

Isotopentrennung durch Diffusion in der Gasphase

W. KUHN †, H. SAUTER und P. LÄUGER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

(Z. Naturforschg. **20 a**, 141—147 [1965]; eingegangen am 19. September 1964)

Die Trennung eines binären Isotopengemisches durch Diffusion in einem ruhenden Trägergas wird experimentell und theoretisch untersucht. Für den Fall, daß das eine Isotop sehr viel seltener ist als das andere, wird eine explizite Formel für den Trennfaktor angegeben. Der bei diesem Verfahren maximal mögliche Trennfaktor beträgt $\alpha = D_{10}/D_{20}$, wo D_{i0} der binäre Diffusionskoeffizient des Isotops i im Trägergas ist. Es zeigt sich, daß die erreichbare Trennung um so besser ist, je kleiner D_{10}/D_{12} ist.

Die experimentelle Nachprüfung der Theorie geschieht an Hand der Trennung von H_2^{16}O und H_2^{18}O bei der Diffusion in Freon 12 (CCl_2F_2). Die Theorie hat bei gewissen Versuchsbedingungen annähernd quantitativ bestätigt werden können.

Wird die Diffusion von Gasen zur Isotopentrennung benutzt, so kann als Diffusionsmedium eine poröse Membran dienen, deren Porendimensionen von der Größe der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle sind; dies ist bei dem in den USA während des zweiten Weltkrieges in großem Maßstab verwirklichten Prozeß der Fall. Lange vorher hat HERTZ¹ ein Verfahren angegeben, bei welchem die Trennung durch ein Hilfsgas erfolgt, das dem zu trennenden Gemisch entgegenströmt. Dieses Prinzip ist später mehrere Male angewendet worden². Dagegen ist der umgekehrte Prozeß, bei dem ein ruhendes Hilfsgas verwendet wird, bis jetzt erst in einem Fall untersucht worden³, der anscheinend nicht weiter verfolgt und zu dem auch keine Theorie angegeben worden ist. Daher haben wir die Trennung einer binären Isotopenmischung durch Diffusion in einem inerten Trägergas theoretisch und experimentell untersucht. Wir verfolgten die Trennung von natürlichem Wasser hinsichtlich ^{16}O – ^{18}O . Als Trägergas diente Freon 12 (CCl_2F_2).

Die verwendete Versuchsanordnung ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Die zu trennende Mischung, bestehend aus den Isotopen 1 und 2 (hier H_2^{16}O und H_2^{18}O), zirkuliert als Flüssigkeit mit den Teilchendichten $n_1^*(0)$ und $n_2^*(0)$ (Anzahl Teilchen pro cm^3) oberhalb $z=0$; $n_1^*(0)$ und $n_2^*(0)$ sind zeitlich konstant vorgegeben. Die Flüssigkeit hat die Temperatur $T(0)$ und grenzt bei $z=0$ an die Gasphase. Diese enthält als dritte Komponente neben 1

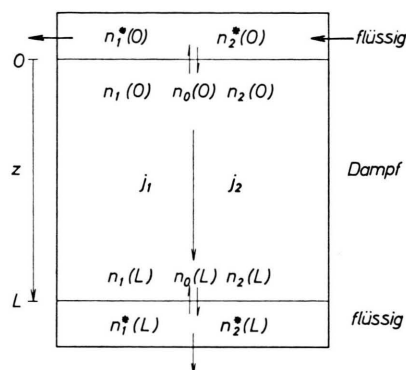


Abb. 1. Schematische Darstellung des Diffusionsprozesses.

und 2 ein inertes, in der Flüssigkeit praktisch unlösliches Trägergas (Index 0, hier Freon 12). An der Fläche $z=L$ wird die Temperatur $T(L) < T(0)$ aufrechterhalten. Daher verdampft an der Stelle $z=0$ ständig Flüssigkeit und kondensiert bei $z=L$, wo das Kondensat laufend aus der Diffusionszelle entfernt wird. Da der Transport von 1 und 2 in der Gasphase im wesentlichen durch Diffusion erfolgt, ist zu erwarten, daß die rascher diffundierende Komponente (in unserem Fall H_2^{16}O) bei $z=L$ angereichert wird.

Der Druck ist überall in der Gasphase gleich groß. Wenn wir die Gültigkeit des idealen Gasgesetzes voraussetzen, ist die Gesamteilchendichte n unabhängig von z :

$$n_0(z) + n_1(z) + n_2(z) = n \quad \text{mit} \quad dn/dz = 0. \quad (1)$$

¹ G. HERTZ, Z. Phys. **19**, 35 [1923].

² Siehe z. B.: H. KORSCHING, Z. Naturforschg. **6 a**, 213 [1951]. — D. HEYMANN u. J. KISTEMAKER, Proc. Int. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam 1957, p. 545. — W. J. DE WET u. J. Los, Z. Naturforschg. **19 a**, 740, 747 [1964].

³ C. W. WILLIAMSON, U.S. Atomic Energy Commission SO-3252, 1953.



Dagegen hängen die Teilchendichten n_i der einzelnen Komponenten in der Gasphase von z ab.

Solange der Stofftransport nicht zu groß wird, sind Dampf und Flüssigkeit an den Stellen $z=0$ und $z=L$ praktisch im Gleichgewicht. Liegen die Temperaturen $T(0)$ und $T(L)$ genügend nahe beieinander, so können wir die Temperaturabhängigkeit des Destillationstrennfaktors α' vernachlässigen, so daß die Beziehung gilt

$$\alpha' = \frac{n_1(0)}{n_2(0)} \frac{n_2^*(0)}{n_1^*(0)} = \frac{n_1(L)}{n_2(L)} \frac{n_2^*(L)}{n_1^*(L)}. \quad (2)$$

Als Diffusionstrennfaktor α definieren wir die beiden wegen (2) gleichbedeutenden Ausdrücke

$$\alpha = \frac{n_1(L)}{n_2(L)} \frac{n_2(0)}{n_1(0)} = \frac{n_1^*(L)}{n_2^*(L)} \frac{n_2^*(0)}{n_1^*(0)}. \quad (3)$$

(3) bedeutet, daß man denselben Trennfaktor mißt, unabhängig davon, ob man nun die zu vergleichenden Proben beide aus der Dampfphase oder beide aus der Flüssigkeit entnimmt.

Es sei j_i ($i=0, 1, 2$) der Fluß der Komponente i in der z -Richtung relativ zu einem apparate-festen Bezugssystem (ausgedrückt in Teilchen pro cm^2 und sec). Wir betrachten im folgenden den stationären Zustand, in dem alle j_i örtlich und zeitlich konstant sind. An der Stelle $z=L$ werden pro cm^2 und sec j_1 Teilchen der Komponente 1 und j_2 Teilchen der Komponente 2 kondensiert und als Flüssigkeit der Zusammensetzung $n_1^*(L)$, $n_2^*(L)$ aus der Apparatur entnommen. Somit gilt im stationären Zustand die Beziehung

$$j_1/j_2 = n_1^*(L)/n_2^*(L). \quad (4)$$

Da das Trägergas in der Flüssigkeit praktisch unlöslich ist, gilt $j_0=0$. Zusammen mit (2) und (4) erhalten wir daraus für den Diffusionstrennfaktor

$$\alpha = \alpha' \frac{j_1}{j_2} \frac{n_2(0)}{n_1(0)} = \frac{j_1}{j_2} \frac{n_2^*(0)}{n_1^*(0)}. \quad (5)$$

Die Berechnung von α ist daher gleichbedeutend mit der Bestimmung des Verhältnisses der Diffusionsströme j_1/j_2 in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen; α' und $n_2(0)/n_1(0)$ oder $n_2^*(0)/n_1^*(0)$ sind vorgegeben.

Isotherme Diffusion in einer ternären Gasmischung

Wir setzen voraus, daß der Temperaturgradient längs der Diffusionsstrecke klein ist und behandeln die Versuchsanordnung in erster Näherung wie ein isothermes System. Wir betrachten also einen eindimensionalen isothermen Diffusionsprozeß, der in einem ternären Gasgemisch bei konstantem Gesamtdruck abläuft. Die Theorie der Transportvorgänge in verdünnten Gasen⁴ liefert für diesen Fall folgenden System von Differentialgleichungen:

$$\frac{dn_1}{dz} = \frac{n_0 n_1}{n D_{10}} \left(\frac{j_0}{n_0} - \frac{j_1}{n_1} \right) + \frac{n_1 n_2}{n D_{12}} \left(\frac{j_2}{n_2} - \frac{j_1}{n_1} \right), \quad (6a)$$

$$\frac{dn_2}{dz} = \frac{n_0 n_2}{n D_{20}} \left(\frac{j_0}{n_0} - \frac{j_2}{n_2} \right) + \frac{n_1 n_2}{n D_{12}} \left(\frac{j_1}{n_1} - \frac{j_2}{n_2} \right). \quad (6b)$$

Eine dritte Gleichung für n_0 ist von den beiden ersten wegen $dn/dz=0$ linear abhängig. Entsprechende Transportgleichungen sind auch von WALDMANN⁵ angegeben worden. Die in (6a) und (6b) vorkommenden Größen D_{ik} sind die binären Diffusionskoeffizienten. Sie hängen in der hier benützten ersten Näherung in verdünnten Gasen nicht explizit von den einzelnen Teilchendichten n_i ab, sondern nur von ihrer Summe n ⁶.

Für die Berechnung des Diffusionstrennfaktors brauchen wir die Teilchendichten n_i als Funktionen von z , welche sich als Lösung der Transportgleichungen (6) ergeben. Man erhält allgemein für $j_0=0$

$$n_0(z) = -c_2(j_1 t_1 + j_2 t_2) \exp[Az/n], \quad (7)$$

$$n_1(z) = c_1 \exp[Bz/n] + c_2 j_1 t_1 \cdot \exp[Az/n] + j_1 n / (j_1 + j_2), \quad (8a)$$

$$n_2(z) = -c_1 \exp[Bz/n] + c_2 j_2 t_2 \cdot \exp[Az/n] + j_2 n / (j_1 + j_2). \quad (8b)$$

c_1 und c_2 sind die Integrationskonstanten; zur Abkürzung wurde gesetzt:

$$A = \frac{j_1}{D_{10}} + \frac{j_2}{D_{20}}, \quad B = \frac{j_1 + j_2}{D_{12}}, \quad (9a)$$

$$t_1 = \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{10}}, \quad t_2 = \frac{1}{D_{12}} - \frac{1}{D_{20}}. \quad (9b)$$

Aus Gl. (7) folgt:

$$n_0(L)/n_0(0) = \exp[AL/n]. \quad (10)$$

dagegen j_i für Teilchenströme bezogen auf ein apparatefestes Koordinatensystem.

⁵ L. WALDMANN, Handbuch der Physik XII, p. 295 ff.

⁴ J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons Inc., New York 1954, p. 517, Gl. (8.1-3). — J. O. HIRSCHFELDER bezeichnet mit j_i Massenströme bezüglich dem Schwerpunkt des jeweiligen Volumenelementes. Wir schreiben

⁶ J. O. HIRSCHFELDER⁴, p. 539, Gl. (8.2-44). Wir schreiben D_{ik} statt $\mathcal{D}_{ik}(1)$.

Wegen (1) gilt

$$n_0(L) = n - (n_1(L) + n_2(L)), \quad (11 \text{ a})$$

$$n_0(0) = n - (n_1(0) + n_2(0)). \quad (11 \text{ b})$$

Die Gesamteilhendichte $n_1 + n_2$ der Isotopenmischung hängt mit dem Dampfdruck p der Flüssigkeit zusammen durch die Beziehung $(n_1 + n_2)kT = p$ und ist daher bekannt. Damit ist auch A bekannt. Im folgenden wollen wir voraussetzen, daß die Konzentration des Isotops 2 wesentlich kleiner ist als die des Isotops 1, wie dies bei unseren Versuchen der Fall gewesen ist. (Der Molenbruch von ^{18}O in natürlichem Wasser beträgt etwa 0,002.) Daher können wir j_2 gegen j_1 vernachlässigen, so daß aus (10) und (9 a) für den gesamten Stoffdurchsatz die Beziehung folgt

$$j_1 + j_2 \cong D_{10} A = (n/L) D_{10} \ln(n_0(L)/n_0(0)). \quad (12)$$

Berechnung des Trennfaktors

Das zur Berechnung von α benötigte Verhältnis j_1/j_2 läßt sich nun aus (8) herleiten, wenn zuvor noch die Integrationskonstanten eliminiert werden. Setzt man als Randbedingungen in (8) $n_1(0)$, $n_1(L)$, $n_2(0)$, $n_2(L)$ ein, so folgen die beiden linear abhängigen Gleichungen

$$n_1(L) - \frac{j_1}{j_1 + j_2} n + \left(\frac{j_1}{j_1 + j_2} n - n_1(0) \right) \exp[B L/n] = (n_0(0) \exp[B L/n] - n_0(L)) \frac{j_1 t_1}{j_1 t_1 + j_2 t_2}, \quad (13 \text{ a})$$

$$n_2(L) - \frac{j_2}{j_1 + j_2} n + \left(\frac{j_2}{j_1 + j_2} n - n_2(0) \right) \exp[B L/n] = (n_0(0) \exp[B L/n] - n_0(L)) \frac{j_2 t_2}{j_1 t_1 + j_2 t_2}. \quad (13 \text{ b})$$

Dividiert man (13 a) und (13 b) durcheinander, so entsteht eine Gleichung für die gesuchte Größe j_1/j_2 . Für die Anwendung auf die Experimente sind jedoch andere Randbedingungen geeigneter, nämlich die für die Gesamteilhendichten $n_1 + n_2$. Sie können mit Hilfe der Gln. (2) und (4) eingeführt werden.

Für die weitere Auswertung benötigen wir noch die Größe B . Es ist nach (9 a)

$$B = A \frac{D_{10}}{D_{12}} \left(1 + \frac{1 - D_{10}/D_{20}}{j_1/j_2 + D_{10}/D_{20}} \right). \quad (14)$$

Da wir vorausgesetzt haben, daß Komponente 2 viel seltener ist als 1, wird $j_1/j_2 \gg 1$. Daher können wir in (14) den zweiten Summanden in der Klammer

gegenüber eins vernachlässigen und finden

$$\exp[B L/n] \cong (n_0(L)/n_0(0))^{D_{10}/D_{12}}. \quad (15)$$

Setzt man diesen Ausdruck in (13) ein, so erhält man eine Gleichung dritten Grades für j_1/j_2 und damit für α . Diese läßt sich stark vereinfachen, wenn man die Voraussetzung $n_2(0) \ll n_1(0)$ berücksichtigt. Setzen wir noch

$$r = n/n_0(0), \quad s = n_0(L)/n_0(0), \quad (16)$$

so folgt schließlich

$$\alpha = \alpha' \left[1 + \frac{D_{10}/D_{20} - 1}{D_{10}/D_{12} - 1} \cdot \frac{1}{r-1} (1 - s^{1-D_{10}/D_{12}}) \right] - (\alpha' - 1) \frac{r-s}{r-1} s^{D_{10}/D_{12}}. \quad (17)$$

Wie Gl. (17) zeigt, hängt der Diffusionstrennfaktor α vom Destillationstrennfaktor α' ab. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die bei der Kondensation sich einstellenden stationären Konzentrationen durch das Dampf-Flüssigkeits-Gleichgewicht bestimmt sind. Tritt keine Destillationstrennung auf ($\alpha' = 1$), so geht (17) über in

$$\alpha_0 = 1 + \frac{D_{10}/D_{20} - 1}{D_{10}/D_{12} - 1} \cdot \frac{1}{r-1} \cdot [1 - s^{1-D_{10}/D_{12}}]. \quad (18)$$

Wie Gl. (18) zu entnehmen ist, hängt α_0 nicht von den Diffusionskoeffizienten und den Teilchendichten einzeln ab, sondern nur von den Verhältnissen

$$D_{10}/D_{20}, D_{10}/D_{12} > 0; \quad r \geq s \geq 1. \quad (19)$$

Es liegt nahe, (18) als Funktion dieser Verhältnisse zu diskutieren.

Zunächst untersuchen wir, wie sich der Trennfaktor bei der Änderung der Teilchendichten verhält, wenn wir die Isotopen 1 und 2 und das Trägergas vorgeben. Dann sind die D_{ik} festgelegt. Wir betrachten dazu folgende Fälle:

1. $n_0(L)/n_0(0) = 1$. Die zu trennende Mischung besitzt keinen Konzentrationsgradienten und diffundiert darum überhaupt nicht. Dann ist $\alpha_0 = 1$. Diesen Fall wollen wir im folgenden stets ausschließen.

2. Um die Abhängigkeit von s zu untersuchen, bilden wir

$$\frac{\partial \alpha_0}{\partial s} = \left(\frac{D_{10}}{D_{20}} - 1 \right) \frac{s^{-D_{10}/D_{12}}}{r-1}. \quad (20)$$

Durch Veränderung der Teilchendichten allein wird dieser Ausdruck nie Null, sondern bleibt stets positiv. Darum erhält man ein absolutes Maximum für α_0 als Funktion von s , wenn dieses Verhältnis seinen größten Wert annimmt, d. h. wenn $n_0(L) = n$ oder

$$n_1(L) + n_2(L) = 0. \quad (21)$$

Für jede beliebige Wahl von r ist also α_0 stets dann am größten, wenn alle Substanz der diffundierten Mischung bei $z=L$ vollständig kondensiert wird.

3. Die Funktion $\alpha_0(r)$. Für $n_0(L) > n_0(0)$ ist stets $\partial\alpha_0/\partial r < 0$. Für festes s wird α_0 also um so größer, je kleiner r wird. Die Grenze $r=1$ kann man jedoch nicht erreichen, wenn überhaupt ein Diffusionsvorgang ablaufen soll. $r \rightarrow 1$ bedeutet

$$n \gg n_1(0) + n_2(0). \quad (22)$$

4. Aus 2. und 3. folgt: Den größten Wert für α_0 , den man allein durch Variation der Teilchendichten erreichen kann, bekommt man für $r=s \rightarrow 1$. Sein Wert beträgt

$$\alpha_{0, \max} = D_{10}/D_{20}. \quad (23)$$

Den maximal möglichen Trennfaktor erhält man also unter den Bedingungen (21) und (22). Die Trägergaskonzentration ist dann offenbar überall sehr viel größer als die Konzentration der Komponenten 1 und 2. Damit spielen für die Trennung Stöße zwischen 1 und 2 keine Rolle mehr. Sie verschlechtern offenbar die Trennwirkung.

Die Diffusionskoeffizienten und Teilchendichten wirken sich unabhängig voneinander auf den Trennfaktor aus. Die eben gemachten Feststellungen gelten für jede Kombination der D_{ik} .

Welche Gemische und Trägergase eignen sich nun besonders gut zur Trennung? Wir finden:

1. Mit wachsendem D_{10}/D_{20} nimmt auch α_0 zu. Wie zu erwarten ist, lassen sich die Mischungen um so besser trennen, je mehr sich die Diffusionskoeffizienten der Komponenten D_{10} und D_{20} unterscheiden.

2. Es ist

$$\frac{\partial\alpha_0}{\partial(D_{10}/D_{12})} \begin{cases} = 0 & \text{für } D_{10} = D_{12} \\ < 0 & \text{für } D_{10} \neq D_{12} \end{cases}. \quad (24)$$

Die Trennwirkung ist also um so größer, je größer der Koeffizient D_{12} der gegenseitigen Diffusion der Isotopen im Verhältnis zum binären Diffusionskoeffizienten Isotop-Trägergas ist. Speziell wird

$$\alpha_0 = 1 \quad \text{für } D_{12} = 0,$$

$$\alpha_0 = 1 + \left(\frac{D_{10}}{D_{20}} - 1 \right) \frac{n_0(L) - n_0(0)}{n - n_0(0)} \quad \text{für } D_{12} \gg D_{10}.$$

Für eine Isotopenmischung kann man D_{10}/D_{20} abschätzen durch den Ausdruck⁶

$$\frac{D_{10}}{D_{20}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \sqrt{\frac{m_1 + m_0}{m_2 + m_0}}, \quad m_i: \text{Molekulargewichte.} \quad (25)$$

Sind die Komponenten 1 und 2 gegeben, so wird D_{10}/D_{20} um so größer, je größer m_0 , das Molekulargewicht des Trägergases, ist. Im günstigsten Fall ($m_0 \gg m_1, m_2$) wird

$$D_{10}/D_{20} = \sqrt{m_2/m_1}.$$

Der maximal mögliche Trennfaktor wird damit nach Gl. (23)

$$\alpha_{0, \max} = \sqrt{m_2/m_1}.$$

Ist $m_0 \ll m_2, m_1$, so geht D_{10}/D_{20} gegen eins. Der Trennfaktor für zwei Isotope von hohem Molekulargewicht ist daher klein.

Experimenteller Teil

Apparatur

Da der Gesamtdruck in der Apparatur konstant ist, besitzt das Trägergas an der Stelle, wo das Wasser kondensiert, einen höheren Partialdruck als dort, wo Wasser verdampft. Ferner hat es bei Verwendung von Freon 12 ein höheres Molekulargewicht als der Wasserdampf. Damit sich im Schwerfeld eine gegen Konvektion stabile Schichtung einstellt, muß die Diffusion deshalb von oben nach unten erfolgen. Aus diesem Grunde wurde an der Stelle $z=0$ (vgl. Abb. 1) eine Membran angebracht, durch welche Wasser in den Gasraum hinein verdampfen konnte. Als Membranen verwendeten wir zuerst Membranfilter (Gruppe 9) der Membranfiltergesellschaft Göttingen und später Folien aus Acetylcellulose (Cellophan, 1/100 mm dick). Die Kammer oberhalb der Membran wurde mit thermostatisiertem Wasser von natürlicher Isotopenzusammensetzung durchströmt.

Die eigentliche Diffusionszelle (Abb. 2) wird begrenzt durch einen Glasring (innerer Durchmesser ca. 13 cm, Höhe ca. 10 cm), den unten die thermostatisierte Platte, auf der sich das kondensierte Wasser niederschlägt, und oben die in einer Messingfassung gehaltene Membran abschließt. Der Glasring ist mit

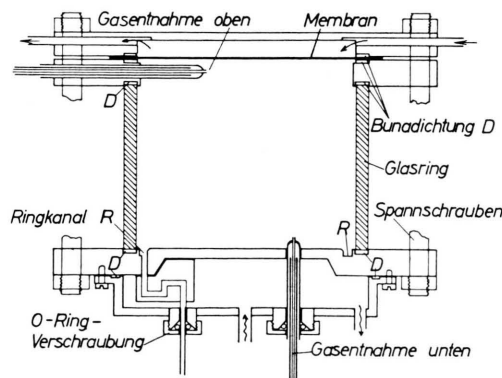


Abb. 2. Skizze der Diffusionszelle.

Asbest isoliert und mit einer Heizwicklung umgeben. Durch ein „Fenster“ in der Isolation kann kontrolliert werden, daß unter der Membran keine Tropfen hängen. Die Leistung der Zellenheizung wird so einreguliert, daß sich die Wand gerade eben beschlägt, jedoch kein Wasser an ihr hinunterfließt.

Das unten kondensierte Wasser fließt in einen an der Peripherie der Bodenplatte gelegenen Ringkanal und von dort durch ein Rohr mit Siphon in das Auffanggefäß. Ebenso können im oberen Kreislauf Proben des vorgelegten Wassers entnommen werden.

Um die in der Gasphase sich einstellende Verschiebung der Isotopenzusammensetzung direkt messen zu können, unabhängig von den Verdampfungs- und Kondensationsvorgängen, wurden bei $z=0$ und $z=L$ je drei Kapillaren in die Zelle eingeführt, welche es gestatteten, Gasproben zu entnehmen. Die Kapillaren, welche aus rostfreiem Stahl bestanden (Innendurchmesser 0,2 mm), mußten zur Verhinderung von Kondensation leicht überhitzt werden. Dies erreichten wir dadurch, daß durch ihre Wand ein elektrischer Strom geschickt wurde. Der zusammen mit Freon abgesaugte Wasserdampf wurde in einer Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff ausgefroren. Da der Sättigungsdampfdruck des Wassers bei dieser Temperatur sehr klein ist, wird beim Ausfrieren eine weitere Trennung vermieden. Die Gasentnahme darf nur einen kleinen Teil des Diffusionsstroms verbrauchen, da sonst die Diffusion gestört wird. Darum wurden die die Entnahme regelnden Ventile nur in großen Abständen (5 bis 15 min) während etwa 1 sec geöffnet. Da mit dem Wasserdampf gleichzeitig auch Freon abgesaugt wird, ist an die Diffusionszelle durch das Siphon ein Puffergefäß von ca. 15 l für das Trägergas angeschlossen, welches den Gesamtdruck während der Versuchsdauer konstant hält.

Beschreibung der Versuche

Zu Beginn jedes Versuchs wurde bei Abwesenheit eines Temperaturgefälles das Wasser während 12 Stunden in der oberen Kammer umgepumpt und beobachtet, ob sich unter der Membran keine Tropfen bilden, und ob der Durchsatz von oben nach unten Null ist. Dies erwies sich als notwendig, da gelegentlich Membranen mit ungewöhnlich großer Durchlässigkeit vorkamen; diese wurden dann ausgewechselt. Im Laufe einiger Tage wurden dann das umgepumpte Wasser sowie die Kondensationsplatte auf die gewünschten Arbeitstemperaturen gebracht. Membranfilter ließen sich gut auf 75 °C aufheizen, während die Cellophanfolien bei 60 °C stark wasserdurchlässig wurden. Hier lag die obere Arbeitstemperatur bei 50 °C. Bei beiden Membransorten war ein langsames Anpassen an die erhöhten Temperaturen notwendig.

Bei einer Gasentnahme wird die während der Öffnungszeit des Entnahmeventils abgesaugte Gasmenge gegeben durch den Widerstand der POISEUILLESchen Strömung in der Kapillare. Aus ihren Dimensionen kann man schätzen, daß oben und unten jedesmal insgesamt 2 ml Gas entfernt werden. Dreimal pro Tag wurde das mit dem Wasser ausgefrorene Freon aufge-

taut und abgesaugt. Bei der Temperatur des schmelzenden Freons besitzt das Wasser noch keinen merklichen Dampfdruck. Die Gasentnahme wird so lange fortgesetzt, bis ca. 1 g Wasser in die Kühlfalle gelangt ist, was je nach Partialdruck desselben in der Zelle 1 bis 2 Wochen dauert.

Analysen und Meßgenauigkeit

Der Gehalt der Wasserproben an ^{18}O wurde nach Austausch mit CO_2 (Methode von COHN und UREY ⁷) massenspektrometrisch bestimmt. Das verwendete Gerät war ein CEC-Nier 21-201. Es wurden jeweils 1 bis 2 ml Wasser verwendet.

Das Isotopenverhältnis $\gamma = [^{18}\text{O}] : [^{16}\text{O}]$ konnte auf ca. 0,1% genau bestimmt werden. Der Trennfaktor $\alpha = \gamma_{z=0} / \gamma_{z=L}$ ist somit mit einem Analysenfehler von 0,2% behaftet.

Meßergebnisse und Vergleich mit der Theorie

In der Tabelle sind die experimentell erhaltenen Werte des Diffusionstrennfaktors α für verschiedene Temperaturkombinationen zusammengestellt. Sie entstammen Proben, die der verdampfenden und kondensierten Flüssigkeit entnommen worden sind. Um auch die Trennung innerhalb der Gasphase direkt nachweisen zu können, sind in einigen Fällen Proben direkt aus der Gasphase entnommen und analysiert worden. Da die Zeit, um durch Gasentnahme genügend Wasser für eine Analyse zu erhalten, sehr groß war, und da während dieser Zeit die Bedingungen in der Zelle konstant sein mußten, wurden nur wenige Gasproben entnommen. Die aus Gasanalysen berechneten α -Werte stimmen mit den aus Flüssigkeitsanalysen erhaltenen überein, wenn für den Destillationstrennfaktor α' der aus der Literatur entnommene Wert [Gl. (26)] eingesetzt wird. Dadurch wird auch die bei der Ableitung von Gl. (2) gemachte Annahme bestätigt, daß an den Stellen $z=0$ und $z=L$ der Dampf mit der Flüssigkeit im Gleichgewicht steht.

Es hat sich gezeigt, daß der Stoffdurchsatz oft größer ist als der nach (12) erwartete. Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß trotz Isolation, Zellenheizung und stabiler Schichtung in der Zelle eine gewisse Konvektion herrscht.

Von den zur Auswertung der Ausdrücke für den Trennfaktor benötigten Daten ist der Tracer-Diffusionskoeffizient von Wasserdampf D_{12} nicht in der Literatur zu finden. Um die Meßergebnisse mit der Theorie vergleichen zu können, müssen wir daher eine vernünftige Annahme über D_{12} machen. Sofern

⁷ M. COHN u. H. C. UREY, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 679 [1938].

man sich auf Experimente beschränkt, bei denen der Partialdruck der diffundierenden Mischung im Verhältnis zu dem des Trägergases nicht allzu groß ist, wirkt sich selbst eine ziemliche Unsicherheit im Wert von D_2 nicht stark auf das berechnete α aus. Geht $n/n_0(0)$ gegen eins, so werden die Zusammenstöße mit Molekülen des Trägergases immer häufiger. Dann beeinflussen 1–2-Kollisionen das Diffusionsverhalten nur noch wenig. Erst wenn D_{12} wesentlich kleiner wird als D_{10} , nimmt α merklich ab. In Abb. 3 ist für zwei verschiedene Versuchsbedingungen dargestellt, wie α_0 von D_{12} abhängt. Als Abszisse ist die Funktion

$$X = (D_{12} - D_{10}) / (D_{12} + D_{10})$$

aufgetragen, die sämtliche Werte zwischen

$$-1 (D_{12} = 0) \quad \text{und} \quad +1 (D_{12} \gg D_{10})$$

annehmen kann. Es ist ⁸

$$D(\text{Freon 12-H}_2\text{O}) = 0,105 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

für $p = 760 \text{ Torr}$ und $T = 25^\circ \text{C}$.

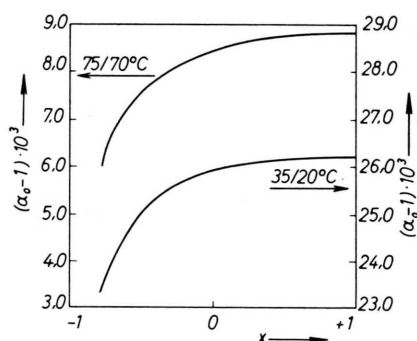


Abb. 3. Trennfaktor α_0 der Diffusion von Wasserdampf in Freon 12 nach (18) als Funktion von $X = (D_{10} - D_{12}) / (D_{10} + D_{12})$ für zwei verschiedene Versuchsbedingungen. Der Gesamtdruck $p = n k T$ beträgt 1 atm. Bei den Kurven sind die Temperaturen der Flächen $z=0$ und $z=L$ angeschrieben.

Nun ist nicht zu erwarten, daß sich D_{12} sehr stark von D_{10} unterscheidet. X wird daher in der Gegend von 0 liegen. Hier ist die Änderung von α_0 mit X noch nicht groß. Mit der für α angegebenen Genauigkeit kann man nichts über D_{12} aussagen.

Für das Verhältnis D_{10}/D_{20} ist man ebenfalls auf eine Schätzung angewiesen [Gl. (25)]. Sie ergibt den Wert $D_{10}/D_{20} = 1,047$; er ist temperaturunabhängig.

⁸ C. Y. LEE u. C. R. WILKE, Ind. Eng. Chem. **46**, 2381 [1954].

⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, 6. Auflage, II.2.a, p. 32.

Der Destillationstrennfaktor läßt sich aus Dampfdruckdaten der reinen Stoffe ⁹ berechnen, da man die flüssige Isotopenmischung als ideal betrachten kann. Man erhält dann

$$\alpha' = p(\text{H}_2^{16}\text{O}) / p(\text{H}_2^{18}\text{O}),$$

wobei die p die Dampfdrucke der reinen Stoffe sind. Man findet damit

$$\log \alpha' = 3,20/T - 0,00680, \\ T: \text{absolute Temperatur.} \quad (26)$$

t_{oben}	p_{oben}	t_{unten}	p_{unten}	$(\alpha - 1) \cdot 10^3$	
				exp.	theor.
75,0	289,1	70,0	233,7	7	10
74,4	281,9	69,2	225,7	8	11
72,8	263,5	67,5	209,5	7	11
65,0	187,5	60,0	149,4	11	11
55,0	118,0	50,0	92,5	10	12
55,0	118,0	45,0	71,8	12	21
50,0	92,5	40,0	55,3	10	22
45,0	71,8	35,0	42,1	12	23
40,0	55,3	36,0	44,5	9	11
40,0	55,3	35,0	42,1	11	13
40,0	55,3	33,0	37,7	12	17
40,0	55,3	30,0	31,8	13	23
35,0	42,1	20,0	17,5	16	32

Tab. 1. t : Temperatur in $^\circ\text{C}$, p : Sättigungsdampfdruck des Wassers in Torr bei der angegebenen Temperatur. — Zur Berechnung von $\alpha_{\text{theor.}}$ ist α' nach Gl. (25) eingesetzt sowie $D_{12} \cong D_{10}$ angenommen worden.

Der Einfluß der Thermodiffusion läßt sich nur ungefähr abschätzen, da keine genauen Daten vorliegen. Es ist festgestellt worden ¹⁰, daß sich im Dampf das schwere H_2^{18}O im Gebiet der höheren Temperatur anreichert. Daher müßte bei unseren Versuchen die Thermodiffusion die Trennwirkung durch Diffusion unterstützen. Auf Grund der Angabe in ¹⁰ und der Theorie von JONES und FURRY ¹¹ folgt für den Thermodiffusionsfaktor von $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ der Wert -10^{-3} . Da bei den meisten Versuchen die relative Temperaturdifferenz weniger als 1,5% beträgt, liegt nach dieser Abschätzung der Anteil der Thermodiffusion an der Trennung selbst bei den kleinsten gemessenen Trennfaktoren unterhalb 1%.

Die zu erwartende Trennung konnte experimentell nur für kleinere Werte von α annähernd quantitativ verifiziert werden. Dies rührt vermutlich von unerwünschten Konvektionsströmungen in der Diffusionszelle her, welche eine Verschlechterung der Trennwirkung zur Folge haben.

¹⁰ R. H. DAVIES u. J. T. KENDALL, Nature, Lond. **165**, 487 [1950].

¹¹ R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. **18**, 153 [1946].

Nimmt man an, daß die Konvektionsströme für alle Versuche von ähnlicher Größenordnung waren, so fällt ihr störender Einfluß um so stärker ins Gewicht, je geringer der Stofftransport durch Diffusion ist; dies ist besonders bei den tieferen Arbeits-

temperaturen der Fall. Allerdings zeigen die aus dem Dampfraum entnommenen Proben, daß eine Trennung innerhalb der Gasphase tatsächlich stattfindet.

Kinetische Gleichungen und Integrabilitätsbedingung im Vielzeitenformalismus

D. FRANK*, D. PFIRSCH und S. PRIESS

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforschg. 20 a, 147—150 [1965]; eingegangen am 2. November 1964)

An Hand einer Klasse gewöhnlicher Differentialgleichungen und eingehender an Hand eines speziellen Beispiels wird das Vielzeitenverfahren als eine Lösungsmethode der BBGKY-Gleichungen diskutiert. Insbesondere werden ein von SANDRI und ein von SU vorgeschlagener Ansatz für die Berechnung von Korrekturen zur LANDAU-Gleichung auf ihren Anwendungsbereich hin untersucht.

Die BBGKY-Gleichungen eines einatomigen Gases lauten im Falle schwacher Wechselwirkung, d. h. für kleine mittlere potentielle Energie im Vergleich zur mittleren Energie der ungeordneten Bewegung (ihr Verhältnis wird mit ε bezeichnet, $\varepsilon \ll 1$) und für eine Reichweite der Kräfte, die nicht wesentlich größer als der mittlere Teilchenabstand ist

$$\frac{\partial F_s}{\partial t} + K_s F_s = \varepsilon I_s F_s + \varepsilon L_s F_{s+1}; \quad (1)$$

dabei ist $F_s = F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_s; \mathbf{v}_1, \dots, \mathbf{v}_s; t; \varepsilon)$ die s -Teilchen-Verteilungsfunktion und K_s , I_s , L_s sind die folgenden Operatoren:

$$K_s = \sum_{i=1}^s \mathbf{v}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{x}_i}; \quad (2)$$

$$I_s = \sum_{1 \leq i < j \leq s} I_{ij}; \quad I_{ij} = \frac{\partial U(\mathbf{x}_{ij})}{\partial \mathbf{x}_i} \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_j} \right); \quad (3)$$

$$L_s = \sum_{i=1}^s L_{i, s+1};$$

$$L_{i, s+1} = \int d\mathbf{x}_{s+1} d\mathbf{v}_{s+1} \frac{\partial U(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{s+1})}{\partial \mathbf{x}_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i};$$

$$\mathbf{x}_{ij} = \mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j. \quad (4)$$

U ist das Wechselwirkungspotential zweier Teilchen mit dem maximalen Wert 1. Der Ort ist in Einheiten der Reichweite der Kräfte, die Geschwindigkeit in Einheiten der mittleren ungeordneten Geschwindigkeit und die Zeit in Einheiten der mittleren Dauer der Wechselwirkung zweier Teilchen gemessen. In der vorliegenden Arbeit soll eine Lösungsmethode für diese Gleichungen untersucht werden, die auf die grundlegenden Überlegungen BOGOLJUBOW'S¹ zurückgeht, und die durch FRIEMAN, SANDRI und Mitarbeiter²⁻⁵ auf eine mathematisch durchsichtigere Form gebracht wurde: Die Verteilungsfunktionen F_s werden in geeigneter Weise als Funktionen $F_s(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{v}_1, \dots; t, \varepsilon t, \varepsilon^2 t, \dots)$ dargestellt. Auf diese Weise kann man mit $\tau_v = \varepsilon^v t$ neue Zeitvariable τ_v einführen. Indem man diese τ_v dann als voneinander unabhängig betrachtet, werden die Funktionen F_s zu Funktionen über dem ganzen τ_v -Raum fortgesetzt. Auf die so erweiterten Funktionen F_s wird Störungsrechnung nach ε angewandt:

$$F_s = F_s^0 + \varepsilon F_s^1 + \varepsilon^2 F_s^2 + \dots, \quad (5)$$

$$F_s^v = F_s^v(\mathbf{x}_1, \dots; \mathbf{v}_1, \dots; \tau_0, \tau_1, \dots).$$

* Unser Freund D. FRANK ist kurz vor Abschluß dieser Arbeit am 23. 2. 1964 gestorben.

¹ N. N. BOGOLJUBOW, *Studies in Statistical Mechanics*, Vol. 1, Edited by J. DEBOER and G. E. UHLENBECK, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1962.

² E. A. FRIEMAN, Princeton University, Proj. Matt. Rep. Matt. — 106, 1961.

³ E. A. FRIEMAN, *J. Math. Phys.* 4, 411 [1963].

⁴ G. SANDRI, *The Foundations of Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Lecture Notes, Rutgers University 1961—1962.

⁵ C. H. SU, *Kinetic Theory of Weakly Coupled Gases*, Thesis in the Department of Aeronautical Engineering, Princeton University 1964.