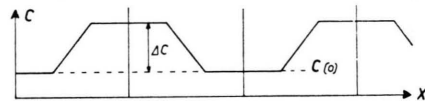


Abb. 4.

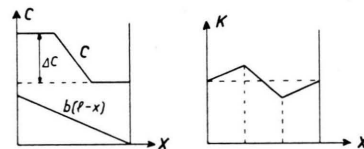


Abb. 5.

bei gegebener Bodenkonzentration $C(0)$ sein sollte. Der ungefähre Verlauf der Funktionen K und C ist in Abb. 3 dargestellt. Im oberen und unteren Teil eines jeden Rohrs, wo die Temperatur konstant ist, ist C konstant. Im mittleren Teil eines jeden Rohrs, wo die Temperatur linear zunimmt, nimmt C fast linear zu. In den Kapillaren hat C natürlich den umgekehrten Verlauf. Die Ableitung C_x von C nach x ist Null im unteren und oberen Teil der Rohre und Kapillaren, springt aber beim Übergang in den Mittelteil der Rohre auf einen positiven, fast konstanten Wert, der genähert gleich

$$\frac{\Delta C}{l'} = \frac{C_{\text{oben}} - C_{\text{unten}}}{l'} \quad (2)$$

ist. Im Mittelteil der Kapillaren hat C_x den entsprechenden negativen Wert.

Das Verhalten der Funktion K ist etwas komplizierter. Im Innern eines jeden Rohrs ist K ungefähr gleich $C + \text{Konstante}$. Beim Übergang von einem Rohr in eine Kapillare in der Richtung des Stromes bleibt K fast konstant. Beim Übergang von

der Kapillare in das nächste Rohr kann sich K unstetig ändern, denn die Konzentration in der Kapillare kann durchaus verschieden sein von der Konzentration der gleichen Komponente in dem Rohr an der Stelle, wo die Kapillare einmündet.

Die Formel für die Thermodiffusion kann so geschrieben werden:

$$S_d = Q D (C - K)_x = Q D (C_x - K_x). \quad (3)$$

Dabei bedeutet S_d die Stoffmenge der betrachteten Komponente, die pro Sekunde durch den Querschnitt Q im Sinne zunehmender x hindurchdiffundiert; D ist die Diffusionskonstante und der Index x bedeutet Ableitung nach x . Die Formel gilt in guter Näherung, wenn $C - K$ nicht allzu groß ist. Ist $C - K$ an einer Stelle Null, so gilt die Formel an dieser Stelle genau. Die Formel drückt nämlich aus, daß die Diffusion danach strebt, die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand auszugleichen. Ist K_x größer als C_x , so daß die Konzentration schneller zunimmt als sie im Gleichgewicht zunehmen sollte, so diffundiert durch jede Flächeneinheit des Querschnittes eine Menge $D(K_x - C_x)$ in der umgekehrten Richtung.

Um die gesamte durch einen Querschnitt Q hindurchgehende Menge der betrachteten Komponente zu erhalten, hat man zur Menge S_d die durch die Strömung v transportierte Menge $Q v K$ zu addieren, wobei $Q v$ nach (1) berechnet wird. Das ergibt $S = Q v K + S_d = a \omega \sin \omega t \cdot K + Q D (C_x - K_x)$. (4)

In unmittelbarer Umgebung der Mündung einer Kapillare kann man (4) nicht anwenden, weil K dort möglicherweise unstetig und daher nicht differenzierbar ist, aber wenn man den Querschnitt ganz wenig von der Mündung weg verlegt und unter K die mittlere Konzentration an dem Querschnitt versteht, muß die Gleichung wieder gelten. Auch in der Kapillare unmittelbar vor dem Querschnitt gilt (4).

Aus der Mengenbilanz ergibt sich die Diffusions- und Transportgleichung. Sie wird gewöhnlich als Differentialgleichung 2. Ordnung geschrieben, aber in unserem Fall ist es bedenklich, unstetige Funktionen wie die einzelnen Glieder von (4) noch einmal zu differenzieren. Ich schreibe daher die Diffusions- und Transportgleichung lieber als Integralgleichung. Die Menge der betrachteten Komponente, die pro Sekunde in einen Abschnitt von x_0 bis x mehr hineinkommt als austritt, ist

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \int_{x_0}^x Q K dx &= S(x) - S(x_0) \\ &= -a \omega \sin \omega t \cdot [K]_{x_0}^x - Q D [C_x - K_x]_{x_0}^x. \end{aligned} \quad (5)$$

Aus dieser *Diffusions- und Transportgleichung* ergeben sich von selbst die Stetigkeitsbedingungen, die besagen, daß der Strom S stetig ist, auch an den Sprungstellen der Funktionen Q , C_x , K und K_x . Legt man nämlich x_0 unmittelbar links und x unmittelbar rechts von einer solchen Sprungstelle, so wird die linke Seite von (5) beliebig klein, also muß auch die rechte Seite beliebig klein werden. So erhält man die folgenden *Stetigkeitsbedingungen*:

$$a \omega \sin \omega t \cdot K - Q D K_x$$

ist stetig beim Übergang von Q auf q ,

$$C_x - K_x$$

ist stetig, wo C_x springt.

Bisher haben wir das ganze System von Rohren und Kapillaren als ein einziges Rohr von veränderlicher Weite aufgefaßt. Wie in Abb. 3 wird dann C eine periodische Funktion von x mit der Periode $2l$. Da K von einem Rohr zum nächsten immer zunimmt, ergibt sich eine immer größere Differenz $K - C$, was wiederum zur Folge hat, daß die Diffusionsgleichung (3) immer weniger genau wird.

In den folgenden Anwendungen wird die Diffusionsgleichung (3) aber immer nur auf eine einzige Kapillare mit den Enden der beiden anschließenden Rohre oder auf ein einziges Rohr angewendet. Bei diesen Anwendungen kann man immer dafür sorgen, daß die Differenz $K - C$ klein bleibt, indem man z. B. in der Mitte des Rohres $C = K$ setzt und von dort aus C nach beiden Enden weiterrechnet. Bei dieser Definition von C sind die Formeln (3) bis (5) genügend genau.

IV. Diffusion in den Kapillaren

Die Konzentration in einer Kapillare sei $K(x)$, wobei x von 0 bis l geht. Die Konzentration am Ende des links angrenzenden Rohrs sei K_0 , die am Anfang des rechts angrenzenden Rohrs K_1 .

Die Diffusions- und Transportgleichung heißt jetzt, da Q den kleinen Wert q hat,

$$q \frac{d}{dt} \int_{x_0}^x K dx = -a \omega \sin \omega t [K]_{x_0}^x - q D [C_x - K_x]_{x_0}^x. \quad (1)$$

Da q klein ist, kann man in erster Näherung die Glieder mit q vernachlässigen und erhält, wenn $\sin \omega t$ nicht Null ist,

$$K(x) = K(x_0). \quad (2)$$

Die Konzentration ist also in der ganzen Kapillare nahezu konstant, und zwar gleich K_0 , wenn die Strömung nach rechts geht, und gleich K_1 , wenn die Strömung nach links geht.

Ich nenne *erste Phase* der Strömung die Zeit von $\omega t = 0$ bis $\omega t = \pi$, wo die Strömung in der schematischen Abb. 4 nach rechts, d. h. in den Kapillaren von oben nach unten geht. In dieser Phase ist also K nahezu gleich K_0 . In der *zweiten Phase*, von $\omega t = \pi$ bis 2π , geht die Strömung nach links und K ist ungefähr gleich K_1 .

Am Ende einer jeden Phase wird $\sin \omega t = 0$. In diesem Augenblick setzt eine kräftige Thermodiffusion ein. Der Gleichgewichtszustand, den die Diffusion zu erreichen sucht, wird durch die Formel

$$K = C - b(l - x) \quad (3)$$

gegeben. Die Funktionen C und K sind in Abb. 5 dargestellt.

Es ist klar, daß (3) eine Lösung der Diffusionsgleichung (1) ist. Bevor dieses Gleichgewicht erreicht ist, setzt aber die Strömung wieder ein, der Berg und das Tal werden weggespült und (2) tritt wieder in Kraft.

Allerdings kann (2) zu keiner Zeit genau stimmen, denn wenn überall $K_x = 0$ wäre, so wäre die Stetigkeitsbedingung

$$C_x - K_x \text{ ist stetig, wo } C_x \text{ springt} \quad (4)$$

verletzt. Die genaue Konzentrationskurve muß zwei kleine Zacken nach oben und nach unten haben an den Stellen s und $l - s$, wo C_x unstetig ist (Abb. 6).

Die Zacken sorgen dafür, daß die kleinen Stoffmengen, die durch Thermodiffusion von $l - s$ nach s gebracht werden, durch gewöhnliche Diffusion zu den Enden der Kapillare weitertransportiert werden, so daß an den Stellen s und $l - s$ keine Anhäufung entsteht. Wir sehen daraus, daß die Näherung (2) nicht gut auf die Stellen s und $l - s$ angewandt werden kann, wohl aber auf die Stellen 0 und l , weil die Zacken dort fehlen. Es gilt also in guter Näherung

$$K(l) = K(0). \quad (5)$$

Uns interessiert besonders die Endzeit des Anreicherungsprozesses, wo das Gleichgewicht fast erreicht

und K_1 fast gleich K_0 ist. Nimmt man $K_0 = K_1$ an, so gilt die Gleichung $K(l) = K(0)$ sogar dann, wenn $\sin \omega t = 0$ ist, wie man aus Abb. 5 sieht. Wir können (5) also bedenkenlos zu jeder Zeit anwenden.

Der Strom S der Komponente durch die Kapillare ist

$$S = a \omega \sin \omega t \cdot K + q D (C_x - K_x). \quad (6)$$

An welcher Stelle S berechnet wird, ist gleichgültig: im Mittel über die ganze Periode wird durch

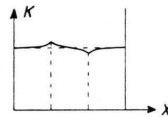


Abb. 6.

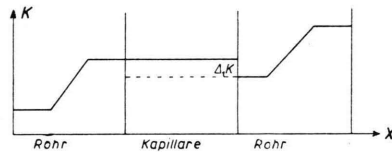


Abb. 7.

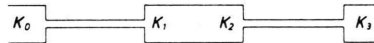


Abb. 8.

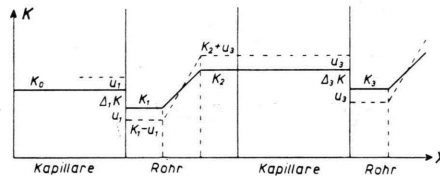


Abb. 9.

jeden Querschnitt die gleiche Menge strömen. Wir können also auch S über die ganze Kapillare miteln. Das Integral des letzten Gliedes in (6) ist

$$q D \int (C - K)_x dx = q D [C - K]_0^l = -q D \Delta C$$

wegen (5). Somit erhalten wir für das Mittel \bar{S} :

$$\bar{S} = a \omega \sin \omega t \cdot \bar{K} - \frac{q D}{l} \Delta C. \quad (7)$$

In der ersten Phase der Pumpe kann man $\bar{K} = K_0$ setzen, in der zweiten Phase $\bar{K} = K_1$. So erhält man aus (7)

$$\left. \begin{aligned} \bar{S} &= a \omega \sin \omega t \cdot K_0 - q D \frac{\Delta C}{l} \text{ in der 1. Phase,} \\ \bar{S} &= a \omega \sin \omega t \cdot K_1 - q D \frac{\Delta C}{l} \text{ in der 2. Phase.} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

In der Endzeit des Prozesses, wenn die Anreicherung aufgehört hat, muß der Strom S , gemittelt

über eine volle Periode der Pumpe, Null sein. Also muß auch \bar{S} bei Integration nach der Zeit Null ergeben:

$$a \omega \left[\int_0^{\pi} K_0 \sin \omega t d(\omega t) + \int_{\pi}^{2\pi} K_1 \sin \omega t d(\omega t) \right] = 2 \pi q D \frac{\Delta C}{l}. \quad (9)$$

Im Durchschnitt über eine halbe Periode genommen, ist K_0 also etwas größer als K_1 ; sonst würden die beiden Glieder links in (9) sich wegheben. Anschaulich: *Was durch die Thermodiffusion in den Kapillaren zurücktransportiert wird, muß durch den Strom wieder hintransportiert werden, und dazu ist ein Konzentrationsunterschied nötig.*

Für große Amplituden der Pumpe oder große Frequenzen ist dieser Effekt klein. Wir studieren also den Fall, wo die durchgepumpten Mengen klein sind oder sehr langsam durchgepumpt werden. Dann wird die Diffusion in den weiten Rohren sehr stark sein im Vergleich zu den Strömungen in den Rohren. Auch wird der Transport in den Kapillaren die Konzentrationen oben und unten nur wenig beeinflussen, da die transportierten Mengen klein sind. *Also können wir K_0 und K_1 als zeitlich konstant annehmen.* Die Integration (9) läßt sich dann ausführen und ergibt

$$2 a \omega (K_0 - K_1) = 2 \pi q D \frac{\Delta C}{l} \quad (10)$$

$$\text{oder} \quad \Delta_1 K = K_0 - K_1 = \frac{2 \pi q D \cdot \Delta C}{2 a \omega l}. \quad (11)$$

Dieser Abfall $\Delta_1 K$ erscheint in der 1. Phase immer am Ende einer jeden Kapillare (siehe Abb. 7), in der 2. Phase am Anfang einer jeden Kapillare. Insgesamt erscheint der Effekt n -mal, nämlich in den $(n-1)$ inneren Kapillaren und in der Kapillare vom Endrohr zur Pumpe.

Was man messen möchte, ist $n \Delta C$; was man mißt, ist $n \Delta C - n \Delta_1 K$. Der prozentuale Fehler ist also

$$\frac{2 \pi q D}{2 a \omega l} = \frac{q l}{2 a} \frac{2 \pi}{\omega} \frac{D}{l^2}. \quad (12)$$

Dabei ist $q l$ das Kapillarvolumen, $2 a$ die verschobene Menge. $2 \pi / \omega = t_p$ ist die Schaukelzeit der Pumpe. Nennt man $l^2 / D = t_D$ die Diffusionszeit, so kann man für (12) schreiben:

$$\frac{\text{Kapillarvolumen}}{\text{verschobenes Volumen}} \cdot \frac{\text{Schaukelzeit}}{\text{Diffusionszeit}}. \quad (13)$$

Ist $l = 9,9$ und $D = 0,54$, so wird die Diffusionszeit $t_D = 180$ sec. Bei einer Schaukelzeit von höchstens 60 sec ist der Fehler nach (13) höchstens 5%.

V. Diffusion in den Rohren

Von jetzt an soll die Thermodiffusion in den Kapillaren vernachlässigt werden: die Kapillaren dienen nur zum Transport. Die Störung der Diffusion durch die in den Rohren hin- und hergeschobenen Gasmengen soll nachher gesondert untersucht werden; hier nehmen wir die pro Periode verschobene Gasmenge $2 a$ als klein gegen V an und vernachlässigen die Störung. Die Schwankungen der Konzentration in den Rohren während einer Periode der Pumpe sollen ebenfalls vernachlässigt werden.

Was uns hier interessiert, ist die allmähliche Anreicherung der einen Komponente in den späteren Rohren, unter Vernachlässigung der Schwankungen. *Insbesondere soll untersucht werden, wie diese Anreicherung dadurch verzögert wird, daß die Diffusion in den Rohren nicht unendlich schnell stattfindet.*

Ich unterscheide 3 Phasen des Prozesses: 1. die relativ kurze *Anlaufphase* unmittelbar nach Einschaltung der Heizung (in dieser Phase wird in den einzelnen Rohren nahezu ein Thermodiffusionsgleichgewicht hergestellt); 2. die lange *Transportphase*, in der die Anreicherung in den späteren Rohren zustande kommt; 3. die *Endphase*, in der das Gleichgewicht fast erreicht ist und nur noch periodische Schwankungen mit der Periode der Pumpe stattfinden. In diesem Abschnitt soll nur die Transportphase untersucht werden, in Abschnitt VI die Endphase.

Die Konzentrationen am Anfang und Ende eines Rohrs von der Länge l seien K_1 und K_2 . Die Konzentration am Ende des vorhergehenden Rohrs sei K_0 , die am Anfang des nächsten Rohrs K_3 (Abb. 8). Da wir uns noch in der Transportphase befinden, besteht zwischen K_0 und K_1 noch ein beträchtlicher Unterschied $\Delta_1 K = K_0 - K_1$, ebenso zwischen K_2 und K_3 ein beträchtlicher Unterschied $\Delta_3 K = K_2 - K_3$. Im Vergleich zu diesen Unterschieden sind die periodischen Schwankungen von K_0 , K_1 , K_2 und K_3 zu vernachlässigen. Man kann sie auch eliminieren durch Mittelbildung über eine volle Periode t_p der Pumpe.

In einer Periode t_p wird eine Menge $2 a$ von der Konzentration K_0 herüber- und die gleiche

Menge von der Konzentration K_1 zurücktransportiert. Per Saldo wird also in der Zeit t_p die Menge $2a(K_0 - K_1) = 2a\Delta_1K$ von links in das betrachtete Rohr eingebracht, ebenso geht rechts eine Menge $2a\Delta_3K$ hinaus.

Die halbe Summe von Δ_1K und Δ_3K sei ΔK , die halbe Differenz H . Dann ist also

$$\Delta_1K = \Delta K + H, \quad \Delta_3K = \Delta K - H.$$

Der Gesamtvorgang wird nun additiv in zwei Vorgänge zerlegt. Der eine Teilvorgang besteht darin, daß eine Menge $2a\Delta K$ links einfließt und rechts wieder ausfließt. Diese Menge muß durch Diffusion in dem Rohr vom linken Ende zum rechten hinübertransportiert werden. Dies ist der Transport- und Diffusionsvorgang, der uns hier interessiert.

Der andere Teilvorgang besteht darin, daß von links und rechts je eine Menge $2aH$ einfließt. Die gesamte eingeflossene Menge $4aH$ verteilt sich durch Diffusion über das ganze Rohr und bewirkt eine Erhöhung der Konzentration um $4aH/V$. Dieser Vorgang ist symmetrisch zur Mitte des Rohrs und interessiert uns im Augenblick nicht.

Ich lasse nun die Menge $2a\Delta K$ kontinuierlich während der Zeit t_p links ein- und rechts ausfließen. In der Zeiteinheit fließt also ein Strom

$$S = \frac{2a}{t_p} \Delta K = \frac{a}{t_p} (\Delta_1K + \Delta_3K) \quad (1)$$

ein und aus. Genau genommen, ist S ein Zeitmittel über eine Periode der Pumpe. Weil nirgends in dem Rohr eine Anreicherung stattfindet (der Anlaufprozeß ist ja schon vorüber, und von der gleichmäßigen Erhöhung aller Konzentrationen um $4aH/V$ wollen wir absehen) ist der Strom überall gleich S .

Nach III, Gl. (4), ist der Strom in jedem Augenblick t

$$S = a \omega \sin \omega t \cdot K + Q D (C - K)_x. \quad (2)$$

Im Mittel über eine Periode ergibt das erste Glied Null. Der Strom (1) war ein Mittelwert über eine Periode. Also vereinfacht sich (2) zu

$$Q D (C - K)_x = S. \quad (3)$$

Dabei ist S , als Funktion von x betrachtet, eine Konstante. $C - K$ ist also eine lineare Funktion von x :

$$C - K = C(0) - K(0) + \frac{S}{Q D} x. \quad (4)$$

Insbesondere wird für $x = l$

$$C(l) - K(l) = C(0) - K(0) + \frac{S l}{Q D}$$

oder, wenn $Ql = V$ und $l^2/D = t_D$ eingeführt werden

$$C(l) - C(0) = K(l) - K(0) + \frac{S}{V} t_D. \quad (5)$$

Den Unterschied der C -Werte am rechten und linken Ende eines Rohrs haben wir immer ΔC genannt. Den Unterschied der wirklichen Konzentrationen nennen wir Δ_2K :

$$K(l) - K(0) = K_2 - K_1 = \Delta_2K. \quad (6)$$

Setzen wir das in (5) ein, so ergibt sich

$$\Delta C = \Delta_2K + \frac{S}{V} t_D$$

oder, wenn für S der Wert (1) eingesetzt wird

$$\Delta_2K = \Delta C - \beta (\Delta_1K + \Delta_3K) \quad (7)$$

$$\text{mit} \quad \beta = \frac{a}{V} \frac{t_D}{t_p}. \quad (8)$$

Nimmt man noch den zweiten Teilvorgang hinzu, der K_1 und K_2 beide um denselben Betrag erhöht, so ändert sich das Ergebnis nicht.

Mit (7) und (8) ist das gestellte Problem im Prinzip gelöst. Wäre die Diffusion unendlich schnell, so wäre der Konzentrationsunterschied Δ_2K in jedem Rohr gleich ΔC . In Wirklichkeit ist der Unterschied kleiner, die Trennung also weniger gut, solange noch Transportströme durch die Kapillare fließen.

Um die Formel (7) anschaulich zu machen, zerlege ich das letzte Glied in zwei Terme

$$u_1 = \beta \Delta_1K \quad \text{und} \quad u_3 = \beta \Delta_3K$$

und schreibe (7) so:

$$(K_2 + u_3) - (K_1 - u_1) = \Delta C. \quad (9)$$

Die Konzentrationen $K_1 - u_1$ und $K_2 + u_3$ sind in Abb. 9 durch gestrichelte waagrechte Linien dargestellt. Nach (9) unterscheiden sie sich um ΔC , d. h. die Kurve für C (die ja nur bis auf eine additive Konstante definiert ist) kann so verschoben werden, daß sie diese beiden gestrichelten waagrechten Strecken verbindet. Der wahre Konzentrationsunterschied $K_2 - K_1$ ist um $u_1 + u_3$ kleiner als der ideale Konzentrationsunterschied ΔC , wie es die Formel (7) verlangt. Die Kurve ist gezeichnet für die erste Phase der Pumpe; die Kurve für K_2 kann also waagrecht durch die rechts anschließende Kapillare

verlängert werden. Am Anfang des nächsten Rohrs sehen wir wieder K_3 ausgezogen und $K_3 - u_3$ gestrichelt, mit dem gleichen u_3 wie vorhin, da $u_3 = \beta \Delta_3 K$ ja durch Konzentrationsunterschied $\Delta_3 K$ am Ende der gleichen Kapillare bestimmt ist. Die beiden gestrichelten Niveaus am Ende der Kapillare und am Anfang des nächsten Rohrs unterscheiden sich also um

$$\Delta_3 K + 2 u_3 = (1 + 2 \beta) \Delta_3 K. \quad (10)$$

Man könnte den Ausdruck (10) den *fiktiven Konzentrationsunterschied* an der Kapillare nennen. Es ist derjenige Konzentrationsunterschied, den man erhalten würde, wenn die Diffusion in den Rohren unendlich schnell wäre, also wenn man mit den gestrichelten Linien statt mit den wahren Konzentrationen rechnen würde. Den wahren Konzentrationsunterschied $\Delta_3 K$, der für den Transport durch die Kapillare maßgebend ist, erhält man aus dem fiktiven, indem man ihn durch $1 + 2 \beta$ dividiert. Nach (10) ist nämlich

$$\Delta_3 K = \frac{\text{fiktiver Konzentrationsunterschied}}{1 + 2 \beta}. \quad (11)$$

Der Transport durch die Kapillare in der Pumpzeit t_P ist $2 a \Delta_3 K$. Wenn man für $\Delta_3 K$ den fiktiven Konzentrationsunterschied einsetzt, erhält man den Transport pro Zeiteinheit um einen Faktor $1 + 2 \beta$ zu groß. Man muß also am Schluß der Rechnung die Transportzeiten alle mit

$$1 + 2 \beta = 1 + \frac{2a}{V} \frac{t_P}{t_P} \quad (12)$$

multiplizieren, um die effektiven Zeiten zu erhalten.

Bei einer Pumpzeit von 10 sec ist

$$1 + 2 \beta = 1 + 0,06 \cdot \frac{150}{10} = 1,9.$$

Der Effekt kann also ganz beträchtlich werden. Macht man t_P noch kleiner, so hat eine weitere Verkleinerung der Pumpzeit schließlich gar keine Beschleunigung der Anreicherung mehr zur Folge, da 1 klein gegen 2β wird.

In einer genauen Rechnung müßte man für die beiden Kapillaren, die von der Pumpe zum ersten Rohr und vom letzten Rohr zur Pumpe führen, den Faktor $1 + 2 \beta$ durch $1 + \beta$ ersetzen, aber das macht nicht viel aus.

In den Endformeln (29) und (30) von Abschnitt II ist der hier hergeleitete Faktor $1 + 2 \beta$ schon berücksichtigt.

VI. Die Störung durch die hineingepumpten Gasmengen

Wir wollen jetzt die Endphase des Prozesses, in der das Gleichgewicht praktisch erreicht ist und nur noch periodische Störungen stattfinden, genauer untersuchen. Dabei soll von der Diffusion in den Kapillaren abgesehen werden.

Die Gleichungen des Problems

Die in III aufgestellte Integrodifferentialgleichung heißt, wenn $x_0 = 0$ gesetzt wird,

$$Q \frac{d}{dt} \int_0^x K dx = -a \omega \sin \omega t [K]_0^x = Q D [C_x - K_x]_0^x. \quad (1)$$

Diese Gleichung wird nur innerhalb der einzelnen Rohre angewandt werden. Da in ihr die Gleichgewichtskonzentration C nur als Ableitung C_x vorkommt, kann C in jedem einzelnen Rohr durch $C + d_k$ ersetzt werden, wo die Konstanten d_k von Rohr zu Rohr verschieden sein können. Über diese Konstanten soll nun so verfügt werden, daß die C -Werte an den beiden Enden einer jeden Kapillare als gleich angenommen werden. C ist also die Konzentration in einer „idealen Trennschaukel“, in der in jedem Rohr Diffusionsgleichgewicht und in jeder Kapillare Transvektionsgleichgewicht herrscht.

Links in (1) kann K durch $K - C$ ersetzt werden, weil C nicht von der Zeit abhängt. Ich setze wieder

$$C - K = u$$

und multipliziere beide Seiten von (1) mit $-l$:

$$V \frac{d}{dt} \int_0^x u dx = a l \omega \sin \omega t \cdot [K]_0^x + V D [u_x]_0^x. \quad (2)$$

Dazu kommen die Randbedingungen. Sie besagen, daß

$a \omega \sin \omega t \cdot K + Q D u_x$ stetig ist an den Enden des Rohrs. In den Kapillaren kann man $Q = 0$ setzen, also erhält man, wenn K' die Konzentration in der angrenzenden Kapillare ist, die Randbedingung

$$a \omega \sin \omega t \cdot (K - K') + Q D u_x = 0. \quad (3)$$

Fließt der Strom von dem Rohr in die Kapillare, so wird $K' = K$ und man erhält einfach

$$u_x = 0, \quad \text{wo der Strom ausfließt.} \quad (4)$$

Fließt der Strom von der Kapillare in das Rohr, so ist K' gleich der Konzentration im anschließenden Rohr. Wir nennen diese Konzentration K_a

(a = anschließend) und erhalten so die zweite Randbedingung

$$Q D u_x = -a \omega \sin \omega t \cdot (K - K_a), \quad (5)$$

wo der Strom einfließt.

Einführung von dimensionslosen Größen

Um die Gleichungen zu vereinfachen, führe ich statt x , t , a , D dimensionslose Größen

$$x^* = x/l, \quad t^* = \omega t, \quad a^* = a/V, \quad D^* = D/l^2 \omega$$

ein. Nachher werden die Sternchen wieder weggelassen. Die Gln. (2), (4) und (5) werden jetzt einfacher:

$$\frac{d}{dt} \int_0^x u \, dx - D [u_x]_0^x = a \sin t \cdot [K]_0^x, \quad (6)$$

$D u_x = -a \sin t \cdot (K - K_a)$, wo der Strom einfließt,
 $D u_x = 0$, wo der Strom ausfließt. (7)

Die Länge des Rohrs ist jetzt zu 1 reduziert. Das Mittelstück, in dem die Temperatur abfällt, möge von s bis $1-s$ gehen; seine Länge ist $1-2s$. Auf diesem Mittelstück steigt C linear von $C(0)$ bis $C(1)$ an; der gesamte Zuwachs ist ΔC .

Um die Rechnung nicht unnötig zu komplizieren, nehmen wir an, daß ΔC in allen Rohren genau den gleichen Wert hat. Unter dieser Annahme kann man K , C und u ebenfalls dimensionslos machen, indem man sie durch ΔC dividiert:

$$K^* = \frac{K}{\Delta C}, \quad C^* = \frac{C}{\Delta C}, \quad u^* = \frac{K-C}{\Delta C}.$$

Jetzt wird $\Delta C^* = 1$. Die Ableitung C_x^* wird gleich $1/(1-2s)$ im mittleren Teil eines jeden Rohrs und gleich Null in den beiden äußeren Teilen. Das Sternchen lassen wir nachträglich wieder weg.

Nachdem so alles dimensionslos gemacht ist, gehen wir daran, die Gln. (6) und (7) durch sukzessive Näherungen zu lösen. Zuerst mögen die Glieder ohne a , dann die mit a und mit a^2 berechnet werden.

Die erste Näherung

Für $a=0$ werden in (6) und (7) die rechten Seiten Null und man erhält als Lösung $u=0$, d. h. $K=C$.

Die zweite Näherung

Die eben gewonnene erste Näherung $K=C$ setzen wir in die Glieder mit a in (6) und (7) ein. Die

Randbedingung (7) wird dann einfach

$$u_x = 0 \quad \text{an beiden Enden.} \quad (8)$$

In (6) setzen wir zur Abkürzung

$$C(x) - C(0) = \varphi(x)$$

und erhalten

$$\frac{d}{dt} \int_0^x u \, dx - D u_x = a \varphi(x) \sin t. \quad (9)$$

Ist u eine Lösung von (8) und (9), so ist $u+c$ auch eine, wobei c eine beliebige Konstante ist. Über diese Konstante werden wir nachher verfügen.

Ich rechne wieder komplex, d. h. ich ersetze (9) durch

$$\frac{d}{dt} \int_0^x u \, dx - D u_x = -i a \varphi(x) e^{it} \quad (10)$$

und nehme nachher den Realteil. Die Randbedingung (8) bleibt wie sie ist.

Als Lösung von (8) und (10) kann eine erzwungene Schwingung angesetzt werden:

$$u = a W e^{it}, \quad (11)$$

wobei W die Bedingungen

$$i \int_0^x W \, dx - D W_x = -i \varphi(x), \quad (12)$$

$$W_x = 0 \quad \text{an beiden Enden} \quad (13)$$

zu erfüllen hat. Setzt man in (12) speziell $x=1$, so erhält man wegen (13) eine sehr nützliche Mittelwertformel für W :

$$\int_0^1 W \, dx = -\varphi(1) = -1. \quad (14)$$

Statt (12) kann man auch eine Differentialgleichung schreiben

$$i W - D W_{xx} = -i \varphi_x = -i C_x. \quad (12a)$$

Die Lösung wird in der Form

$$\begin{aligned} W &= a_1 e^{2\gamma x} + a_2 e^{-2\gamma x} & \text{für } 0 \leq x \leq s, \\ W &= b_1 e^{2\gamma x} + b_2 e^{-2\gamma x} - \frac{1}{1-2s} & \text{für } s \leq x \leq 1-s, \\ W &= c_1 e^{2\gamma x} + c_2 e^{-2\gamma x} & \text{für } 1-s \leq x \leq 1 \end{aligned}$$

angesetzt. Aus der Differentialgleichung (12a) bestimmt man γ , aus den Rand- und Anschlußbedingungen die a_j , b_j und c_j . Das Ergebnis lautet

$$\begin{aligned}
 W &= - \frac{\sinh \gamma (1-2s) \cdot \cosh 2\gamma x}{(1-2s) \sinh \gamma} & \text{für } 0 \leq x \leq s, \\
 W &= \frac{\sinh 2\gamma s \cdot \cosh \gamma (2x-1)}{(1-2s) \sinh \gamma} - \frac{1}{1-2s} & \text{für } s \leq x \leq 1-s, \\
 W &= - \frac{\sinh \gamma (1-2s) \cdot \cosh 2\gamma (1-x)}{(1-2s) \sinh \gamma} & \text{für } 1-s \leq x \leq 1
 \end{aligned} \tag{15}$$

mit $\gamma = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{i}{D}} = \frac{1}{2} (2D)^{-1/2} (1+i)$. (16)

Die Lösung ist symmetrisch in bezug auf den Punkt $x = \frac{1}{2}$. Insbesondere ist $W(0) = W(1)$.

Wir spalten W in Real- und Imaginärteil auf:

$$W = W_1 + i W_2. \tag{17}$$

Setzt man (17) in (11) ein und nimmt den Realteil, so erhält man als *zweite Näherung*

$$u = a v = a (W_1 \cos t - W_2 \sin t). \tag{18}$$

Nach (14) hat W_1 den Mittelwert -1 und W_2 den Mittelwert 0 . Die Konzentration im Rohr wird

$$K = C - u = C - a W_1 \cos t + a W_2 \sin t. \tag{19}$$

Die Funktion $u = a v$ ist nach (18) für alle Rohre dieselbe. Zu ihr kann man in Rohr k noch eine Konstante $a c_k$ addieren, ohne daß die Gln. (8) und (9) ihre Gültigkeit verlieren. Wie sollen die Konstanten c_k bestimmt werden?

Setzt man alle $c_k = 0$, so kommt man bei der dritten Näherung in Schwierigkeiten. Um diese zu vermeiden, muß man sich vorher überlegen, wie die höheren Näherungen zu berechnen sind.

Die höheren Näherungen

Die erste Näherung war

$$u = 0, \quad K = C.$$

Die zweite Näherung ist

$$u = a(v + c_k), \quad K = C - a(v + c_k).$$

Die dritte wird so angesetzt:

$$u = a(v + c_k) + a^2 w, \quad K = C - a(v + c_k) - a^2 w.$$

Setzt man in (4), (6) und (7) rechts für K die erste und links für u die zweite Näherung ein, so sind die Gleichungen erfüllt: so wurde die zweite Näherung ja gefunden. Setzt man rechts für K die zweite und links für u die dritte Näherung ein, so kommen links und rechts Zusatzglieder von der Größenordnung a^2 hinzu. Setzt man diese einander gleich, so erhält man die Bedingungen

$$\frac{d}{dt} \int_0^x w dx - D[w_x]_0^x = f(x, t), \tag{20}$$

$$D w_x(0) = g(t), \tag{21}$$

$$D w_x(1) = h(t), \tag{22}$$

wobei f , g und h so definiert sind:

$$f(x, t) = -\sin t \cdot [v]_0^x, \tag{23}$$

$$\left. \begin{aligned}
 g(t) &= \sin t \cdot [v_k(0) - v_{k-1}(1) + c_k - c_{k-1}] & \text{in der 1. Phase,} \\
 g(t) &= 0 & \text{in der 2. Phase,} \\
 h(t) &= 0 & \text{in der 1. Phase,} \\
 h(t) &= \sin t \cdot [v_k(1) - v_{k+1}(0) + c_k - c_{k+1}] & \text{in der 2. Phase.}
 \end{aligned} \right\} \tag{24}$$

Für den Raum unter und über der Pumpe gilt dasselbe, nur geht die Veränderliche x hier nur von 0 bis e' statt von 0 bis 1 . Im Raum unter dem Kolben lautet die Randbedingung am linken Ende $u_x = 0$; hier ist also $g(t) = 0$. Ebenso gilt für den Raum über dem Kolben $h(t) = 0$.

Die Funktion v ist demnach im Raum über und unter dem Kolben Null und wird in allen Rohren durch (19) definiert. In allen Fällen sind f , g und h gegebene periodische Funktionen von t .

Um das System zu lösen, entwickelt man f , g und h in FOURIER-Reihen

$$f(x, t) = \sum f_p(x) e^{i p t}, \tag{25}$$

$$g(t) = \sum g_p e^{i p t}, \tag{26}$$

$$h(t) = \sum h_p e^{i p t}. \tag{27}$$

Summiert wird über alle ganzen Zahlen p von $-\infty$ bis $+\infty$. Die Reihen brauchen aber nicht gleichmäßig in x und t zu konvergieren. Eine For-

mel wie (27) bedeutet nur, daß h_p ein FOURIER-Koeffizient von $h(t)$ ist:

$$2\pi h_p = \int_0^{2\pi} h(t) e^{-ipt} dt. \quad (28)$$

Für die Lösung w wird eine ähnliche FOURIER-Reihe angesetzt:

$$w = \sum w_p e^{ipt} \quad (29)$$

mit
$$2\pi w_p = \int_0^{2\pi} w e^{-ipt} dt. \quad (30)$$

Multipliziert man die Gln. (20) bis (22) links und rechts mit e^{-ipt} und integriert von 0 bis 2π , so ergeben sich die Bedingungen für die FOURIER-Koeffizienten:

$$ip \int_0^x w_p dx - D[w_{px}]_0^x = f_p(x), \quad (31)$$

$$Dw_{px}(0) = g_p, \quad (32)$$

$$Dw_{px}(1) = h_p. \quad (33)$$

Statt (31) kann man auch eine Differentialgleichung schreiben:

$$ipw_p - Dw_{pxx} = f_{px}. \quad (34)$$

Für $p = \pm 1, \pm 2, \dots$ können die Gleichungen leicht gelöst werden: genau so haben wir ja oben die 2. Näherung berechnet. Die Lösung gelingt deswegen ohne weiteres, weil ip kein Eigenwert der Differentialgleichung

$$\lambda w - Dw_{xx} = 0 \quad (35)$$

mit der Randbedingung $w_x = 0$ ist. Die Lösung kann mittels einer GREENSchen Funktion berechnet werden. Aus der so erhaltenen Integraldarstellung folgt leicht, daß die FOURIER-Reihe (29) für w im Mittel konvergiert. Man kann sogar explizite Abschätzungen für die Koeffizienten geben, die zeigen, daß die lösende Reihe (29) besser konvergiert als die gegebenen Reihen für $f(x, t)$, $g(t)$ und $h(t)$. Durch die Integration der Diffusionsgleichung werden die Fehler geglättet und nicht vergrößert.

Jedoch $\lambda = 0$ ist ein Eigenwert von (35); deswegen tritt für $p = 0$ eine Schwierigkeit auf. Für $p = 0$ erhält man aus (31)

$$-D[w_{0x}]_0^x = f_0(x) \quad (36)$$

insbesondere für $x = 1$

$$-Dw_{0x}(1) + Dw_{0x}(0) = f_0(1). \quad (37)$$

Setzt man hier für $Dw_{0x}(0)$ und $Dw_{0x}(1)$ ihre Werte aus (32) und (33) ein, so erhält man die *Bedingungsgleichung*

$$g_0 - h_0 = f_0(1), \quad (38)$$

die erfüllt sein muß, damit das System (20) bis (22) eine periodische Lösung hat. Dabei sind f_0 , g_0 , h_0 und w_0 die Zeitmittel der Funktionen f , g , h und w .

Ist die Bedingung (38) erfüllt, so ist das System lösbar, aber nicht eindeutig, da man zur Lösung immer noch eine Konstante addieren kann. Jetzt wird klar, was man zu tun hat, um sukzessive Näherungen zu ermöglichen. *Man muß die Konstanten $a c_k$, die zur 2. Näherung addiert werden, so wählen, daß g_0 und h_0 die Bedingungsgleichung (38) der 3. Näherung erfüllen.* Zur 3. Näherung sind wieder Konstanten zu addieren, damit die 4. Näherung möglich wird, usw.

Die Konvergenz des ganzen Verfahrens ist kein Problem, da man gute Abschätzungen für die Koeffizienten hat. In diesen Abschätzungen kommt bei jeder folgenden Näherung ein Faktor a hinzu, der bei der Zürcher Trennschaukel 0,03 beträgt. Es wird sich zeigen, daß die 2. Näherung für alle praktischen Zwecke genügt.

Deutung und Auswertung der Bedingung (38)

Die Bedingungsgleichung (38) hat eine sehr einfache anschauliche Bedeutung. Sie besagt nämlich, daß der untersuchte Stoff im Zeitmittel im Rohr k nicht mehr angereichert wird, daß also die von links einfließende Stoffmenge im Zeitmittel gleich der rechts ausfließenden Stoffmenge ist. Ist M_k die in einer vollen Periode der Pumpe links einfließende Stoffmenge, so ist

$$2\pi M_k = \int_0^\pi K_{k-1}(1) \sin t dt + \int_\pi^{2\pi} K_k(0) \sin t dt, \quad (41)$$

wobei $K_{k-1}(1)$ die Konzentration am Ende des $(k-1)$ -ten und $K_k(0)$ die am Anfang des k -ten Rohres ist.

Die 3. Näherung für M_k wird erhalten, wenn rechts in (41) für K_k die 2. Näherung

$$K_k = C_k - a(v_k + c_k) \quad (42)$$

eingesetzt wird. Das Glied C_k gibt keinen Beitrag zu M_k . Man erhält also in dritter Näherung

$$M_k = -a \int_0^\pi [v_{k-1}(1) + c_{k-1}] \sin t \, dt - a \int_\pi^{2\pi} [v_k(0) + c_k] \sin t \, dt. \quad (43)$$

Die Bedingung (38) besagt nun einfach

$$M_k = M_{k+1}, \quad (44)$$

wie man ohne weiteres direkt verifiziert.

Nun ist aber die in „Rohr Nr. 0“ links einfließende Stoffmenge in allen Näherungen Null, also $M_0 = 0$.

Aus (44) folgt daher $M_k = 0$ für alle k , oder nach (43)

$$\int_0^\pi [v_{k-1}(1) + c_{k-1}] \sin t \, dt + \int_\pi^{2\pi} [v_k(0) + c_k] \sin t \, dt = 0.$$

In diese Gleichung hat man nach (19)

$$v_k = W_1 \cos t - W_2 \sin t \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

sowie $v_0 = v_{n+1} = 0$ einzusetzen. Man erhält, wenn $\pi/4 \cdot W_2(0) = U$ gesetzt wird,

$$\left. \begin{aligned} c_0 - c_1 &= U, \\ c_k - c_{k+1} &= 2U \quad (0 < k < n), \\ c_n - c_{n+1} &= U. \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

Die Summe aller c_k muß Null sein. Die Lösung lautet also

$$\left. \begin{aligned} c_0 &= nU, \\ c_k &= (n - 2k + 1)U \quad (0 < k < n + 1), \\ c_{n+1} &= -nU. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Die Differenz $c_0 - c_{n+1}$ ist $2nU$. Was man schließlich mißt, ist die Differenz der Konzentrationen K_{n+1} und K_0 . Nach (42) wird diese Differenz

$$\begin{aligned} K_{n+1} - K_0 &= (C_{n+1} - C_0) - a(c_{n+1} - c_0) \\ &= n(1 + p), \end{aligned} \quad (47)$$

wobei p durch

$$p = 2aU \quad (48)$$

gegeben ist. Der gemessene Effekt wird also durch die hin- und hergepumpten Gasmassen um einen Faktor $1 + p$ vergrößert.

Numerische Auswertung des Effektes

Geht man von den dimensionslosen Größen zurück auf die ursprünglichen, so wird

$$p = \frac{2a}{V} U = \frac{2a}{V} \frac{\pi}{4} W_2(0). \quad (49)$$

Dabei ist $W_2(0)$ nach (17) der Imaginärteil von

$$W(0) = -\frac{\sinh \gamma (1 - 2s)}{(1 - 2s) \sinh \gamma}. \quad (50)$$

Beim Zürcher Apparat ist $1 - 2s = \frac{1}{3}$, also kann man statt (46) schreiben

$$W(0) = -3 \frac{\sinh \frac{1}{3} \gamma}{\sinh \gamma} = -3 \frac{\exp(\frac{1}{3} \gamma) - \exp(-\frac{1}{3} \gamma)}{\exp(\gamma) - \exp(-\gamma)}. \quad (51)$$

Nach (16) ist

$$\gamma = (2D^*)^{-1/2} (1 + i) = 3r(1 + i) \quad (52)$$

$$\text{mit } r = \frac{1}{6} (2D^*)^{-1/2} = \frac{1}{6} \left(\frac{l^2 \pi}{2D} \right)^{1/2} = \frac{1}{6} \left(\pi \frac{t_D}{t_P} \right)^{1/2}. \quad (53)$$

Setzt man (52) in (51) ein, so erhält man

$$W(0) = -3 \frac{\exp(r + ri) - \exp(-r - ri)}{\exp(3r + 3ri) - \exp(-3r - 3ri)}. \quad (54)$$

Die r -Werte, die in Betracht kommen, liegen nach (53) zwischen

$$r = \frac{1}{6} \left(\pi \frac{180}{60} \right)^{1/2} = 0,51 \quad \text{bei } t_P = 60 \text{ sec},$$

$$\text{und } r = \frac{1}{6} \left(\pi \frac{180}{10} \right)^{1/2} = 1,25 \quad \text{bei } t_P = 10 \text{ sec}.$$

Die folgende Tabelle gibt die Werte von

$$U = \pi/4 \cdot W_2(0)$$

in diesem Bereich:

$$\begin{array}{cccccccccccc} r & 0,4 & 0,5 & 0,6 & 0,7 & 0,8 & 0,9 & 1,0 & 1,1 & 1,2 & 1,3 \\ U & 0,31 & 0,42 & 0,50 & 0,52 & 0,48 & 0,41 & 0,32 & 0,24 & 0,16 & 0,10 \end{array}$$

Das Maximum von U ist 0,52. Nimmt man $2a/V = 0,06$ an, so sieht man, daß p bis 0,031 ansteigen kann. Für kleine r ist U proportional r^2 , also umgekehrt proportional zu t_P . Für große r geht U exponentiell gegen Null.

In den höheren Näherungen kommt immer ein Faktor $a/V = 0,03$ hinzu. Eine grobe Überschlagsrechnung zeigt, daß die höheren Näherungen nicht mehr als 0,1% ausmachen. Wie man sie schrittweise berechnen kann, ist nach dem Vorhergehenden klar.