

Hauptinteresse bei einer weiteren Entwicklung auf eine Verminderung des spezifischen Ansaugvolumens zu richten. Es scheint, daß sich in dieser Richtung

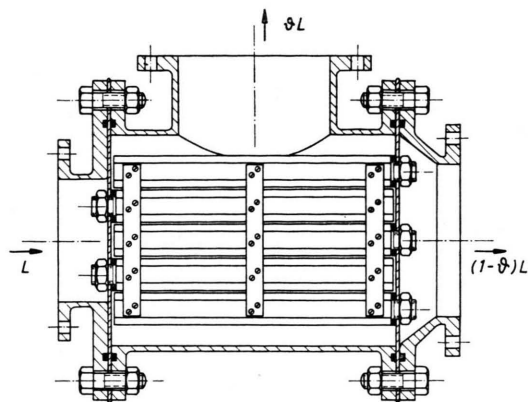


Abb. 14. Einbau der in Abb. 13 gezeigten Trenndüsen-Anordnung.

Fortschritte durch leichte Zusatzgase erzielen lassen, durch die der elementare Trenneffekt des schweren Isotopengemisches gesteigert werden kann. Entsprechende Versuche sind noch im Gange.

Die erforderlichen Schlitzlängen lassen sich durch Spezialkonstruktionen mit verhältnismäßig geringem Aufwand realisieren. Eine für halbtechnische Versuche benutzte Trenndüsenanordnung, bei der die Düsen und Abschäler aus hohlen Sechskantkörpern mit aufgeschraubten Profilblechen bestehen, ist in Abb. 13 und 14 wiedergegeben.

Ein Teil der Versuche wurde von den Herren cand. phys. P. LOHSE und cand. phys. P. TUROWSKI durchgeführt. Herrn Prof. Dr. W. WALCHER danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Bundesministerium für Atomfragen und der Firma Degussa, Frankfurt/M., unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

## Das Trennrohr

### XX. Vergleich der Thermodiffusionskonstanten

von  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  und  $^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}$ . Paradoxon des Temperatureinflusses im Trennrohr<sup>1</sup>

Von KLAUS CLUSIUS und PAOLO FRANZOSINI

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. **12 a**, 621–629 [1957]; eingegangen am 6. Juni 1957)

In einem drahtgeheizten Gastrennrohr werden die Trennfaktoren der Systeme  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  und  $^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}$  bei verschiedenen Temperaturen bis zu Drucken von 2 Atm. miteinander verglichen. Bei der Anreicherung von  $^{15}\text{N}$  würde Stickoxyd gegenüber Stickstoff verschiedene Vorteile bieten. Man könnte gleichzeitig die schweren Sauerstoffisotope gewinnen und hätte zur Isolierung von hochprozentigem  $^{15}\text{N}$  nicht das Gleichgewicht zwischen den Molekelarten  $^{14}\text{N}_2$ ,  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  und  $^{15}\text{N}_2$  einzustellen. Der Vergleich beider Gase zeigt jedoch, daß der Thermodiffusionsfaktor von  $^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}$  bei 350 °K nur etwa 80% desjenigen von  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  beträgt. Infolgedessen beansprucht eine mit Stickoxyd betriebene Trennanlage einen 1,5-mal größeren Leistungsaufwand für die gleiche  $^{15}\text{N}$ -Menge als eine mit Stickstoff betriebene. Steigert man die Temperatur, so werden die Verhältnisse für Stickoxyd relativ günstiger, doch setzt sein beginnender Zerfall dieser Möglichkeit sehr bald eine Schranke.

Beim Paradoxon wird der Trenneffekt in gewissen Druckbereichen durch eine Erhöhung der Temperatur der heißen Wand so verschlechtert, daß die Trennkurven sich schneiden. Diese Erscheinung läßt sich an Hand der Trennrohrtheorie quantitativ erklären. Sie tritt auf, wenn die Diffusion in der Längsrichtung des Trennrohrs den konvektiven Transport weit überwiegt. Dies ist bei Drucken der Fall, die etwa halb so groß sind wie der Druck, für den der Trennfaktor sein Maximum erreicht. Isothermen, die unterhalb einer gewissen Minimaltemperatur  $T_{\min}$  liegen, die für Stickstoff bei unseren Versuchsbedingungen 416 °K beträgt, schneiden sich untereinander nie. Dagegen können sich Isothermen, die oberhalb  $T_{\min}$  verlaufen, sowohl untereinander als auch mit unterhalb von  $T_{\min}$  gelegenen Isothermen schneiden. Die theoretischen Aussagen stimmen gut mit den experimentellen Beobachtungen im System  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  überein.

Die folgende Arbeit befaßt sich mit Messungen des Trennfaktors in den Systemen  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  und

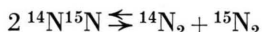
$^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}$ . Es wird einmal untersucht, ob Stickstoff oder Stickstoffmonoxyd für die Anreicherung des schweren Isotops vorteilhafter ist, zum anderen wird einem Paradoxon nachgegangen, das schon bei den ersten Versuchen mit dem Trennrohr auffiel, aber

<sup>1</sup> Das Trennrohr XIX. Scheidung der Isotope  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$ . Tagung über Isotopentrennung in Amsterdam, 23.–27. April 1957.



unseres Wissens bisher keine theoretische Erklärung gefunden hat.

1. Der Vergleich von Stickstoff und Stickstoffmonoxyd verfolgt im wesentlichen einen praktischen Zweck. Beide Gase haben fast das gleiche Molgewicht, so daß der für die Größe des Thermodiffusionsfaktors ausschlaggebende Quotient  $(M_1 - M_2)/(M_1 + M_2)$  beim Stickoxyd nur 7% kleiner ist als bei Stickstoff. Selbst bei etwas größerem Energieaufwand würde Stickoxyd gewisse Vorteile vor Stickstoff bieten. Vor allem könnten neben  $^{15}\text{N}$  gleichzeitig die Sauerstoffisotope  $^{17}\text{O}$  und  $^{18}\text{O}$  angereichert werden. Außerdem wären die üblichen Maßnahmen<sup>2</sup> zur Einstellung des Gleichgewichts



unnötig. Denn in der Molekel des Stickstoffoxyds kommt nur ein N-Atom vor, so daß hochprozentiger oder gar reiner  $^{15}\text{N}$  unmittelbar anfallen würde. Leider stellt sich heraus, daß nicht nur die Energieausbeute, sondern auch die thermische Stabilität des Stickoxyds so weit zu wünschen übrig lassen, daß sich seine Verwendung als Trenngas verbietet.

2. Dem Paradoxon liegt die Beobachtung zugrunde, daß in bestimmten Druck- und Temperaturbereichen ein Kreuzen der Trennkurven stattfindet, wovon die schematische Abb. 1 eine Vorstellung

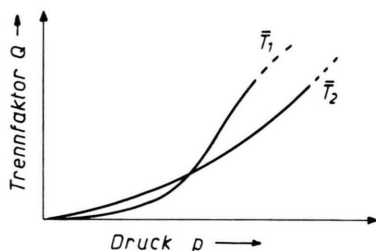


Abb. 1. Kreuzen zweier Isothermen für die Trennfaktoren im Bereiche niedriger Betriebsdrücke eines Trennrohrs.

gibt<sup>3</sup>. Auf ihr ist der Verlauf des Trennfaktors in Abhängigkeit vom Druck für zwei mittlere Temperaturen des heißen Gases  $\bar{T}_1 > \bar{T}_2$  aufgetragen. Im allgemeinen gehört bei einem gegebenen Druck zur höheren Temperatur auch der größere Trennfaktor, wie es bei den rechts gelegenen Kurvenästen der

Fall ist. Im Bereich niedrigen Drucks können jedoch Überschneidungen vorkommen, bei denen dem höheren Energieaufwand eine schlechtere Trennung entspricht. Im folgenden werden die Bedingungen näher untersucht, unter denen sich solche im ersten Augenblick überraschend anmutenden Umkehrungen des Temperatureinflusses der heißen Wand bemerkbar machen.

## Experimentelles

1. Wir benutzten ein gläsernes Drahttrennrohr mit Wasserkühlung von 7,76 mm innerem Durchmesser und 1373 mm Länge. Axial war ein 0,4 mm dicker 20% Ir – 80% Pt-Draht eingesetzt, der durch 0,1 mm starke Platin-Iridiumfedern alle 15 cm gehalten wurde. Eine weitere Platinfeder hielt den Draht gespannt, so daß er auch bei wechselnder Strombelastung genau zentriert war. Die Energiezufuhr aus dem Netz erfolgte über ein Stabilisierungsgerät, wobei die aufgenommene Leistung auf  $\pm 0,2\%$  konstant blieb. Das Rohr war in der üblichen Weise an eine Vakuumanlage mit Zubehör angeschlossen. Am oberen und unteren Ende waren Entnahmestellen für Gasproben vorgesehen. Die Versuche erstreckten sich bis zu 2 Atmosphären Druck. Die Halbwertszeit der Einstellung betrug im Durchschnitt 1,2 Stunden. Der einzelne Versuch wurde daher auf 8–9 Stunden ausgedehnt, worauf der Gleichgewichtszustand stets zu über 99% erreicht war.

2. Aus der Verlängerung des Drahtes, die mit einem Kathetometer gemessen wurde, ließ sich seine durchschnittliche Temperatur mit der für die 20% Ir – 80% Pt-Legierung geltenden Ausdehnungsformel berechnen<sup>4</sup>:

$$L = L_0(1 + 0,038198 \vartheta + 0,081418 \vartheta^2) \quad (1)$$

Es handelt sich um eine Durchschnittstemperatur, weil der Heizdraht an den Enden und den Schweißstellen der Zentrierfedern schwächer glühte. Sie liegt von der wahren Temperatur jedoch nicht weit ab. Es wurde darauf geachtet, bei den Dauerversuchen 1000 °K nicht zu überschreiten, um die Streckgrenze des Drahtes einzuhalten und Veränderungen seiner Struktur durch Abdampfen von Platin zu vermeiden.

Die Mitteltemperatur der Gasfüllung  $\bar{T}$  wurde durch die Druckzunahme gemessen, die sich nach dem Einschalten des Stromes einstellte. Ist thermisches Gleichgewicht erreicht, so verhalten sich die Drucke wie die zugehörigen mittleren Gastemperaturen, wenn für die toten Räume an den Trennrohrenden und die Manometerzuleitungen die entsprechenden Korrekturen angebracht werden. Da der Energietransport vom Draht

<sup>2</sup> K. CLUSIUS, Helv. Chim. Acta **33**, 2134 [1950].

<sup>3</sup> K. CLUSIUS u. G. DICHEL, Z. phys. Chem. (B) **44**, 397 [1939], s. Abb. 12, S. 426. Eine analoge Beobachtung machte H. KOWALSKI, als er die Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors im System Deuterium/Helium bei konstantem Druck untersuchte (Dissertation München 1941).

<sup>4</sup> L. HOLBORN u. A. DAY, Ann. Phys., Lpz. (4) **2**, 505 [1900]; L. HOLBORN u. S. VALENTINER, Ann. Phys., Lpz. (4) **22**, 1 [1907].

zur Wand fast ganz durch die Wärmeleitung und kaum durch die Konvektion besorgt wird, liefert dieses einfache Vorgehen zutreffende Werte.

Für die Auswertung der Beobachtungen ist jedoch eine analytische Darstellung des Zusammenhangs der mittleren Gastemperatur mit der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Rohrwand notwendig. Die Berechnung der mittleren Gastemperatur unter der Annahme einer temperaturunabhängigen Wärmeleitung, wie sie gewöhnlich in der Trennröhrtheorie angesetzt wird, reicht dazu nicht aus. Bei dieser Annahme findet man für die Temperaturverteilung zwischen koaxialen Zylindern, von denen der engere — der Draht — mit dem Radius  $r_D$  die Temperatur  $T_D$ , der weitere — das Rohr — mit dem Radius  $R$  die Temperatur der kalten Wand  $T_w$  aufweist

$$T = T_w + \frac{(T_D - T_w) \ln(R/r)}{\ln(R/r_D)}. \quad (2)$$

Daraus berechnet sich die Mitteltemperatur

$$\bar{T}_{\text{ber}} = T_w + (T_D - T_w) \left( \frac{1}{2 \ln(R/r_D)} - \frac{1}{(R/r_D)^2 - 1} \right). \quad (3)$$

Speziell für unser Trennröhr mit dem Radienverhältnis  $R/r_D = 19,4$  wird

$$\bar{T}_{\text{ber}} = T_w + 0,169 (T_D - T_w). \quad (4)$$

Diese Beziehung ist auf Abb. 2 als Funktion der Drahttemperatur  $T_D$  gestrichelt angegeben, während die Beobachtungen für die gemessene Mitteltemperatur  $\bar{T}$  durch eine ausgezogene Kurve verbunden sind. Die Abweichung rührt von der Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei der Ableitung der Gl. (2) her. Die Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffs nimmt bis  $1000^\circ\text{K}$  wegen der steigenden Zähigkeit und der Anregung der Schwingungswärme beträchtlich zu. Dadurch wird der Temperaturgradient in der Nähe des Drahtes vermindert, in der Nähe der kalten Wand jedoch erhöht. Diese Verzerrung der exponentiellen Temperaturverteilung bedingt eine Erhöhung der mittleren Gastemperatur. Obwohl die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit des Stickstoffs bis  $1000^\circ\text{K}$  ganz gut bekannt ist, kann man sie rechnerisch doch nicht bequem berücksichtigen, da bei der Mittelwertbildung recht unhandliche Ausdrücke auftreten. Dagegen läßt sich Gl. (4) durch Hinzunahme eines empirischen quadratischen Gliedes in die Beziehung umgestalten:

$$\bar{T} = T_w + 0,169 (T_D - T_w) + 0,62 \cdot 10^{-4} (T_D - T_w)^2. \quad (4a)$$

Sie ist praktisch brauchbar, wie die ausgezogene Kurve von Abb. 2 zeigt, und liefert bei einer Wandtemperatur von  $285^\circ\text{K}$  für die Temperaturdifferenz

$$\Delta T = T_D - T_w = 127 (\sqrt{\bar{T} - 170} - 10,73). \quad (4b)$$

3. Das Trenngas enthielt nur 2–2,5%  $^{15}\text{N}$ . Deshalb lag das schwere Isotop fast ausschließlich als Mischmolekel  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  vor. Der Trennfaktor von  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$  gegen  $^{14}\text{N}_2$  brauchte also für den Gehalt an  $^{15}\text{N}_2$ -Molekeln

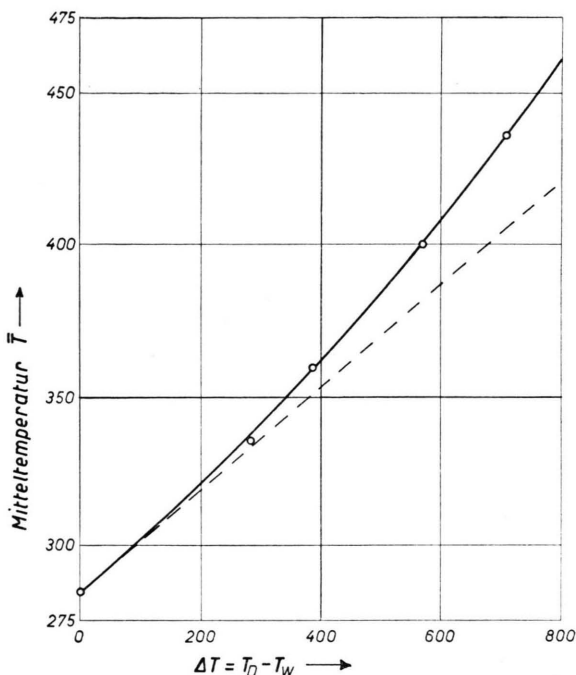


Abb. 2. Verlauf der mittleren Gastemperatur  $\bar{T}$  des Trennröhrs in Abhängigkeit von der Differenz der Draht- und Kühlwassertemperatur ( $T_D - T_w$ ) (ausgezogene Kurve). Bei temperaturunabhängiger Wärmeleitung würde man die gestrichelte Gerade erhalten [s. Gl. (4 a) und (4)].

nicht korrigiert zu werden. Die Analysen wurden mit der verbesserten bandenspektroskopischen Mikromethode<sup>5</sup> ausgeführt, die in diesem Konzentrationsbereich besonders geeignet ist. Stickstoff konnte direkt analysiert werden, während Stickstoffoxyd vorher über die Reaktionsfolge  $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{KNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{N}_2$  in Stickstoff verwandelt wurde. Dieses Verfahren ist weniger umständlich als es scheint, und man schaltete so alle Spuren von elementarem Stickstoff sicher aus, die im Trenngas vielleicht entstanden waren. Durch die Beachtung gewisser Vorsichtsmaßnahmen bei der Analyse ließ sich ein mittlerer Fehler von  $\pm 1\%$ , bezogen auf den jeweiligen Isotopengehalt, einhalten; der Trennfaktor ist dann auf  $\pm 2\%$  festgelegt.

4. Stickstoff wurde aus  $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$  durch Oxydation mit Natriumhypobromitlauge, Beseitigen des  $\text{N}_2\text{O}$  durch Ausfrieren und anschließende Rektifikation gewonnen. Stickstoffoxyd erhielten wir durch Übergießen von  $\text{K}^{15}\text{NO}_3$  und Quecksilber mit 90-proz. Schwefelsäure in einem hochevakuierten Kolben. Dieser blieb unter zeitweiligem Umschwenken einige Tage stehen, worauf das Gas mit flüssigem Sauerstoff getrocknet und durch Sublimation zwischen  $78$  und  $90^\circ\text{K}$  gereinigt wurde. Stickstoffspuren wurden dabei möglichst weggepumpt.

<sup>5</sup> H. HÜRZELER u. H. U. HOSTETTLER, Helv. Chim. Acta 38, 1825 [1955].

Energie $E$ in Watt Draht- temperatur $T_D$ Gemessene Mittel- temperatur $T$	$p$ in mmHg	% <sup>15</sup> N unten	% <sup>15</sup> N oben	Totaler Trenn- faktor $Q$	
$E = 25,5$	338	2,336	2,169	1,079	
	536	2,494	2,037	1,230	
	$T_D = 568^\circ\text{K}$	777	2,639	1,890	1,407
		1031	2,625	1,883	1,405
$T = 335^\circ\text{K}$	1280	2,597	1,931	1,355	
$E = 43$	321	2,225	1,972	1,131	
	576	2,475	1,759	1,417	
	$T_D = 671^\circ\text{K}$	833	2,755	1,669	1,669
		1021	2,659	1,608	1,672
$T = 359^\circ\text{K}$	1121	2,688	1,674	1,622	
	1302	2,577	1,727	1,505	
$E = 76$	201	2,151	1,938	1,112	
	341	2,288	1,835	1,253	
	543	2,445	1,647	1,497	
	715	2,762	1,589	1,759	
	$T_D = 856^\circ\text{K}$	841	2,762	1,429	1,960
		953	2,817	1,387	2,061
		1114	2,890	1,429	2,056
	$T = 400^\circ\text{K}$	1280	2,747	1,441	1,932
1512		2,659	1,577	1,705	
$E = 115$	205	2,132	1,969	1,085	
	242	2,188	1,992	1,101	
	320	2,401	2,033	1,185	
	398	2,481	1,969	1,267	
	502	2,645	1,883	1,416	
	646	2,748	1,586	1,753	
	648	2,950	1,727	1,730	
	$T_D = 995^\circ\text{K}$	649	2,710	1,570	1,747
		809	3,215	1,608	2,033
		811	2,899	1,464	2,009
	$T = 436^\circ\text{K}$	977	2,933	1,312	2,273
		1047	2,941	1,307	2,288
		1228	2,959	1,311	2,296
1453		2,857	1,422	2,039	
$E = 143$ $T_D^* = 1085^\circ\text{K}$ $T^* = 460^\circ\text{K}$	410	2,577	2,070	1,251	

\* Aus Gl. (4a) entnommene Werte.

Tab. 1. Abhängigkeit des Trennfaktors  $Q$  vom Gasdruck  $p$  und der Mitteltemperatur  $T$  für Stickstoff; die Wandtemperatur  $T_W$  betrug  $285^\circ\text{K}$ .

## Ergebnisse

1. *Stickstoff*. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt, wobei außer den analytischen Daten noch die aufgenommene Leistung  $E$ , die Drahttemperatur  $T_D$ , die mittlere Gastemperatur  $T$  und der

Trennfaktor  $Q$  angegeben sind. Letzterer ist definiert durch

$$\left[ \frac{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}_2} \right]_{\text{unten}} / \left[ \frac{^{14}\text{N}^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}_2} \right]_{\text{oben}} = Q. \quad (5)$$

Abb. 3 gibt die Trennfaktoren von Tab. 1 als Funktion des Druckes für die verschiedenen Isothermen wieder. Der durch ein Maximum gehende Verlauf ist für derartige Trennkurven typisch. Die Isothermen für  $400$  und  $436^\circ\text{K}$  schneiden sich bei einem Druck von  $540$  mm und zeigen unterhalb dieses Druckes die erwähnte Umkehrung des Temperatureinflusses. Auch sei auf den einzelnen Meßpunkt (Quadrat) mit der Mitteltemperatur von  $450^\circ\text{K}$  aufmerksam gemacht, der noch tiefer liegt als die Werte für die  $400^\circ$ - und  $436^\circ$ -Isothermen. Durch ihn ist eine gestrichelte Kurve gezogen, auf die später zurückzukommen sein wird. Auf eine ganze Meßserie bei dieser Temperatur mußte verzichtet werden, da die dazugehörige Drahttemperatur von  $1085^\circ\text{K}$  wegen der beginnenden Verdampfung des Platins nicht ohne Schädigung des Trennrohrs längere Zeit aufrechterhalten werden durfte.

2. Wir verweisen nun auf die in Tab. 2 und Abb. 4 mitgeteilten Ergebnisse beim *Stickoxyd*. Es wurde angenommen, daß bei gleicher Energiezufuhr die mittlere Temperatur im Stickoxyd dieselbe war wie im Stickstoff. Dies ist zulässig, weil die Wärmeleitahlen des Stickoxyds von denen des Stickstoffs nur

$E$ in Watt	$p$ in mmHg	% <sup>15</sup> N unten	% <sup>15</sup> N oben	Totaler Trenn- faktor $Q$
$E = 26$	322	2,141	2,020	1,061
	531	2,245	1,934	1,164
$T_D \approx 568^\circ\text{K}$	739	2,392	1,866	1,289
	989	2,469	1,848	1,345
$T \approx 335^\circ\text{K}$	1198	2,494	1,890	1,328
$E = 44$	312	2,146	1,992	1,079
	534	2,398	1,887	1,277
	$T_D \approx 671^\circ\text{K}$	830	2,544	1,745
942–847*		2,584	1,754	1,486
$T \approx 359^\circ\text{K}$	1224–1135*	2,577	1,776	1,463

\* Partielle Zersetzung während des Versuchs, siehe Text.

Tab. 2. Abhängigkeit des Trennfaktors  $Q$  vom Gasdruck  $p$  und der Mitteltemperatur  $T$  für Stickstoffoxyd; die Wandtemperatur  $T_W$  betrug  $285^\circ\text{K}$ .

wenig abweichen und weil wir uns auf die beiden tiefsten Isothermen beschränkten, bei denen nach Abb. 2 der Einfluß der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung nur gering ist. Die thermodynamische

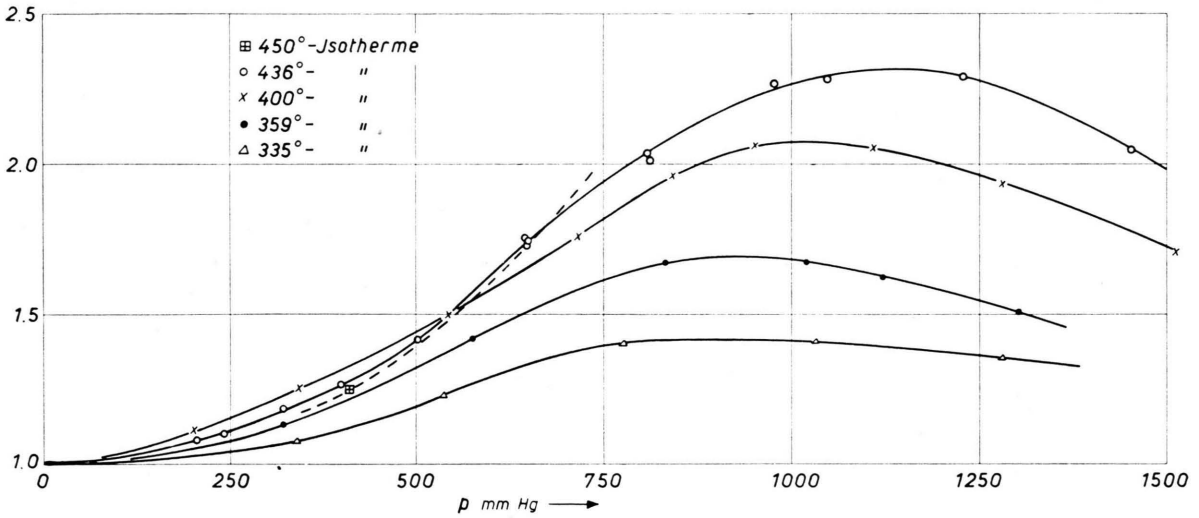


Abb. 3. Verlauf der Trennfaktoren  $Q$  für  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck.

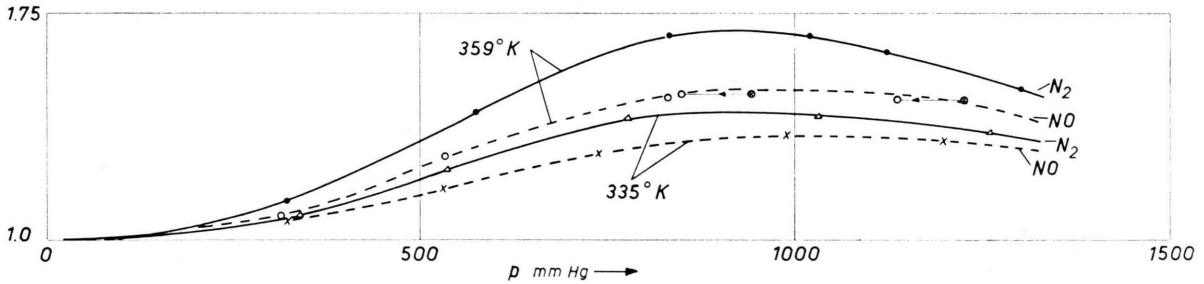
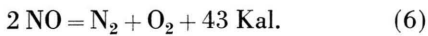
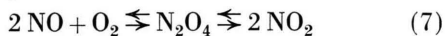


Abb. 4. Gestrichelt sind die Trennkurven von  $^{15}\text{N}/^{14}\text{NO}$  in Abhängigkeit vom Druck. Die ausgezogenen Kurven der entsprechenden Isothermen für  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  von Abb. 3 sind zum Vergleich eingezeichnet.

Instabilität dieses Gases macht sich bereits bei einer Drahttemperatur von  $670^\circ\text{K}$  durch den bei höheren Drucken einsetzenden Zerfall



mit den Folgereaktionen



bemerkbar. Er wurde an der allmählichen Druckabnahme und der langsam eintretenden Braunfärbung der Gasfüllung am unteren Trennrohrende erkannt. Da sich dieser Prozeß erst in der Nähe des Maximums der Trennkurve abspielte, wo diese sehr flach verläuft und über das Gleichgewicht (7) die Isotopenverteilung zwischen  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  und  $\text{NO}_2$  eingestellt wird, ist eine wesentliche Verfälschung der Trennkurve mit dem Vorgang nicht verbunden. Eine Ausdehnung der Messungen nach höheren Tempera-

turen schien indessen von fragwürdigem Wert und wurde unterlassen.

3. Es war auch so bereits erkennbar, daß bei gleichem Energieverbrauch im Stickoxyd die  $^{15}\text{N}$ -Anreicherung am Maximum bei  $335^\circ\text{K}$  nur 78%, bei  $359^\circ\text{K}$  nur 82% von der beim Stickstoff erzielten beträgt. Der Unterschied in der prozentualen Anreicherung für die beiden Temperaturen ist wohl reell. Er dürfte von der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  herrühren, die in diesem Temperaturbereich für  $\text{NO}$  größer als für  $\text{N}_2$  sein muß. Dies geht aus der größeren Tiefe der Potentialmulde für Stickoxyd hervor. Es beträgt nämlich  $\epsilon/k$  bei  $\text{NO}$   $119^\circ$  gegen  $91,5^\circ$  bei  $\text{N}_2$ , wie aus der Zähigkeit dieser Gase folgt. Bei Temperaturen, die ein Mehrfaches der kritischen Temperatur erreichen, kann die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  näherungsweise durch den Ansatz

$$\alpha = \alpha_{\infty} \left( 1 - \frac{A' \varepsilon}{k T} \right) \quad (8)$$

beschrieben werden. Bei demselben Absolutwert von  $T$  kommt also  $N_2$  seinem  $\alpha_{\infty}$ -Wert stets näher als NO. Dieser Nachteil beim Stickoxyd kann durch Steigerung der Drahttemperatur wegen des beginnenden Zerfalls nicht ausgeglichen werden. Da der Energieverbrauch nach der Trennrrohrtheorie  $1/\alpha^2$  proportional ist, würde man beim Stickoxyd etwa den 1,5-fachen Energieaufwand gegenüber Stickstoff für die gleiche Trennleistung aufzubringen haben.

Der Absolutwert von  $\alpha$  liegt für das System  $^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}$  bei  $0,004 \pm 10\%$  für  $350^\circ\text{K}$ , wenn man als Bezugswert den Thermodiffusionsfaktor 0,0051 für Stickstoff<sup>6</sup> benutzt und berücksichtigt, daß der  $\alpha$ -Wert beim NO rund 80% des Stickstoffwerts beträgt. Früher war aus der Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit gefolgert worden<sup>7</sup>,  $\alpha(\text{NO})$  sei bei  $450^\circ\text{K}$  zwölfmal kleiner als  $\alpha(\text{N}_2)$ . Dieser Schluß ist sicher nicht zutreffend, liefert doch die Abschätzung von Thermodiffusionsfaktoren aus der Zähigkeit auch in anderen Fällen viel zu kleine Werte.

Stickoxyd bietet im Trennrrohr offensichtlich keinen Vorteil für die Isotopenanreicherung. Jedoch eignet sich dieses Gas ausgezeichnet für den gedachten Zweck bei einer anderen Trennoperation, worüber später berichtet werden wird.

### Die Umkehr der Trennwirkung durch Erhöhung der Drahttemperatur

1. Wir gehen nun auf die eigentümliche Verminderung des Trenneffekts durch eine Temperaturerhöhung des Heizdrahtes ein. *Qualitativ* ist sie an folgende Umstände geknüpft: Mit steigender Temperatur wächst an sich der Temperaturgradient und damit der absolute Betrag der Entmischung durch Thermodiffusion stets an, gleichzeitig nehmen aber die mittlere Zähigkeit zu und die mittlere Gasdichte ab. Infolgedessen wird in bestimmten Druckbereichen der konvektive Gasumlauf trotz des erhöhten Temperaturgradienten verlangsamt und die Rückdiffusion längs des Trennrohrs gesteigert. Im Endeffekt ergibt sich dann für eine höhere Drahttemperatur doch ein kleinerer Trennfaktor.

2. *Quantitativ* läßt sich der Vorgang an Hand der Trennrrohrtheorie folgendermaßen behandeln, wobei

wir die bei JENSEN gegebenen Bezeichnungen benutzen<sup>8</sup>. Der Trennfaktor  $Q$  ist mit der Länge  $Z$  des Trennrohrs durch die Beziehung

$$\ln Q = Z/l_0 \quad (9)$$

verbunden, wobei  $l_0$  die charakteristische Trennlänge darstellt, welche gerade die  $e$ -fache Entmischung bewirkt. Für sie gilt im Drahttrennrrohr:

$$l_0 = \ln \frac{R}{r_D} \frac{\ln \frac{R}{r_D} - 1,88}{\ln \frac{R}{r_D} - 2} \frac{0,373}{\alpha} \frac{R \bar{T}}{\Delta T} \left\{ \left( \frac{R}{R_0} \right)^3 + 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 \right\} \quad (10)$$

mit

$$R_0 = 5,57 \sqrt[3]{\ln \frac{R}{r_D} \frac{\ln \frac{R}{r_D} - 1}{\ln \frac{R}{r_D} - 1,88} \frac{\eta D \bar{T}}{g \varrho \Delta T}} \quad (11)$$

Hier bedeuten neben schon bekannten Größen:  $\Delta T = (T_D - T_w)$  die Temperaturdifferenz zwischen Draht und Rohrwand [Gl. (4b)],  $R_0$  den charakteristischen Rohrradius,  $g$  die Erdbeschleunigung,  $\eta$  die mittlere Zähigkeit,  $D$  die mittlere Diffusionskonstante,  $\varrho$  die mittlere Gasdichte.

3. Die Zusammenhänge werden übersichtlicher, wenn der Thermodiffusionsfaktor als unabhängig von der Temperatur angesehen werden darf. Beim Stickstoff liegen in dieser Hinsicht wegen seiner niedrigen kritischen Temperatur die Verhältnisse günstig, ein Umstand, der für uns bei der Wahl dieses Gases für die Versuche mitbestimmend war. Eine Prüfung, in welchem Umfang  $\alpha$  als temperaturunabhängig angesehen werden darf, ist nach einer früher mitgeteilten Überlegung leicht möglich<sup>9</sup>. Danach nimmt die geschweifte Klammer von Gl. (10) für jedes Trennrrohr am Maximum der Trennkurve einen festen Wert an und die Proportionalität

$$\frac{\log Q_{\max} \bar{T}}{\Delta T} \sim \alpha \quad (12)$$

wird unabhängig von der Zähigkeit und der Diffusionskonstanten. Die betreffenden Werte sind für die 4 gemessenen Isothermen in Tab. 3 zusammengestellt. Man sieht, daß für die beiden höchsten Isothermen, die für uns am wichtigsten sind, weil

<sup>6</sup> K. MANN, Phys. Rev. **73**, 412 [1948].

<sup>7</sup> HARRISON BROWN, Phys. Rev. **57**, 242 [1940].

<sup>8</sup> H. JENSEN, Angew. Chem. **54**, 405 [1941].

<sup>9</sup> K. CLUSIUS u. M. HUBER, Z. Naturforschg. **10 a**, 558 [1955].

sie sich schneiden,  $\alpha$  tatsächlich praktisch temperaturunabhängig ist. Eine Aussage über den Absolutwert ist allerdings nicht möglich, da der Anteil der parasitären Vermischung durch nichtlaminare Vorgänge im Trennrohr und der Einfluß mangelnder Zentrierung des Drahtes nicht ohne weiteres angebar ist.

$\bar{T} \text{ } ^\circ\text{K}$	$\Delta T \text{ } ^\circ\text{K}$	$Q_{\text{max}}$	$p_{\text{max}}$ (mm Hg)	$\frac{\log Q_{\text{max}} \bar{T}}{\Delta T}$
436	710	2,31	1120	0,224
400	571	2,07	1020	0,222
359	386	1,69	940	0,212
335	283	1,41	880	0,175

Tab. 3. Meßwerte für die Trennisothermen von Stickstoff am Maximum.

4. Für die beiden Isothermen mit konstantem  $\alpha$  prüfen wir jetzt die Anwendbarkeit der Gl. (10) am Schnittpunkt. Man sieht aus Gl. (11), daß  $R_0^3 \sim \varrho^{-2} \sim p^{-2}$  ist, wenn die Druckabhängigkeit der Diffusionskonstanten berücksichtigt wird, wodurch der Zusammenhang der geschweiften Klammer mit dem Druck gegeben ist. Als Bezugsdruck wählt man vorteilhaft den Druck  $p_{\text{max}}$  am Maximum der Trennkurve. An dieser Stelle hat die charakteristische Trennlänge  $l_0$  offenbar ein Minimum. Die beiden Summanden der Klammer in Gl. (10) sind

dann gleich groß und jeder erreicht gerade den Wert  $\sqrt{2}$ . Die Druckabhängigkeit von  $l_0$  veranschaulicht man sich zweckmäßig, indem man den Quotienten  $(R/R_0)^3/\{\dots\}$  als Funktion von  $p/p_{\text{max}}$  aufträgt. Dies ist auf Abb. 5 durch die gestrichelte Kurve geschehen. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf von  $R/R_0$  als Funktion von  $p/p_{\text{max}}$  wieder.

Am Schnittpunkt zweier Isothermen  $\bar{T}_1$  und  $\bar{T}_2$  wird nun  $l_{01} = l_{02}$ , was wir durch Berechnung des dimensionslosen Ausdrucks

$$\frac{\bar{T}}{\Delta T} \left\{ \left( \frac{R}{R_0} \right)^3 + 2 \left( \frac{R_0}{R} \right)^3 \right\} \quad (10 \text{ a})$$

aus Gl. (10) prüfen. Wir entnehmen für die beiden höchsten Isothermen aus Abb. 3 folgende Werte für den Schnittpunkt bei  $p_s = 540$  mm Hg:

$$\begin{aligned} \bar{T}_1 &= 436^\circ, & \bar{T}_2 &= 400^\circ, \\ \Delta T_1 &= 710^\circ, & \Delta T_2 &= 571^\circ; \\ p_s/p_{\text{max}1} &= 0,482, & p_s/p_{\text{max}2} &= 0,528, \\ R/R_{01} &= 0,690, & R/R_{02} &= 0,727. \end{aligned}$$

Mit ihnen erhält der Ausdruck (10 a) den numerischen Wert 3,94 für  $\bar{T}_1$  und 3,91 für  $\bar{T}_2$ . Die gute Übereinstimmung zeugt für die Brauchbarkeit der Trennrohrtheorie in der Gegend des Schnittpunkts.

5. Der erste Summand der Klammer in Gl. (10) rührt von der Vermischung durch den konvektiven Transport, der zweite von der Diffusion längs des

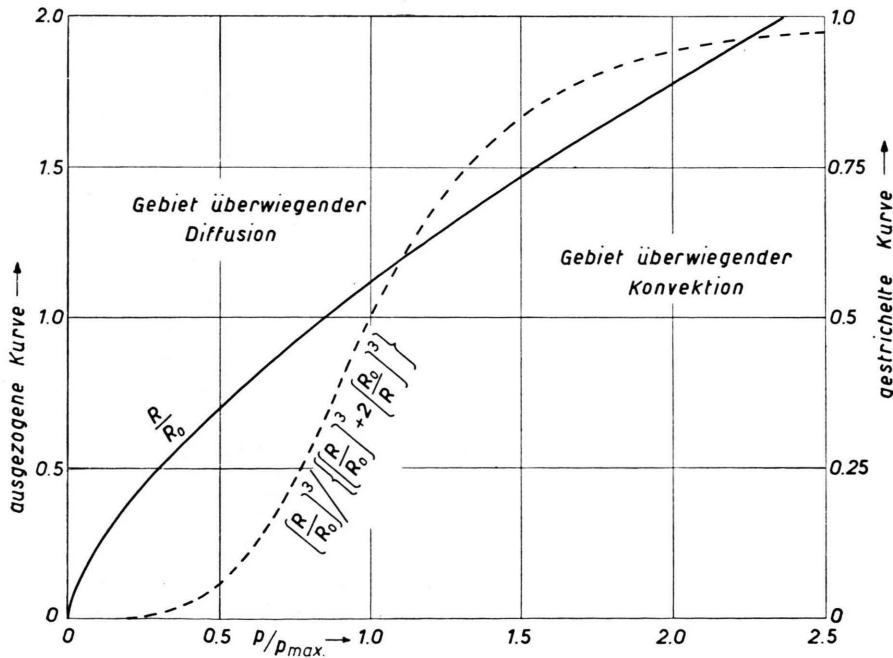


Abb. 5. Verlauf der Funktion  $R/R_0$  (ausgezogen) und  $(R/R_0)^3/\{\dots\}$  (gestrichelt) in Abhängigkeit von  $p/p_{\text{max}}$ .

Trennröhrs her. Der erste Summand tritt im Gebiet hohen, der zweite im Gebiet niedrigen Drucks hervor, wie auf Abb. 5 angegeben ist. Bei Drucken von  $p > 2 p_{\max}$  wird die charakteristische Länge fast ausschließlich von der Konvektion beherrscht, während bei  $p < 0,5 p_{\max}$  die Diffusion die ausschlaggebende Rolle spielt. Etwa im Bereich  $p \approx p_{\max}/2$  können Schnittpunkte der Isothermen auftreten, wie unser eben berechnetes Beispiel zeigt. Die Konvektion tritt in diesem Druckbereich schon stark zurück. Sie darf allerdings nicht einfach vernachlässigt werden, weil man sonst zu unzutreffenden Folgerungen gelangt.

Für den Zusammenhang zwischen  $l_0$ ,  $p$ ,  $T$  und  $\Delta T$  lassen sich allgemeine Ausdrücke entwickeln, die aber wenig durchsichtig und für eine Diskussion ungeeignet sind. Wir verzichten daher auf eine solche Darstellung und beschränken uns auf die Erörterung des speziell untersuchten und auf Abb. 3 dargestellten Beispiels. Man erhält einen für diesen Zweck praktisch brauchbaren Ausdruck, wenn man in Gl. (11) die folgenden Näherungen einführt:

$$D = 1,35 \eta/\rho \text{ (cm}^2\text{/sec)}, \quad (13)$$

$$\eta = 3,28 \cdot 10^{-6} \bar{T}^{0.7} \text{ g/cm sec}, \quad (14)$$

$$\rho = 0,341 p/\bar{T} \text{ (g/cm}^3\text{) (Druck in Atm.)}. \quad (15)$$

Dann wird

$$R_0^3 = \frac{1,185 \cdot 10^{-10} \bar{T}^{4.4}}{p^2 \Delta T} \quad (16)$$

und Gl. (10) nimmt durch Zusammenfassen der vor der Klammer stehenden Konstanten die Gestalt an:

$$l_0 p^2 = \frac{C}{\alpha} \left\{ \frac{4,93 \cdot 10^8 p^4}{\bar{T}^{3.4}} + \frac{4,05 \cdot 10^{-9} \bar{T}^{5.4}}{\Delta T^2} \right\}. \quad (17)$$

Diese Beziehung liefert den Schlüssel zum Verständnis für das Auftreten von Schnittpunkten. In dem Bereich  $p \approx p_{\max}/2$  ist der zweite Summand etwa zehnmal größer als der erste und daher ausschlaggebend. Für ihn gibt es im allgemeinen zwei Wertepaare  $\bar{T}$ ,  $\Delta T$ , die numerisch gleiche Lösungen liefern, da bestimmte Werte des Quotienten  $T^{5.4}/\Delta T^2$  sowohl bei kleinen  $\Delta T$ - und  $T$ -Werten als auch bei hohen resultieren. Der Quotient hat bei der Wandtemperatur  $T_w = \bar{T}$  einen unendlich hohen Wert, nimmt dann mit steigender Temperatur dauernd ab, durchläuft ein Minimum und steigt danach wieder monoton an. Die Temperatur des Minimalwerts läßt sich unter Heranziehung von Gl. (4 b) aus der Bedingung

$$d \left( \frac{\bar{T}^{5.4}}{(\bar{V}\bar{T} - 170 - 10,73)^2} \right) / d\bar{T} = 0 \quad (18)$$

zu  $\bar{T}_{\min} = 416^\circ \text{K}$  angeben. Der Quotient  $T^{5.4}/\Delta T^2$  erreicht dabei den Wert  $3,44 \cdot 10^8$ . Die physikalische Bedeutung dieser Minimaltemperatur liegt darin, daß alle tiefer gelegenen Isothermen sich untereinander niemals schneiden, da für einen solchen Schnittpunkt der Druck  $p$  in (17) imaginär wird. Unsere Beobachtungen sind damit in bester Übereinstimmung, denn die Isothermen von  $335$ ,  $359$  und  $400^\circ \text{K}$  schneiden sich tatsächlich nicht untereinander.

Einen Schnitt beobachten wir zum ersten Mal zwischen der Isotherme für  $436^\circ \text{K}$  und der für  $400^\circ \text{K}$  bei  $p_s = 540 \text{ mm Hg}$ . Da am Schnittpunkt die charakteristischen Trennlängen  $l_0$  bzw. die Drucke  $p_s$  für zwei Isothermen identisch werden, läßt sich der zugehörige Druck aus Gl. (17) berechnen. Wir erhalten dafür  $p_s(\text{ber.}) = 530 \text{ mm Hg}$ , fast übereinstimmend mit der Beobachtung ( $p_s = 540 \text{ mm Hg}$ ). Dies ist bemerkenswert, denn außer der Zufügung des quadratischen Korrekturgliedes in Gl. (4 a) wurde die Theorie in keiner Weise den Beobachtungen angepaßt. Zudem ist es für die Rechnung erschwerend, daß der Schnitt der Isothermen fast schleifend erfolgt.

Wir haben noch in entsprechender Weise die Schnittpunkte der  $450^\circ$ -Isothermen aus Gl. (17) berechnet und gefunden, daß sie für die  $400^\circ$ -Isotherme etwa bei  $576 \text{ mm Hg}$ , die  $436^\circ$ -Isotherme etwa bei  $657 \text{ mm Hg}$  liegen. Auf Grund dieser Werte wurde ein Stück der  $450^\circ$ -Isotherme gestrichelt in Abb. 3 eingetragen, um ihren Verlauf zu zeigen.

6. Weiter sei bemerkt, daß bei hohen Drucken niemals ein Schneiden der Isothermen stattfindet. In diesem Gebiet überwiegender Konvektion ist nämlich  $l_0$  nur noch von  $p$  und  $\bar{T}$ , aber nicht mehr von  $\Delta T$  abhängig. Man sieht dies aus Gl. (17), wenn man sich auf das erste Glied der Klammer beschränkt, was für  $p > 2 p_{\max}$  statthaft ist. Dann wird  $l_0 \sim p^2/\bar{T}^{3.4}$ , so daß bei vorgegebenem Druck zu jeder Temperatur nur ein Wert von  $l_0$  gehört. Tatsächlich ist oberhalb von  $p_{\max}$  niemals ein Kreuzen zweier Isothermen beobachtet worden, wie z. B. auch aus Abb. 3 hervorgeht.

7. Damit sind die wesentlichen Voraussetzungen für das Auftreten der Schnittpunkte klargestellt. Danach existiert eine Minimaltemperatur  $\bar{T}_{\min}$  für das Trenngas, die durch die Bedingung (18) festgelegt ist. Unterhalb von  $\bar{T}_{\min}$  gelegene Isothermen schneiden sich untereinander niemals. Isothermen oberhalb von  $\bar{T}_{\min}$  schneiden sich sowohl untereinander



als auch mit unterhalb von  $\bar{T}_{\min}$  gelegenen Isothermen. Schnittpunkte treten auf, solange sich reelle Drucke ergeben. Dies trifft zu, wenn für zwei Isothermen mit  $\bar{T}_1 > \bar{T}_2$  die Ungleichheit

$$\bar{T}_1^{5,4}/\Delta T_1^2 > \bar{T}_2^{5,4}/\Delta T_2^2$$

besteht. Die physikalischen Voraussetzungen dafür sind in den Druckbereichen erfüllt, in denen der Massentransport durch Diffusion den Transport durch Konvektion überwiegt. Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen ist dies bei Drucken

der Fall, die für die höhere Isotherme in der Größenordnung von  $p \approx p_{\max}/2$  liegen.

Das unterhalb der Schnittpunkte auftretende Paradoxon, daß sich ein schlechterer Trennfaktor bei erhöhter Energiezufuhr einstellt, ist für den Trennrohrbetrieb ohne Belang; denn man arbeitet praktisch stets in der Nähe von  $p_{\max}$  in einem Druckgebiet, in dem der schädliche Effekt fehlt.

Der eine von uns, P. FRANZOSINI, dankt für ein Stipendium des Collegio Ghislieri in Pavia, durch das ihm 1955 der Aufenthalt in Zürich ermöglicht wurde.

## Messungen des Kerr-Effekts im Impulsbetrieb an einigen Ketonen

Von G. KLAGES und R. KÜSTER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Mainz  
(Z. Naturforschg. 12 a, 629—632 [1957]; eingegangen am 5. Juli 1957)

An Flüssigkeiten mit schlechten Isolationseigenschaften kann die KERR-Konstante nur im Impulsbetrieb gemessen werden, wozu eine Anordnung kurz beschrieben ist. Die Meßergebnisse an einigen Ketonen werden unter Zugrundelegung eines Modells diskutiert, bei dem das Molekül als Ellipsoid aus isotrop polarisierbarer Substanz betrachtet wird. Aceton und Cyclohexanon entsprechen hinsichtlich ihrer optischen Anisotropie gut den Folgerungen dieses Modells, während sich für Diäthylketon im flüssigen Zustand eine gegenüber dem Gas vergrößerte Anisotropie ergibt, was mit Gestaltänderungen des flexiblen Moleküls in Verbindung gebracht werden könnte.

In reinen Dipolfüssigkeiten wurden ursprünglich die Messungen des elektro-optischen KERR-Effekts unter Zugrundelegung des LORENTZ-Feldes ausgewertet, wobei sich für das Molekül im Vergleich zu den Messungen an Gasen viel zu kleine optische Anisotropien ergeben. Der ONSAGERSche Feldansatz liefert zwar schon vergleichbare Resultate<sup>1</sup>, Übereinstimmung ist aber nur mit detaillierten Modellvorstellungen zu erreichen. Am einfachsten ist dazu das Molekül als homogenes, isotrop polarisierbares Materiestück von ellipsoidförmiger Gestalt anzusehen, so daß nur ein einziger zusätzlicher Parameter  $\epsilon_M$  — die DK der „Molekülmaterie“ — eingeführt werden muß<sup>2, 3</sup>.

Bei dem Versuch, die Brauchbarkeit dieses Modells abzugrenzen, zeigte sich, daß für aliphatische Moleküle der reinen Kohlenwasserstoffe im Mittel  $\epsilon_M = 4,5$  die Meßwerte deuten kann, d. h., daß man bei Flüssigkeit und Gas dieselbe molekulare Anisotropie erhält. Dehnt man die Untersuchungen auf die entsprechenden Ketone aus, so bildet deren relativ hohe Leitfähigkeit eine erhebliche Schwierigkeit,

die KERR-Konstante der reinen Flüssigkeit mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, da die Substanz sich in starken elektrischen Feldern sofort erhitzt. Es ist daher notwendig, zum Impulsbetrieb<sup>4</sup> überzugehen, wobei die Wärmeentwicklung im Verhältnis von Länge zu Intervall der Hochspannungsimpulse herabgesetzt wird.

### I. Meßanordnung

Der Impulsgenerator arbeitet nach dem Kabelentladungsprinzip: Das Laufzeitkabel (Hackethal HH 2000) wird über Widerstand und Drossel aufgeladen und entlädt sich, wenn ein davorgeschaltetes Wasserstoff-Thyratron (PL 435) gezündet wird, über einen Belastungswiderstand R, der an den Wellenwiderstand des Kabels von 2 k $\Omega$  angepaßt ist. Dadurch entsteht an R und den Platten der ihm parallel liegenden KERR-Zelle ein Hochspannungsimpuls der halben Aufladepannung. Seine Länge ist gleich der doppelten Laufzeit des Kabels und betrug 5  $\mu$ sec, die Impulshöhe 4 kV. Die Folgefrequenz kann an einem Sperrschwinger geregelt werden, der über eine Kondensatorentladungs-

<sup>1</sup> L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936]. — G. KLAGES, Z. Naturforschg. **7 a**, 669 [1952].

<sup>2</sup> G. KLAGES, Z. Naturforschg. **9 a**, 602 [1954].

<sup>3</sup> A. STEPPUHN, Z. Naturforschg. **11 a**, 912 [1956].

<sup>4</sup> M. J. PAUTHENIER, J. Phys. Radium **2**, 183, 384 [1921]; **5**, 312 [1924]; **6**, 1 [1925]. — W. KAYE u. R. DEVANEY, J. Appl. Phys. **18**, 912 [1947]. — D. W. GOODWIN, Proc. Phys. Soc., Lond. (B) **69**, 61 [1956].