

Zur partiellen Entmischung von Gas- und Isotopengemischen durch Verdichtungsstöße

K. BIER und R. ZELLER

Kernforschungszentrum Karlsruhe,
Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1519—1529 [1965]; eingegangen am 7. August 1965)

Bei der freien Expansion von Gasgemischen tritt bekanntlich eine partielle Entmischung verschiedener schwerer Komponenten auf, die im Übergangsbereich zwischen gasdynamischem und molekularem Strömungsverhalten am größten ist und die im wesentlichen mit der Druckdiffusion in dem auf der Strömungsrichtung senkrecht stehenden, stationären Druckgefälle des frei expandierenden Gasstrahls zu erklären ist. Frühere Untersuchungen über die Umkehrung der Entmischungsrichtung in überexpandierten Gasstrahlen haben darüberhinaus qualitativ gezeigt, daß ein entsprechender Entmischungseffekt auch bei der „sprunghaften“ Umlenkung einer Überschallströmung in einem schrägen Verdichtungsstoß zu beobachten ist.

In der vorliegenden Arbeit wird die Entmischung in einem schrägen Verdichtungsstoß, der in der Innenzone eines frei expandierenden Gasstrahls durch ein nadelförmiges Hindernis erzeugt wird, in Abhängigkeit von der Gasdichte und von den gaskinetischen Eigenschaften der Gemischkomponenten quantitativ untersucht. Es stellt sich heraus, daß der Entmischungsstrom in der Stoßfront unter gasdynamischen Strömungsbedingungen für ein binäres Gemisch innerhalb der Fehlergrenze proportional zum relativen Druckgradienten, zur relativen Massendifferenz und zum Produkt aus Teilchendichte und Diffusionskonstante (d. h. unabhängig von der Gasdichte) ist, wie dies auch für die normale Druckdiffusion zutrifft. Da bei den angewendeten Versuchsbedingungen in der Stoßfront im Mittel ein Druckanstieg um den Faktor 1,5—1,6 pro mittlere freie Weglänge vorliegen dürfte, deutet das Ergebnis darauf hin, daß der Gültigkeitsbereich für den allgemeinen Diffusionsansatz in der ersten Näherung der Gaskinetik anscheinend größer ist, als nach der Herleitung, die kleine relative Zustandsänderungen pro freie Weglänge voraussetzt, zu erwarten war.

In früheren Arbeiten über die Trenndüsenentmischung in Überschallstrahlen^{1,2} wurde bereits darauf hingewiesen, daß die in *überexpandierten* Gasstrahlen beobachtete *Umkehrung der Entmischungsrichtung* zu einem wesentlichen Teil auf der Wirkung eines in diesen Gasstrahlen enthaltenen *schrägen Verdichtungsstoßes* beruht³⁻⁵. Die entmischende Wirkung eines Verdichtungsstoßes ist kinetisch dadurch zu erklären, daß die leichte Komponente eines binären Gemisches wegen ihres kleineren Impulses in Strömungsrichtung in der Richtung senkrecht zur Stoßfront zunächst stärker abgebremst wird als die schwere Komponente. Das führt bei einem *senkrechten* Verdichtungsstoß zu einer einmaligen Erhöhung der Konzentration der leichten Komponente auf der Vorderseite der Stoßfront⁶. Bei einem *schrägen* Verdichtungsstoß ergibt sich dadurch im ersten Teil der Stoßfront eine stärkere Umlenkung der Stromlinien der leichten Komponente, was bei stationärer Strömung

einen ebenfalls stationären Diffusionsstrom innerhalb der Stoßfront zur Folge hat⁵. Bei den früheren Versuchen konnte die Entmischung im Verdichtungsstoß allerdings nicht quantitativ von der auf der Druckdiffusion beruhenden Entmischung in den Strahlbereichen mit „stetigem“ Druckverlauf abgetrennt werden⁷.

In der vorliegenden Arbeit wird die Entmischung in einem Verdichtungsstoß untersucht, der durch ein in die Überschallströmung gestelltes Hindernis erzeugt wird. Es handelt sich dabei um eine dünne, am vorderen Ende konisch zugespitzte Nadel, die in der Innenzone eines rotationssymmetrischen, frei expandierenden Gasstrahls einen schrägen, ungefähr konischen Verdichtungsstoß hervorruft. Die entmischende Wirkung dieses Verdichtungsstoßes wird wie bei der normalen Trenndüsenentmischung als stationäre Konzentrationsverschiebung zwischen zwei, durch eine Abschälblende getrennten Teilströmen ge-

¹ E. W. BECKER, K. BIER u. H. BURGHOF, Z. Naturforschg. **10 a**, 565 [1955].

² E. W. BECKER, W. BEYRICH, K. BIER, H. BURGHOF u. F. ZIGAN, Z. Naturforschg. **12 a**, 609 [1957].

³ S. A. STERN, P. C. WATERMAN u. T. F. SINCLAIR, J. Chem. Phys. **33**, 805 [1960].

⁴ K. BIER, Z. Naturforschg. **15 a**, 714 [1960].

⁵ K. BIER, Fortschr. Phys. **11**, 325 [1963].

⁶ Vgl. z. B. die theoretischen Untersuchungen von T. G. COWLING, Phil. Mag. **33**, 61 [1942] oder von F. S. SHERMAN, J. Fluid Mech. **8**, 465 [1960].

⁷ F. ZIGAN, Z. Naturforschg. **17 a**, 772 [1962].



messen. Durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen läßt es sich erreichen, daß die durch den Verdichtungsstoß bewirkte zusätzliche Entmischung wesentlich größer ist als die normale Trenndüsenentmischung im ungestörten Strahl. Daher ist es bei diesen Versuchen möglich, den durch den schrägen Verdichtungsstoß verursachten Diffusionsstrom allein zu bestimmen⁸.

Durch die vorliegende Untersuchung sollten experimentelle Unterlagen über die Abhängigkeit des Diffusionsstromes in der Stoßzone, d. h. in einem Strömungsgebiet mit relativ starker Änderung der Verteilungsfunktion pro freie Weglänge, von der Gasdichte und von den Eigenschaften der Gaskomponenten gewonnen werden. Die Ergebnisse werden mit den Aussagen verglichen, die sich im Rahmen der ersten Näherung der Gaskinetik, d. h. bei Beschränkung auf kleine relative Zustandsänderungen pro freie Weglänge, aus dem Ansatz für die Druckdiffusion ergeben⁹.

I. Meßmethode

Abb. 1 zeigt ein Schema der verwendeten Versuchsanordnung. Sie besteht aus einem normalen Trennelement mit der runden, konvergenten Düse (0,75 mm ϕ) und der konischen Abschälblende (1,6 mm ϕ) sowie aus der konisch zugespitzten Nadel (1 mm ϕ), die – mit der Spitze zur Düse gerichtet – durch die Abschäleröffnung hindurch auf der Strahlachse kontinuierlich verschoben werden kann. Die geometrischen Abmessungen des Trennelementes und das Expansionsverhältnis p_0/p_M werden so aufeinander abgestimmt, daß die Abschäleröffnung in der überexpandierten Innenzone des frei expandierenden Gasstrahls steht¹⁰. Die Na-

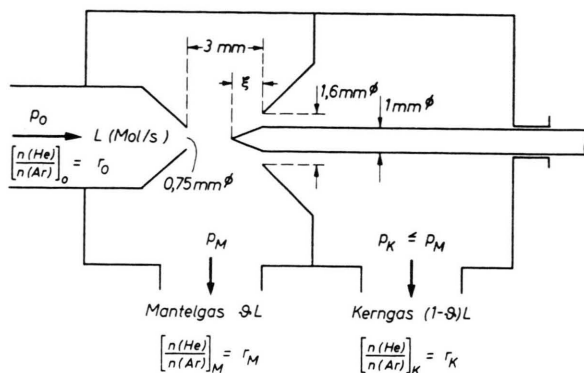


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung mit den verwendeten Bezeichnungen; r_0 , r_M , r_K = Mischungsverhältnis von leichter zu schwerer Komponente im Ausgangs-, Mantel- und Kerngas.

del verursacht dann in der Innenzone einen schrägen, ungefähr konischen Verdichtungsstoß, wie dies auf dem Schlierenbild in Abb. 2 zu sehen ist. Durch Verschieben der Nadel in axialer Richtung wird dieser konische Verdichtungsstoß über die Abschäler-

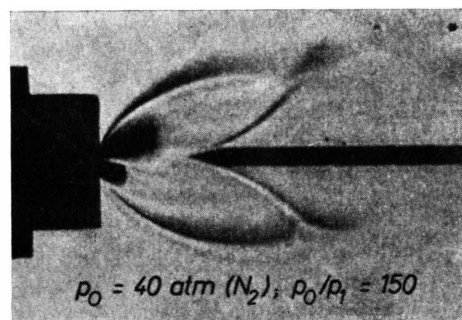


Abb. 2. Schlierenbild eines frei expandierenden N_2 -Strahls mit dem von einer Nadel erzeugten, ungefähr konischen Verdichtungsstoß. Düsendurchmesser 1,5 mm, Durchmesser des Nadelschaftes 1 mm, Abstand zwischen Düse und Nadel 4 mm.

⁸ Vor einiger Zeit haben REIS und FENN über die Entmischung von H_2/N_2 -Gemischen in einer normalen, aus Düse und Abschäler bestehenden Trenndüsenanordnung berichtet und die von ihnen beobachtete Anreicherung des N_2 im Kernstrahl mit der Abbremsung der Überschallströmung in einem vom Abschäler abgelösten Verdichtungsstoß erklärt (V. R. REIS u. J. B. FENN, J. Chem. Phys. **39**, 3240 [1963]). Der abgelöste Verdichtungsstoß wurde z. Tl. unbeabsichtigt durch den relativ großen Strömungswiderstand des verwendeten Abschälerkanals, z. Tl. absichtlich durch Rückstau des Kerngases verursacht. Wir stimmen mit den Autoren darin überein, daß unter den von ihnen angewendeten Versuchsbedingungen eine merkliche Entmischung im ungestört expandierenden Strahl nicht zu erwarten ist. Es ist jedoch zu beachten, daß der abgelöste Verdichtungsstoß praktisch im ganzen vom Abschäler erfaßten Stromfaden auf der Strömungsrichtung senkrecht

steht und daher aus Kontinuitätsgründen keine stationäre Konzentrationsverschiebung zwischen dem vom Abschäler ausgeblendeten Kernteil und dem Rest des Strahls bewirken kann⁵. Daher dürfte die von REIS und FENN gemessene Entmischung mit der Druckdiffusion in der divergierenden Unterschallströmung zwischen Abschäleröffnung und abgelöstem Verdichtungsstoß zu erklären sein.

⁹ Die erste Näherung der Gaskinetik, die zum bekannten Diffusionsansatz mit der Zerlegung in Konzentrations-, Druck- und Thermomodifikation führt, basiert bekanntlich auf der Voraussetzung, daß sich die Verteilungsfunktion auf einer mittleren freien Weglänge nur wenig ändert; vgl. z. B. J. O. HIRSCHFELDER, CH. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, Inc., New York, 1954, S. 466 ff.

¹⁰ K. BIER u. B. SCHMIDT, Z. Angew. Phys. **13**, 493 [1961].

schneide hinwegbewegt. Gleichzeitig werden für die verschiedenen Nadelstellungen (ξ) das *Abschälverhältnis*

$$\vartheta = \frac{\text{molarer Mantelgasstrom}}{\text{molarer Gesamtstrom}}$$

und der *Trennfaktor*

$$A = (n_M N_K) / (N_M n_K)$$

bzw. der Elementareffekt der Trennung, $\varepsilon_A = A - 1$, gemessen (n_M, N_M, n_K, N_K = Molenbruch der leichten bzw. schweren Komponente im Mantel- und Kerngas).

Mit Ausnahme der in Abb. 4 dargestellten Versuchsreihe wurden alle Versuche mit derselben Nadel ausgeführt; ihre konische Spitze besitzt einen Öffnungswinkel von 45° . Für die Gas- und Isotopenanalysen wurde das im Institut vorhandene CEC-Massenspektrometer (Typ 21-103 c) verwendet.

Typische Versuchsreihen sind in Abb. 3 a für das natürliche Gemisch der Argonisotope und in Abb. 4 a

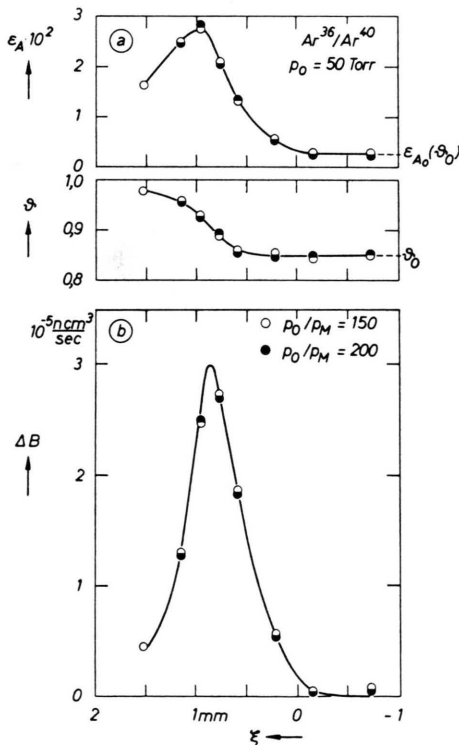


Abb. 3. Der Elementareffekt der Trennung der Argonisotope, ε_A , das Abschälverhältnis ϑ und der daraus abgeleitete zusätzliche Diffusionsstrom ΔB in Abhängigkeit vom Abstand ξ zwischen Nadelspitze und Abschäleröffnung für reines Argon (ξ nimmt entsprechend Abb. 1 von rechts nach links zu); $p_0 = 50$ Torr, $p_0/p_M = 150$ (○) bzw. 200 (●), $p_K = p_M$.

für ein Gemisch aus 80 Mol-Proz. He und 20 Mol-Proz. Ar dargestellt. Bei den mit hohlen Kreisen bezeichneten Meßpunkten betrug das Expansionsverhältnis für Mantel- und Kerngas 150. Zum Vergleich sind in Abb. 3 a als volle Kreise Messungen eingetragen, die mit dem Expansionsverhältnis 200 durchgeführt wurden und die sowohl im Abschälverhältnis ϑ als auch im Elementareffekt ε_A mit den Messungen für $p_0/p_M = 150$ vollständig übereinstimmen. Das ist eine experimentelle Bestätigung dafür, daß der vom Abschäler erfaßte Strahlbereich auch beim Expansionsverhältnis 150 offenbar noch ganz innerhalb der vom äußeren Gegendruck unabhängigen Innenzone des frei expandierenden Gasstrahls liegt.

Abb. 4a enthält als volle Kreise Vergleichsmessungen, bei denen der Druck p_K im Kerngasraum durch volles Abpumpen auf etwa die Hälfte des Ge-

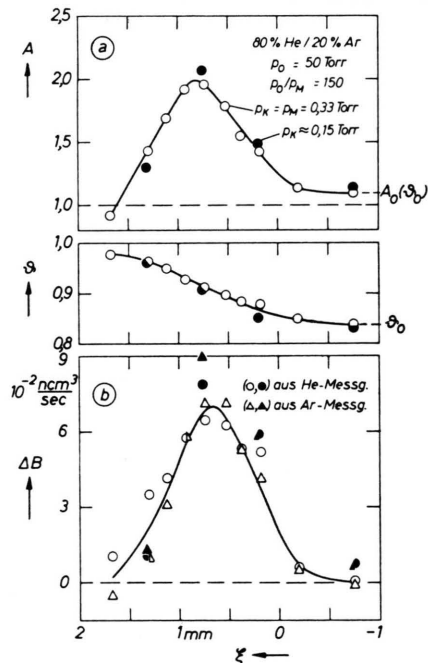


Abb. 4. Der Trennfaktor A (He/Ar), das Abschälverhältnis ϑ und der zusätzliche Diffusionsstrom ΔB in Abhängigkeit von der Nadelstellung ξ für ein Gemisch aus 80% He und 20% Ar; $p_0 = 50$ Torr, $p_0/p_M = 150$, $p_K = p_M$ (○) bzw. $p_K \approx 0,5 p_M$ (●), Winkel der konischen Nadelspitze = 55° .

gendruckes p_M im Mantelgasraum erniedrigt wurde. Wie es von entsprechenden normalen Trenndüsenversuchen bekannt ist, stimmen auch hier die Meßwerte von ϑ und A für $p_K = p_M$ und $p_K < p_M$ innerhalb der Fehlergrenze überein. Das zeigt, daß das

Abströmen des Kerngases im Abschäler durch die Nadel offenbar nicht merklich behindert wird¹¹.

Die in Abb. 3 a und 4 a dargestellte Änderung des Abschälverhältnisses und der Entmischung beim Verschieben der Nadel wird an Hand des Strahlschemas in Abb. 5 diskutiert:

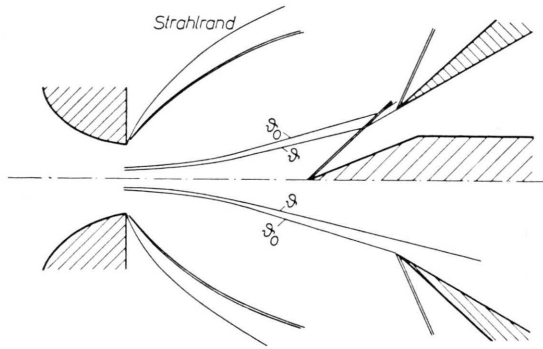


Abb. 5. Schema des Strahlverlaufes. Untere Hälfte: ohne Nadel bzw. bei zurückgezogener Nadel, obere Hälfte: bei vorgeschobener Nadel.

Bei *zurückgezogener Nadel*, d. h. bei $\xi \leq 0$, sind ϑ und A bzw. ε_A innerhalb der Fehlergrenze konstant; in diesem Bereich liegt die von der Nadel erzeugte Störung ganz innerhalb des vom Abschäler ausgeblendeten Kernstrahls. Die zu diesem konstanten Abschälverhältnis ϑ_0 gehörende, positive Entmischung ist auf die Druckdiffusion im ungestört expandierenden Strahl zurückzuführen (Abb. 5, untere Hälfte). Der relativ kleine Absolutwert des Trenneffektes, $\varepsilon_{A0} \approx 3 \cdot 10^{-3}$ für das Argonisotopen-Gemisch mit der relativen Massendifferenz $\Delta m/\bar{m} = 0,1$, bzw. $A_0 \approx 1,1$ für das He/Ar-Gemisch mit $\Delta m/\bar{m} \approx 3$ ¹², ist dadurch zu erklären, daß die KNUDSEN-Zahl in der Düsenmündung bei diesen Versuchen um den Faktor 10–20 kleiner war als für maximale positive Entmischung¹³.

Beim *Vorschieben der Nadel* steigt das Abschälverhältnis monoton an, was unter gasdynamischen Strömungsbedingungen mit der Umlenkung der Stromlinien nach außen in dem von der Nadel erzeugten Verdichtungsstoß zu erklären ist (Abb. 5, obere Hälfte). Gleichzeitig steigt nach Abb. 3 a und

4 a die Entmischung zunächst an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums wieder ab. Der Anstieg der positiven Entmischung bei gleichzeitiger Zunahme von ϑ weist auf einen zusätzlichen Diffusionsstrom der leichten Komponente von innen nach außen hin. Im Gegensatz dazu würde die positive Entmischung im *ungestörten* Strahl mit wachsendem Abschälverhältnis monoton *abnehmen*¹³.

II. Berechnung des Diffusionsstromes

a) Gasgemische mit kleiner relativer Massendifferenz

Bei kleinen Häufigkeitsverschiebungen besteht für ein binäres Gemisch zwischen dem gemessenen Elementareffekt der Trennung, ε_A , und dem integralen Diffusionsstrom B , der die auf den Abschälerrand zulaufende Molstromfläche $\vartheta = \text{const}$ durchsetzt, die Beziehung^{2,7}

$$B = n_0(1 - n_0) \vartheta(1 - \vartheta) L \cdot \varepsilon_A \quad (1)$$

(n_0 = Molenbruch der leichten Komponente im Ausgangsgas). Gl. (1) gilt im vorliegenden Fall natürlich sowohl für den ungestörten Strahl als auch für die Stromflächen, die beim Vorschieben der Nadel stromaufwärts von der Abschäleröffnung nach außen umgelenkt worden sind.

Um allein den durch das Vorschieben der Nadel verursachten *zusätzlichen* Diffusionsstrom ΔB zu erhalten, hat man von dem Diffusionsstrom B , der aus den *mit der Nadel* gemessenen Wertepaaren ε_A und ϑ resultiert, denjenigen Diffusionsstrom B_0 abzuziehen, der sich im *ungestörten Strahl* für das jeweilige Abschälverhältnis ϑ ergeben würde. $B_0(\vartheta)$ wäre im Prinzip dadurch zu gewinnen, daß im ungestörten Strahl der Elementareffekt ε_{A0} in dem bei der Verschiebung der Nadel durchlaufenen Bereich des Abschälverhältnisses gemessen wird:

$$\Delta B = n_0(1 - n_0) \vartheta(1 - \vartheta) L \cdot [\varepsilon_A(\vartheta) - \varepsilon_{A0}(\vartheta)]. \quad (2)$$

Da der Trenneffekt im ungestörten Strahl nach Abb. 3 a jedoch wesentlich kleiner ist als bei vorgeschobener Nadel, wurde $B_0(\vartheta)$ zur Verminderung des Meßaufwandes in Übereinstimmung mit früheren

stärker bemerkbar machen müßten als bei höheren Gasdichten.

¹² Nach dem Druckdiffusionsansatz ist in die relative Massendifferenz $\Delta m/\bar{m}$ die mit den Molenbrüchen als Gewichtungsfaktoren gebildete mittlere Masse \bar{m} einzusetzen^{2,7}.

¹³ Vgl. z. B. E. W. BECKER, K. BIER u. W. BIER, Z. Naturforsch. 17 a, 778 [1962] sowie P. TUROWSKI, Diplomarbeit, Marburg 1958.

¹¹ Die Kontrollversuche mit größerem Expansionsverhältnis p_0/p_M (Abb. 3 a) bzw. mit erniedrigtem Kerngasdruck p_M (Abb. 4 a) wurden absichtlich bei dem niedrigsten Einlaßdruck ausgeführt, der in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde ($p_0 = 50$ Torr), weil sich evtl. Einflüsse dieser Größen auf das Meßergebnis unter diesen Bedingungen, die noch dem *Übergangsbereich* zwischen gasdynamischem und molekularem Strömungsverhalten angehören,

Erfahrungen folgendermaßen rechnerisch bestimmt: Aus dem bei zurückgezogener Nadel, d. h. im ungestörten Strahl, gemessenen Wert $\varepsilon_{A_0}(\vartheta_0)$ wurde nach Gl. (1) $B_0(\vartheta_0)$ bestimmt; $B_0(\vartheta)$ wurde dann zwischen diesem Wert und dem Grenzwert $B_0(\vartheta = 1) = 0$ linear interpoliert.

Abb. 3 b zeigt den so berechneten zusätzlichen Diffusionsstrom ΔB für die in Abb. 3 a dargestellten Versuche. Dabei wurden die in Abb. 3 b eingezeichneten „Meßpunkte“ aus den Meßwerten ϑ und ε_A berechnet, während die durchgezogene Kurve punktweise aus den die Meßwerte verbindenden Kurven $\vartheta(\xi)$ und $\varepsilon_A(\xi)$ umgerechnet wurde. Dieses Verfahren, das im folgenden stets angewendet wird, erwies sich als notwendig, um den Verlauf von ΔB , vor allem in der Umgebung des Maximums, genauer festzulegen, als es bei alleiniger Berücksichtigung der „Meßpunkte“ möglich wäre.

b) Gasgemische mit großer relativer Massendifferenz

Im Fall großer Häufigkeitsverschiebungen könnte man bei der Berechnung von ΔB im Prinzip genauso vorgehen wie oben, wenn man an Stelle von Gl. (1) den allgemeinen Zusammenhang

$$A = \frac{[n_0 \vartheta L + B] \cdot [(1 - n_0) (1 - \vartheta) L + B]}{[(1 - n_0) \vartheta L - B] \cdot [n_0 (1 - \vartheta) L - B]} \quad (3)$$

verwenden würde¹⁴. Es erschien in diesem Fall jedoch zweckmäßiger, von dem Verhältnis der Molenbrüche der einzelnen Komponenten in Mantel- und Kerngas, d. h. von $Y = n_M/n_K$ und $Z = N_K/N_M$ auszugehen und die aus der Materialbilanz folgenden Relationen

$$Y = \frac{1 - \vartheta}{\vartheta} \cdot \frac{n_0 \vartheta L + B}{n_0 (1 - \vartheta) L - B}, \quad (4)$$

$$Z = \frac{\vartheta}{1 - \vartheta} \cdot \frac{(1 - n_0) (1 - \vartheta) L + B}{(1 - n_0) \vartheta L - B}$$

zu benutzen. Man erhält dann den Diffusionsstrom B in der einfacheren Form

$$B = \frac{n_0 \vartheta (1 - \vartheta) L (Y - 1)}{1 + \vartheta (Y - 1)} \quad (5)$$

$$\equiv \frac{(1 - n_0) \vartheta (1 - \vartheta) L (Z - 1)}{Z - \vartheta (Z - 1)}$$

Der von $B(\vartheta)$ zu subtrahierende Diffusionsstrom im ungestörten Strahl, $B_0(\vartheta)$, wurde wie oben zwi-

schen dem aus der Messung von $A_0(\vartheta_0)$ (vgl. Abb. 4) folgenden Wert $B_0(\vartheta_0)$ und dem Wert $B_0(\vartheta = 1) = 0$ interpoliert.

Das Ergebnis der Auswertung ist für die in Abb. 4 a dargestellten Meßreihen in Abb. 4 b wiedergegeben. Dabei wurden die aus den Konzentrationsmessungen für He und für Ar resultierenden, unabhängigen Ergebnisse für ΔB als Kreise bzw. Dreiecke getrennt eingezeichnet, um einen typischen Eindruck von der Streuung dieser Messungen zu vermitteln. Dagegen wurden bei der durchgezogenen Kurve, die wie in Abb. 3 b punktweise aus dem Kurvenverlauf von $\vartheta(\xi)$ und $Y(\xi)$ bzw. $Z(\xi)$ berechnet wurde, die aus den He- und Ar-Messungen folgenden Werte von ΔB von vornherein arithmetisch gemittelt. Genauso wurde bei den folgenden Abb. 7 und 8 auch mit den „Meßpunkten“ für ΔB verfahren¹⁵.

III. Einfluß der Gasdichte auf den Diffusionsstrom im Verdichtungsstoß

Abb. 6 zeigt die Ergebnisse von vier Versuchsreihen, die mit dem Gemisch aus 80% He und 20% Ar unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Einlaßdrücken ausgeführt wurden. Die zugehörigen Kurven für den zusätzlichen Entmischungsstrom ΔB sind in Abb. 7 a zusammengestellt. In Abb. 7 b sind der Maximalwert des Entmischungsstromes, ΔB_m , der zum Maximum von ΔB gehörende Nadelabstand ξ_m , und die Halbwertsbreite der ΔB -Kurven, $(\Delta \xi)_{1/2}$, in Abhängigkeit vom Einlaßdruck aufgetragen.

Mit steigendem Einlaßdruck erstreckt sich der Bereich mit konstantem Abschälverhältnis und Trennfaktor immer mehr auch auf positive ξ -Werte, d. h. auf solche Nadelstellungen, bei denen die Nadelspitze vor der Abschäleröffnung steht. Gleichzeitig wird der Abstandsbereich, in dem ein zusätzlicher Diffusionsstrom ΔB auftritt, immer schmaler. Dabei konvergiert die Lage des Maximums von ΔB gegen eine feste Grenzlage, $\approx 0,95$ mm vor der Abschäleröffnung. Beide Effekte sind mit dem Übergang zu gasdynamischen Strömungsbedingungen, insbesondere mit der Abnahme der Tiefe der Stoßfront bei

¹⁴ F. ZIGAN, Dissertation, Marburg 1958.

¹⁵ Die zur Auswertung der Versuche erforderlichen numerischen Rechnungen wurden mit der im Kernforschungszentrum Karlsruhe vorhandenen elektronischen Rechenanlage ZUSE 22 ausgeführt.

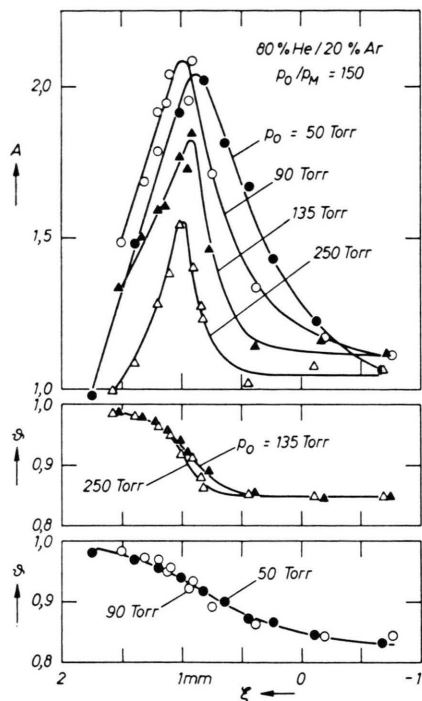


Abb. 6. Trennfaktor A (He/Ar) und Abschälverhältnis φ in Abhängigkeit von der Nadelstellung ξ für das Gemisch 80% He/20% Ar bei verschiedenen Einlaßdrücken p_0 und konstantem Expansionsverhältnis $p_0/p_M=150$ ($p_K=p_M$).

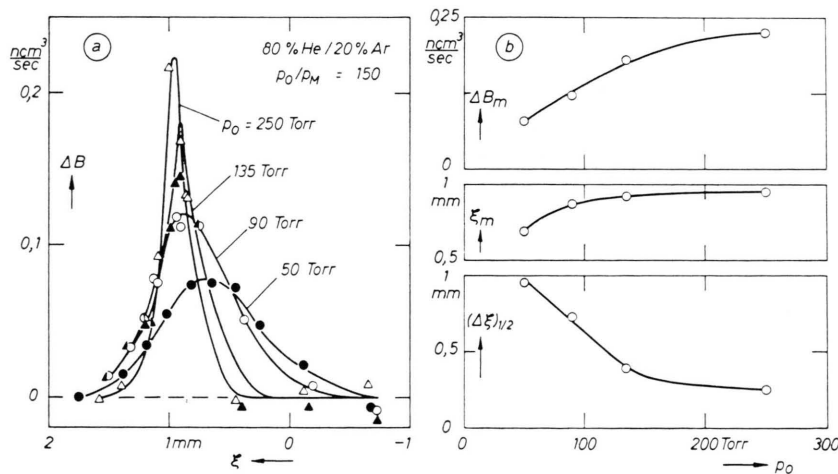


Abb. 7. a) Der Diffusionsstrom ΔB in Abhängigkeit von ξ für die in Abb. 6 dargestellten Versuchsreihen. b) Die aus Abb. 7 a) entnommenen Werte des maximalen Diffusionsstromes ΔB_m , des zugehörigen Nadelabstandes ξ_m , der Halbwertsbreite der ΔB -Kurven, $(\Delta \xi)_{1/2}$, in Abhängigkeit vom Einlaßdruck p_0 .

¹⁶ Die fiktive KNUDSEN-Zahl hinter dem MACHSchen Verdichtungsstoß⁵, die ein Maß für die Abweichung vom gasdynamischen Strömungsverhalten ist, beträgt bei den in Abb. 6 dargestellten Versuchen $K=0,11$ für $p_0=50$ Torr bzw. $K=0,022$ für $p_0=250$ Torr. Danach besitzt der ungestört expandierende Strahl bei $p_0=250$ Torr im ganzen interessierenden Strömungsbereich weitgehend gasdynamische Eigenschaften, während der Strömungsverlauf bei $p_0=50$ Torr bereits deutlich zum Übergangsbereich zwischen gasdynamischem und molekularem Verhalten gehört. Bei der Berechnung von K wurde eine mit den Molenbrü-

der Erhöhung der Gasdichte, zu erklären¹⁶. Die Grenzlage des Maximums von ΔB stimmt bis auf $\pm 0,1$ mm mit der Nadelstellung überein, bei der nach den Schlierenaufnahmen der von der Nadel erzeugte Verdichtungsstoß auf die Abschälerschneide trifft.

Die Halbwertsbreite der ΔB -Kurven fällt mit steigendem Einlaßdruck monoton ab. Ihr Absolutbetrag entspricht im ganzen untersuchten Druckbereich etwa 3–4 mittleren freien Weglängen im Schwerpunktsystem des ungestörten Strahls am Ort der Abschälöffnung. Damit stimmt die Halbwertsbreite der ΔB -Kurven ungefähr mit der unter gasdynamischen Bedingungen zu erwartenden Tiefe der Stoßfront überein¹⁷. Hieraus und aus dem Absolutbetrag der Grenzlage von ΔB_m (s. o.) kann gefolgert werden, daß der zusätzliche Diffusionsstrom im wesentlichen in der Stoßzone zustande kommt.

Während der maximale Trennfaktor nach Abb. 6 im untersuchten Druckbereich (zwischen 50 und 90 Torr) ein Maximum durchläuft, steigt das Maximum des Entmischungsstromes, ΔB_m , mit p_0 monoton an und nähert sich nach Abb. 7 b) anscheinend einem

chen von He und Ar als Gewichtungsfaktoren gemittelte mittlere freie Weglänge des Gemisches zugrunde gelegt.

¹⁷ Für ein einheitliches, 1-atomiges Gas wurde die Tiefe der Stoßfront durch Messungen an Stoßwellenrohren für MACH-Zahlen von $\approx 2,5$ –6 zu 3–4 mittleren freien Weglängen im Schwerpunktsystem vor dem Stoß bestimmt; vgl. z. B. M. LINZER u. D. F. HORNIG, Phys. Fluids **6**, 1661 [1963] sowie M. CAMAC, Phys. Fluids **7**, 1076 [1964]. Für ein Gasgemisch mit großer Massendifferenz ist wegen der partiellen Entmischung der Komponenten eine darüber hinausgehende Verbreiterung der Stoßfront zu erwarten⁶.

maximalen Grenzwert¹⁸. Der Entmischungsstrom im Verdichtungsstoß ist demnach unter gasdynamischen Strömungsbedingungen offenbar unabhängig von der Gasdichte, genauso wie ein normaler Diffusionsstrom.

Da der relative Druckgradient in der Stoßzone proportional zur Gasdichte, die Diffusionsfläche bzw. das „Einzugsgebiet“ des Entmischungsstromes ΔB aber umgekehrt proportional zur Gasdichte ist⁵, bedeutet das experimentelle Ergebnis, daß die Diffusionsstromdichte auch innerhalb der Stoßfront, d. h. in einem Gebiet mit relativ starker Druckänderung pro freie Weglänge, proportional zum relativen Druckgradienten ist, wie dies für die normale Druckdiffusion in der ersten Näherung der Gaskinetik zutrifft.

IV. Vergleich des Diffusionsstromes für verschiedene binäre Gasgemische

Um einen Überblick über die Abhängigkeit des Diffusionsstromes in der Stoßfront von den gaskinetischen Eigenschaften der Gemisch-Komponenten zu gewinnen, wurden unter praktisch gasdynamischen Strömungsbedingungen ΔB -Kurven für verschiedene binäre Gemische gemessen. Abb. 8 zeigt das Ergebnis für äquimolare Gemische von He/Ar, He/N₂ und N₂/Ar, jeweils bei Einlaßdrücken von 150 und 250 Torr.

Die Abhängigkeit des Abschälverhältnisses von der Nadelstellung ξ stimmt bei dem Gemisch aus 50% He/50% Ar (Abb. 8 a) innerhalb der Fehlergrenze mit der entsprechenden Kurve für das Gemisch aus 80% He/20% Ar (Abb. 6, $p_0 = 250$ Torr) überein, wie es für Gase mit demselben Adiabatenexponenten κ zu erwarten ist. Auch bei den Gemischen He/N₂ und N₂/Ar, für die κ ebenfalls gleich ist, stimmen die ϑ -Kurven untereinander sehr gut überein (Abb. 8 b und c). Darüber hinaus ist jedoch auch die Abweichung gegenüber den 1-atomigen Gemischen nur geringfügig; sie macht sich praktisch nur in einem etwas höheren Ausgangswert, $\vartheta_0 = 0,87$ an Stelle von $\vartheta_0 = 0,85$ für die 1-atomigen Gemische, bemerkbar.

Die Lage und der Absolutwert des Maximums von ΔB sind nach Abb. 8 bei allen drei Gemischen im untersuchten Druckbereich innerhalb der Fehler-

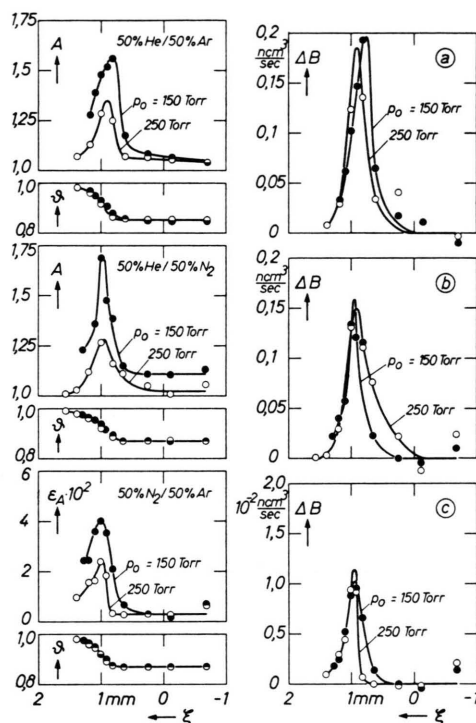


Abb. 8. Trennfaktor A bzw. Elementareffekt ε_A , Abschälverhältnis ϑ und Diffusionsstrom ΔB in Abhängigkeit von der Nadelstellung ξ für äquimolare Gemische von He/Ar (a), He/N₂ (b) und N₂/Ar (c); jeweils für $p_0 = 150$ Torr (●) und 250 Torr (○), $p_0/p_M = 200$, $p_K = p_M$.

grenze vom Einlaßdruck unabhängig. Der maximale Entmischungsstrom ist für das He/N₂-Gemisch um etwa 20%, für das N₂/Ar-Gemisch dagegen etwa um den Faktor 18 kleiner als für das He/Ar-Gemisch. Dieses Ergebnis ist qualitativ mit dem Unterschied in der relativen Massendifferenz und der Diffusionskonstanten dieser Gaspaare zu erklären⁵.

Im folgenden werden die experimentellen Ergebnisse quantitativ mit den Aussagen verglichen, die bei Gültigkeit des Druckdiffusionsansatzes in der ersten Näherung der Gaskinetik für den Entmischungsstrom zu erwarten wären. Die Diffusionsströme in zwei verschiedenen Gasgemischen lassen sich in übersichtlicher Weise nur im Fall gleicher Adiabatenexponenten vergleichen, weil nur unter dieser Voraussetzung die MACH-Zahl der Strömung und der Verdichtungsstoßwinkel an der Nadel und damit auch der relative Druckgradient in der Stoß-

¹⁸ Das geht auch aus den in Abb. 8 gezeigten Versuchen hervor, in denen sich bei anderen Gasgemischen jeweils für $p_0 = 150$ und 250 Torr innerhalb der Fehlergrenze gleiche Maximalwerte von ΔB ergeben haben. Die Versuche waren

wegen der begrenzten Pumpkapazität der zur Verfügung stehenden Pumpen auf Einlaßdrücke $p_0 \leq 250$ Torr beschränkt.

zone gleich sind und daher beim Vergleich herausfallen¹⁹. Unter dieser Voraussetzung gilt für den Druckdiffusionsstrom die Proportionalität:

$$B \sim n_1 n_2 (\nu D_{12}) \cdot \frac{\Delta m}{\bar{m}} \sim \frac{n_1(1-n_1)}{S_{12} \cdot \sqrt{m_{12}}} \cdot \frac{\Delta m}{\bar{m}}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten n_1 und n_2 die Molenbrüche der beiden Gaskomponenten, ν die Gesamteilchendichte,

$$D_{12} = \frac{3}{8} \cdot \frac{1}{\nu S_{12}} \cdot \sqrt{\frac{\pi k T}{2 m_{12}}}$$

die Diffusionskonstante des Gemisches, S_{12} den gaskinetischen Streuquerschnitt für Stöße der beiden Teilchensorten, $m_{12} = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$ die reduzierte Masse und $\Delta m / \bar{m}$ die relative Massendifferenz, die mit der mittleren Masse des Gemisches, $\bar{m} = n_1 m_1 + n_2 m_2$ zu bilden ist. Beim folgenden Vergleich werden die örtlichen Molenbrüche und die mittlere Masse durch die Ausgangswerte n_0 , $1 - n_0$ und \bar{m}_0 ersetzt, was im Hinblick auf die verhältnismäßig geringen Konzentrationsverschiebungen im ungestörten Strahl und im Verdichtungsstoß sicher zulässig ist.

In Tab. 1 sind die experimentellen und die nach Gl. (6) berechneten *Verhältnisse* der Entmischungsströme ΔB_m für je zwei Gasgemische zusammengestellt. Dabei wurde neben den untersuchten äquimolaren Gemischen (Abb. 8) auch das Gemisch 80% He/20% Ar (Abb. 7) sowie das natürliche Argonisotopengemisch (Abb. 3 und 10) zum Vergleich herangezogen²⁰.

Gas „i“	Gas „k“	$\left(\frac{\Delta B_i}{\Delta B_k}\right)_{\text{exp}}$	$\left(\frac{\Delta B_i}{\Delta B_k}\right)_{\text{Druckdiff.}}$
80 He/20 Ar	50 He/50 Ar	1,2	1,22
80 He/20 Ar	nat. Ar ³⁶ /Ar ⁴⁰	$6,1 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^3$
50 He/50 N ₂	50 N ₂ /50 Ar	14	14,9
50 He/50 Ar	50 N ₂ /50 Ar	18	15,7

Tab. 1. Vergleich der für verschiedene Gasgemische gemessenen und nach dem Druckdiffusionsansatz berechneten Diffusionsströme im Verdichtungsstoß.

¹⁹ Die Gültigkeit dieser Voraussetzung wird im folgenden auch beim Vergleich des He/Ar- und des N₂/Ar-Gemisches zugrunde gelegt, obwohl diese Gase sich im Adiabatenexponenten unterscheiden. Das scheint gerechtfertigt, weil der Unterschied im Strömungsverhalten dieser Gase nur gering ist (vgl. Abb. 8).

²⁰ Für den gaskinetischen Wirkungsquerschnitt $S_{12} = \pi \sigma_{12}^2$ wurden die folgenden Werte benutzt, die für 0 °C gelten:

Nach Tab. 1 stimmen die gemessenen und die nach dem Druckdiffusionsansatz berechneten Verhältnisse der Entmischungsströme für die untersuchten Gasgemische innerhalb der Fehlergrenze überein. Demnach besteht für den Entmischungsstrom im Verdichtungsstoß offenbar auch die gleiche Abhängigkeit von den Eigenschaften des Gasgemisches (Zusammensetzung, gaskinetischer Wirkungsquerschnitt, relative Massendifferenz), wie sie nach dem Diffusionsansatz der ersten Näherung der Gaskinetik für die *Druckdiffusion* gilt.

V. Steigerung der Isotopenentmischung im Verdichtungsstoß durch ein leichtes Zusatzgas

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, daß sich die normale Trenndüsenentmischung eines schweren Isotopengemisches dadurch erheblich steigern läßt, daß diesem Isotopengemisch ein Überschuß eines wesentlich leichteren Gases beigefügt wird¹³. Beispielsweise nimmt der elementare Trenneffekt der Argonisotope beim Zusatz von Helium im Molverhältnis 9 : 1, bei konstant gehaltenem Ar-Durchsatz, im Mittel um den Faktor 1,7 zu. Qualitativ läßt sich der Effekt damit erklären, daß durch das leichte Zusatzgas die gerichtete Strömungsgeschwindigkeit erhöht, die für den Entmischungsvorgang schädliche Wirkung der ungeordneten Bewegung der Isotopenkomponenten also relativ zurückgedrängt wird. Es konnte gezeigt werden, daß die Wirkung des leichten Zusatzgases mit dem Druckdiffusionsansatz für die Entmischung auch weitgehend quantitativ zu erklären ist.

Eine ähnliche Wirkung des leichten Zusatzgases war nach dem früher beschriebenen kinetischen Modell auch für die Entmischung im Verdichtungsstoß zu erwarten⁵. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage wurde daher bei den in Abb. 6 dargestellten Trennversuchen mit dem Gemisch aus 80% He und 20% Ar neben dem Trennfaktor A (He/Ar) auch der elementare Trenneffekt der Argonisotope, ϵ_A (Ar³⁶

Gaspaar	He/N ₂	He/Ar	N ₂ /Ar	Ar ³⁶ /Ar ⁴⁰
$\sigma_{12}^2 [10^{-16} \text{ cm}^2]$	8,70	8,53	13,75	13,45

(S. CHAPMAN U. T. G. COWLING, *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*, Cambridge University Press, London 1952, S. 229, Tab. 19). Ein möglicher Unterschied in der Temperaturabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes der verschiedenen Gase wird beim folgenden Vergleich also nicht berücksichtigt.

(Ar⁴⁰), gemessen. Abb. 9 a zeigt das Ergebnis, zusammen mit den zugehörigen Kurven für das Abschälverhältnis des Argonanteils ϑ (Ar), das sich auf Grund der Materialbilanz aus der Beziehung

$$\frac{1}{\vartheta(\text{Ar})} = 1 + \frac{1-\vartheta}{\vartheta} \cdot \frac{N_K(\text{Ar}^{40})}{N_M(\text{Ar}^{40})}$$

ergibt¹³. Die aus Abb. 9 a berechneten Kurven für den Diffusionsstrom des leichten Argonisotops sind in Abb. 9 b zusammengestellt.

Ein Vergleich von Abb. 9 mit Abb. 6 und 7 a zeigt, daß die Kurven für das Abschälverhältnis, den Elementareffekt der Trennung und den Diffusionsstrom der Argonisotope mit steigendem Einlaßdruck in ganz ähnlicher Weise den Übergang zu gasdynamischen Strömungsbedingungen widerspiegeln, wie dies oben an Hand der He/Ar-Entmischung diskutiert wurde. Die aus Abb. 9 abzulesenden Halbwertsbreiten der ΔB -Kurven und die Grenzlage des Maximums von ΔB bei großen Einlaßdrücken stimmen weitgehend mit den in Abb. 7 b dargestellten Werten für die He/Ar-Entmischung überein. Unterschiedlich

ist lediglich die Druckabhängigkeit von ξ_m : Während ξ_m für die He/Ar-Entmischung mit steigendem Einlaßdruck von kleinen Werten auf den Endwert ($\approx 0,95$ mm) ansteigt, ist ξ_m für die Isotopenentmischung im untersuchten Bereich innerhalb der Fehlergrenze unabhängig von p_0 . Das ist verständlich, wenn man bedenkt, daß die Entmischung der Argonisotope bei niedrigen Einlaßdrücken erst im hinteren Bereich der diffusen Verdichtungsstoßfront wirksam wird, weil erst dort die wesentliche Umlenkung der Argonkomponente erfolgt.

In Abb. 10 sind die aus Abb. 9 entnommenen Werte des maximalen Trenneffektes und des maximalen Diffusionsstromes der Argonisotope in Abhängigkeit vom molaren Argondurchsatz durch die Düse aufgetragen. Außerdem sind Vergleichswerte für reines Argon bei $p_0 = 50$ Torr (Abb. 3), 75 Torr und 100 Torr eingetragen. Man sieht, daß durch den He-Zusatz im Molverhältnis 4 : 1 der Diffusionsstrom der Argonisotope im Verdichtungsstoß, bei gleichem Argondurchsatz, im Mittel um den Faktor 1,8 vergrößert wird. Demnach hat der Zusatz eines

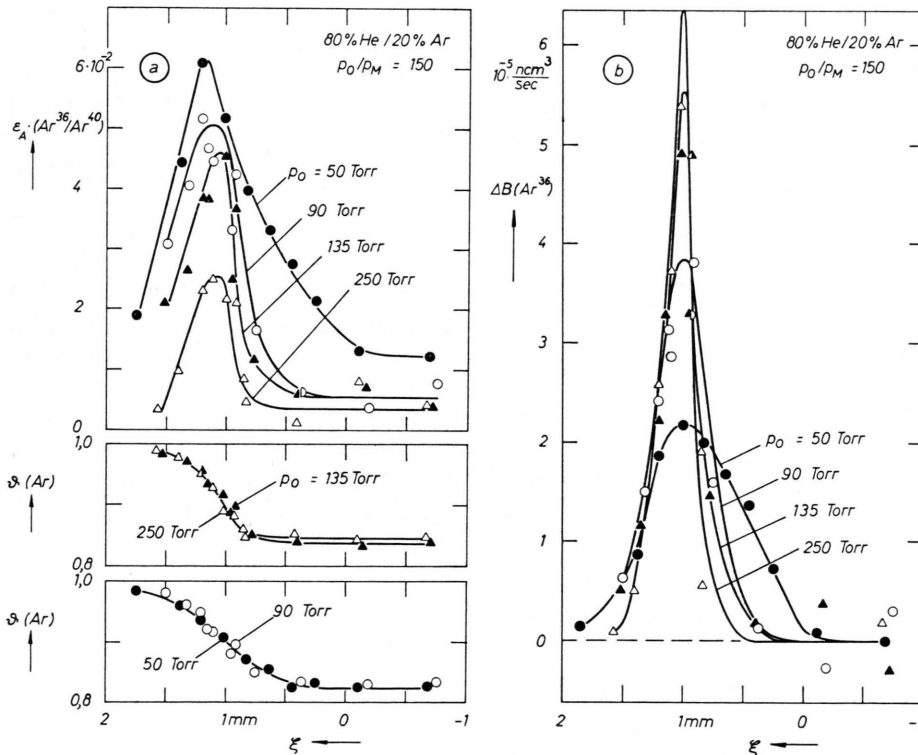


Abb. 9. Der Elementareffekt der Trennung der Argonisotope, $\epsilon_A(\text{Ar}^{36}/\text{Ar}^{40})$, das Abschälverhältnis des Argonanteils, $\vartheta(\text{Ar})$, und der Diffusionsstrom des leichten Argonisotops, $\Delta B(\text{Ar}^{36})$, für die in Abb. 6 dargestellten Versuche mit dem Gemisch aus 80% He und 20% Ar.

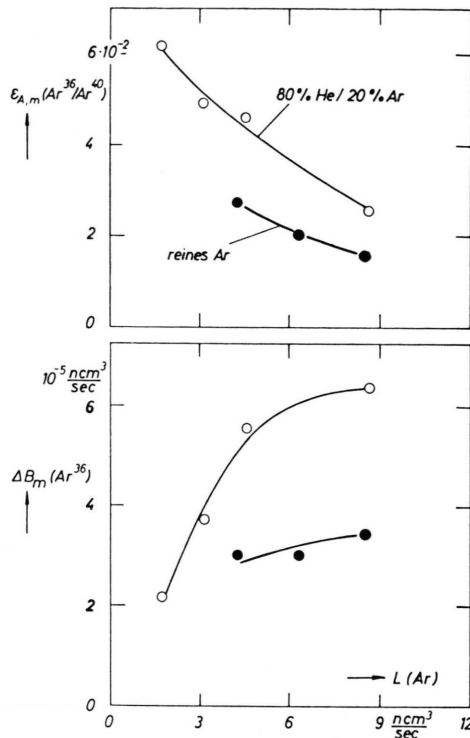


Abb. 10. Die aus Abb. 9 entnommenen Maximalwerte des elementaren Trenneffektes und des Diffusionsstromes der Argonisotope im Gemisch 80% He/20% Ar in Abhängigkeit vom molaren Argondurchsatz durch die Düse (○) sowie entsprechende Vergleichswerte für das natürliche Argonisotopengemisch (●).

leichten Gases auf die Entmischung eines schweren Isotopengemisches im Verdichtungsstoß offenbar auch quantitativ eine ganz ähnliche Wirkung wie sie früher bei der normalen Trenndüsenentmischung in Strahlbereichen mit „stetigem“ Druckverlauf festgestellt wurde.

VI. Diskussion der Ergebnisse

Bei den oben beschriebenen Versuchen wird der Diffusionsstrom in einem schrägen Verdichtungsstoß für verschiedene Gas- und Isotopgemische bei ver-

schiedenen Einlaßdrücken bzw. Gasdichten experimentell bestimmt. Da im Verdichtungsstoß Gasdichte und relativer Druckgradient gekoppelt sind, ebenso wie der gaskinetische Wirkungsquerschnitt und die relative Massendifferenz bei den untersuchten Gaspaaren, kann der Einfluß dieser Größen auf den Diffusionsstrom aus diesen Versuchen zwar nicht *getrennt* entnommen werden. Die Ergebnisse lassen sich jedoch zwanglos offenbar nur so interpretieren, daß die Diffusionsstromdichte in der Stoßzone unter gasdynamischen Strömungsbedingungen proportional zum Produkt aus Gesamt-Teilchendichte und Diffusionskonstante (d. h. unabhängig von der Gasdichte) und proportional zur relativen Massendifferenz und zum relativen Druckgradienten ist. Das wäre, abgesehen von einem evtl. Unterschied im Zahlenfaktor, der gleiche Zusammenhang wie bei der Druckdiffusion im Rahmen der ersten Näherung der Gaskinetik.

Ein solches Ergebnis war auf Grund der früheren Versuche über die Umkehrung der Trenndüsenentmischung in überexpandierten Gasstrahlen und auf Grund einer kinetischen Betrachtung über den Entmischungsvorgang in Verdichtungsstößen erwartet worden⁵. Es ist aber insofern doch bemerkenswert, weil es darauf hinweist, daß der Gültigkeitsbereich der ersten Näherung der Gaskinetik anscheinend wesentlich größer ist als man nach der Herleitung, die kleine relative Zustandsänderungen pro freie Weglänge voraussetzt, erwarten konnte.

In diesem Zusammenhang ist eine Abschätzung des relativen Druckanstieges pro freie Weglänge innerhalb der Verdichtungsstoßfront von Interesse: Für die Abschätzung benötigt man die mit der Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Stoßfront gebildete MACH-Zahl M_{\perp} , die bei den vorliegenden Versuchen unter gasdynamischen Bedingungen für ein 1-atomiges Gas etwa 3 betragen dürfte²¹. In einem senkrechten Verdichtungsstoß mit $M_{\perp} = 3$ steigt der Druck bei einem Gas mit $\kappa = 5/3$ um den

²¹ Bei isentropem Strömungsverlauf, der bei den vorliegenden Versuchen beim höchsten Einlaßdruck ($p_0 = 250$ Torr) im Strömungsbereich zwischen Düse und Abschäler bei zurückgezogener Nadel weitgehend verwirklicht sein dürfte, beträgt die MACH-Zahl am Ort der Abschäleröffnung für ein Gas mit $\kappa = 5/3$ ungefähr 7,8. Aus der Richtung des konischen Verdichtungsstoßes, die aus den Schlierenbildern abgelesen werden kann, und aus der bekannten Strömungsrichtung (Radialströmung mit Quelle dicht hinter der Düsenmündung) ergibt sich an der Abschälerschneide ein Anströmwinkel $\psi \approx 25^\circ$ zwischen Strömungsrichtung und Stoßrichtung. Daraus folgt $M_{\perp} = M \cdot \sin \psi \approx 3,3$.

²² Vgl. z. B. K. OSWATITSCH, Gasdynamik, Springer-Verlag, Wien 1952, S. 27.

²³ Bei einem senkrechten Verdichtungsstoß mit $M_{\perp} = 3$ beträgt die Tiefe der Stoßfront etwa 3,3 mittlere freie Weglängen im Schwerpunktssystem vor dem Stoß¹⁷. Das entspricht bei stationärer Strömung ungefähr 1 mfW im Laborsystem im Strömungszustand *vor* dem Stoß bzw. ≈ 10 mfW im Laborsystem *hinter* dem Stoß. Die Anzahl der Zusammenstöße, die ein Teilchen beim Durchlaufen der Stoßfront im Mittel erfährt, liegt zwischen diesen beiden Werten, dürfte also ungefähr 5–6 betragen.

Faktor 11 an²². Die Zahl der Zusammenstöße, die ein Teilchen beim Durchlaufen der Stoßzone im Mittel erfährt, dürfte in diesem Fall etwa 5–6 betragen²³. Daraus ergibt sich ein mittlerer Druckanstieg um den Faktor 1,5–1,6 pro freie Weglänge.

Da sich die hier beschriebenen Versuche nur auf diesen einen Wert der Verdichtungsstoßstärke beschränken, bleibt die Frage offen, ob sich bei größerer Stoßstärke evtl. doch stärkere Abweichungen

der Diffusion in der Stoßfront im Vergleich zur normalen Druckdiffusion ergeben würden²⁴. Zur experimentellen Klärung dieser Frage sind weitere Versuche vorgesehen, bei denen durch Verwendung größerer Pumpen wesentlich höhere MACH-Zahlen erzielt werden können und gleichzeitig auch ein größerer Druckbereich zu erfassen ist.

Herrn Prof. Dr. E. W. BECKER danken wir für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit.

²⁴ Ein solches Verhalten wäre nicht ungewöhnlich, wenn man zum Vergleich an die bekannten Untersuchungen über die Tiefe der Stoßfront in Abhängigkeit von der MACH-Zahl denkt. Danach stimmt die gemessene Tiefe der Stoßfront für $M < 2$ ungefähr mit den Werten überein, die aus den NAVIER-STOKESschen Bewegungsgleichungen (die der ersten

Näherung der Gaskinetik entsprechen) abgeleitet werden. Dagegen wurden bei höheren MACH-Zahlen, z. B. $M \gtrsim 5$, erhebliche Abweichungen zwischen den gemessenen und den in dieser Näherung berechneten Tiefen der Stoßfront gefunden (vgl. ¹⁷, sowie z. B. J. N. BRADLEY, Shock Waves in Chemistry and Physics, Methuen, London 1962).

Diffusion von HT, DT und T₂ in H₂ und D₂ bei 24⁰ C

W. REICHENBACHER *, P. MÜLLER und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforschg. **20 a**, 1529–1536 [1965]; eingegangen am 28. August 1965)

Der Diffusionskoeffizient D von HT-, DT- und T₂-Spuren in H₂ und D₂ bei 24 °C und 1 Atm. wurde gemessen. Es zeigen sich Abweichungen vom $D \sim \mu^{-1/2}$ -Gesetz (μ = reduzierte Masse der Diffusionspartner), sie sind aber zum Teil erheblich kleiner als nach anderen diesjährigen Publikationen. Durch eine Ausgleichsrechnung ergeben sich aus unseren 6 gemessenen D -Werten die drei Koeffizienten der Darstellung

$$2(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}} = 0,111 m_{\text{I II}} + 0,049 (m_{13}^2 - m_{24}^2) + 0,083 (m_{AC}^2 + m_{BD}^2 - m_{AC}^2 - m_{BD}^2).$$

Dabei ist generell $x_{ik} = (x_i - x_k) / (x_i + x_k)$. I und II bezeichnen Gemische und 1, 2, 3 und 4 bezeichnen Moleküle. Für die Massen gilt $m_1 = m_A + m_C$, $m_3 = m_B + m_D$, $m_2 = m_a + m_c$, $m_4 = m_b + m_d$, $m_I = m_1 + m_3$, $m_{II} = m_2 + m_4$. Im Zusammenhang mit den Abweichungen vom $D \sim \mu^{-1/2}$ -Gesetz werden die aus den Molekülspektren berechneten Unterschiede der Kernabstände, die Aussagen des Modells der rauhen Kugeln und die Beiträge der zweiten Näherung der kinetischen Gastheorie diskutiert.

Nachdem sich der große Einfluß der innermolekularen Massenverteilung auf die Thermodiffusion isotoper Wasserstoffmoleküle gezeigt hatte¹, war es von Interesse, die Auswirkungen der Zweiatomigkeit auch bei der normalen Diffusion zu studieren. Wir haben zu diesem Zweck die Diffusion der Tritium-haltigen Wasserstoffmoleküle HT, DT und T₂, die jeweils in Spurenkonzentrationen vorlagen, in H₂ und D₂ untersucht, und zwar bei 24 °C und Atmosphärendruck.

Die nunmehr zu dieser Frage vorliegenden experimentellen Arbeiten sind aus Tab. I ersichtlich.

Da das Verhältnis zweier Interdiffusionskoeffizienten isotoper Moleküle hauptsächlich durch das Verhältnis der Wurzeln aus den reduzierten Massen der Diffusionspartner gegeben ist und nur die kleinen Abweichungen von diesem Gesetz interessieren, andererseits bei Diffusionsmessungen in Gasen eine Genauigkeit selbst von 1% schon sehr schwer zu erreichen ist, können bei derartigen Messungen nur mit großen Fehlergrenzen behaftete Ergebnisse bezüglich der Abweichungen erwartet werden. In der Tat stimmen unsere Ergebnisse gar nicht mit denen von AMDUR und BEATY⁷ und nur knapp mit denen

* Zweiter Teil der Dissertation Mainz 1965.

¹ W. REICHENBACHER u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **19 a**, 1051 [1964] und weitere dort aufgeführte Literatur.