

Anreicherung natürlicher und radioaktiver Kryptonisotope im Trennrohr

J. MEINRENKEN *

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. 22 a, 1261—1266 [1967]; eingegangen am 5. April 1967)

An drahtgeheizten Trennrohren wird der Einfluß des Druckes bis zu 760 Torr, der Temperatur zwischen 1050 und 2050 °K und des Rohrdurchmessers zwischen 7,1 und 12,4 mm auf die Trennung eines Gemisches natürlicher Kryptonisotope gemessen. Für eine energetisch günstige Trennung eignen sich Trennrohre mit einem Durchmesser $d=8$ mm am besten. Vergleichende Versuche an mit Gleichstrom beheizten, ruhigen Drähten ergeben überraschend, daß bei mit Wechselstrom beheizten und deshalb schwingenden Trennrohrdrähten erhöhte Trennleistungen erzielbar sind. In einer Anlage aus 12 Rohren mit einer Gesamtlänge von 40 m wird das Verhalten der Kryptonisotope in größeren Anlagen, besonders die Anreicherung von Mittelisotopen, studiert. Die gute Übereinstimmung gemessener und mit einem halbempirischen Verfahren von CLUSIUS und VARDE berechneter Werte rechtfertigt eine Berechnung der Konzentrationsverteilung polynärer, isotoper Gemische in geschlossenen Trennrohren aus vorgegebenen Konzentrationen und den an einzelnen Rohren bestimmten, charakteristischen Trenneigenschaften. Die Ergebnisse können auf jedes beliebige Gemisch stabiler und radioaktiver Kryptonisotope übertragen werden. So läßt sich radioaktives ^{85}Kr in einer Anlage von 8 charakteristischen Längen um das 2,5-fache anreichern.

Der erste Versuch, die Isotope des natürlichen Kryptons (s. Tab. 1) anzureichern, wurde im Jahre 1942 mit der Isolierung von 98,3-proz. ^{84}Kr und 99,5-proz. ^{86}Kr abgeschlossen¹. Dies ermöglichte 1960 die neue Meterdefinition auf der Grundlage der vom Nuklid $^{86}_{36}\text{Kr}$ beim Übergang $5d_5 \rightarrow 2p_{10}$ im Vakuum ausgesandten Strahlung². Darüber hinaus bekam in den vergangenen Jahren das als Spaltprodukt in Atomreaktoren anfallende Krypton mit einem Gehalt von 5% radioaktivem ^{85}Kr (s. Tab. 1) eine gewisse Bedeutung, da es neben Tritium als Anregungsmedium für Atomlichtquellen geeignet ist³. Jedoch ist die Helligkeit dieser Atomleuchten wegen des zu geringen Gehaltes an ^{85}Kr nicht mit elektrischem Licht vergleichbar. Somit erschien eine eingehende Untersuchung der Voraussetzungen für die Darstellung der Kryptonisotope im Trennrohr, besonders für die Anreicherung des ^{85}Kr , wünschenswert.

1. Da für drahtbeheizte Trennrohre die Trennleistungen, die nach den strengen Trennrohrtheorien von FLEISCHMANN—JENSEN—WALDMANN und FURRY—JONES—ONSAGER berechnet werden können⁴, oftmals von den gemessenen beträchtlich abweichen⁵, wurde zuerst der Einfluß des Druckes, der Temperatur und des Rohrdurchmessers auf die Anreicherung natür-

licher Kryptonisotope in einzelnen Trennrohren experimentell geklärt. Auf besondere Versuche mit Reaktor-Krypton konnte verzichtet werden, da sich die für die Anreicherung des ^{85}Kr notwendigen Angaben aus den Ergebnissen dieser Untersuchung ableiten lassen.

2. Da praktisch verwertbare Voraussagen über die in Trennrohranlagen zu erwartenden Trennleistungen wichtig sind, wurde von CLUSIUS und VARDE⁶ ein halbempirisches Verfahren entwickelt, nach welchem die Konzentrationsverteilung polynärer, isotoper Gemische im geschlossenen Trennrohr bei vorgegebenen Ausgangskonzentrationen berechnet werden kann. Die nach diesem Verfahren ermittelten und die an einer Trennrohranlage gemessenen Werte zeigen eine gute Übereinstimmung und rechtfertigen eine Berechnung der Trennleistungen von Trennrohranlagen bei Kenntnis der an einzelnen Rohren bestimmten, charakteristischen Trennlängen.

3. Da geeignete Hilfsgase die Trennleistungen in isotopen Gemischen verbessern können, wurden CF_4 und DBr als Zusätze zum Krypton näher untersucht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sollen nach ergänzenden Experimenten in einer späteren Veröffentlichung mitgeteilt werden.

* Jetzt: Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, 34 Göttingen, Bürgerstr. 50.

¹ K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Z. phys. Chem. B 52, 348 [1942].

² K. CLUSIUS, Experientia 19, 169 [1963].

³ E. J. WILSON u. J. D. H. HUGHES, Contemp. Phys. 1/1, 62 [1960].

⁴ R. FLEISCHMANN u. H. JENSEN, Ergebn. exakt. Naturw. 20, 121 [1942]. — R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. 18, 151 [1946].

⁵ E. MORF, Dissertation Zürich 1964. — J. MEINRENKEN, Dissertation Zürich 1965.

⁶ K. CLUSIUS u. E. VARDE, Helv. Chim. Acta 46, 2146 [1963].



Einfluß der Temperatur

1. Der Verlauf des Trennfaktors der Kryptonisotope wurde in Abhängigkeit vom Druck für drei verschiedene Temperaturen an einem gläsernen, drahtgeheizten und wassergekühlten Trennrohr von 12,4 mm innerem Durchmesser und 2950 mm Länge gemessen. Der elektrische Strom für den 0,4 mm starken Heizdraht aus Wolfram, der alle 150 mm mit Dreiecken und Federn aus Platin-Iridium zentriert war, wurde am unteren Ende über einen angeklebten Chrom-Nickel-Stift zugeführt, der in Quecksilber eintauchte und die thermische Ausdehnung des Drahtes abfing. Die beim Ausheizen zwischen 1500 und 1600 °K längs des Wolframdrahtes beobachtete, ungleichmäßige Temperaturverteilung⁵, die den Draht gelegentlich durchschmelzen läßt, wurde durch entsprechende Regulierung des Heizstromes beseitigt. An den Rohrenden befanden sich Entnahmestellen für die Gasproben mit einem Volumen von 5 bis 7,5 cm³. Die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung schwankte zwischen 0,2 und 2 Stunden. Die einzelnen Versuche wurden bis zu 24 h ausgedehnt, so daß der Gleichgewichtszustand stets innerhalb der Fehlergrenzen erreicht war. Für alle Versuche wurde reines Krypton mit der in der Literatur angegebenen Zusammensetzung⁷ verwendet (s. Tab. 1). Die Gasproben wurden mit einem Massenspektrometer CH4 der MAT Atlas-Werke, Bremen, analysiert.

Massenzahl	78	80	82	83	84	85*	86
Atom-Proz. im natürlichen Kr	0,34	2,2	11,5	11,5	57,0	—	17,4
Atom-Proz. im UKAEA-Kr	0,2	1,1	5,8	12,8	41,5	3,8	34,8

Tab. 1. Häufigkeit der Isotope im natürlichen und in dem von Großbritannien (UKAEA) erhältlichen Reaktor-Krypton.

2. Die angegebenen, mittleren Drahttemperaturen T_h wurden aus der thermischen Ausdehnung der Heizdrähte berechnet. Die mittleren Temperaturen \bar{T} des Kryptons wurden unter Berücksichtigung der toten Räume an den Trennrohrenden und der Manometerzuleitungen durch die Druckzunahme gemessen, die sich nach dem Einschalten des Stromes einstellte.

3. Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 graphisch wiedergegeben. Als Maß für die Trennung wird die Anzahl $\bar{\Delta}l$ der charakteristischen Trennlängen ver-

wendet, gemittelt über die 15 Δl -Werte, die sich durch Kombination von jeweils zwei der sechs Isotopenkonzentrationen für die sogen. 1. Näherung⁶ ergeben. Sie beziehen sich auf einen Trennfaktor $Q_{\Delta m=1}$ für die Massendifferenz 1 gemäß:

$$\ln Q_{\Delta m=1} = \Delta l = \ln Q / \Delta m = L / l_0 \quad (1)$$

mit

$$Q = \frac{(\gamma_s/\gamma_l)_{\text{unten}}}{(\gamma_s/\gamma_l)_{\text{oben}}}$$

Q ist der Trennfaktor, γ_s bzw. γ_l der Molenbruch des schweren bzw. leichteren Isotops, L die Länge des Trennrohres und l_0 die charakteristische Trennlänge, über die der Trennfaktor Q zweier Isotope mit der Massendifferenz 1 gleich e ist. Eine Mittelung mit der 2. Näherung durch

$$\Delta l = \frac{\ln Q(m_i + m_k)}{2 \bar{m} (m_i - m_k)} \quad \text{mit} \quad \bar{m} = \left(\sum_{i=1}^n m_i \right) / n \quad (2)$$

führt in unserem Falle zu gleichen $\bar{\Delta}l$ -Werten.

4. Zwischen dem Gasdruck p und der Anzahl Δl der charakteristischen Längen besteht nach der strengen Theorie von JONES und FURRY⁴ folgender Zusammenhang, der experimentell in allen bisherigen Untersuchungen bestätigt wurde und mit dessen Hilfe sich die beste Anpassung an die gemessenen Δl - p -Werte finden läßt:

$$\Delta l = \frac{a/p^2}{1 + b/p^4} \quad \text{oder} \quad \frac{p^2}{\Delta l} = \frac{p^4}{a} + \frac{b}{a} \quad (3)$$

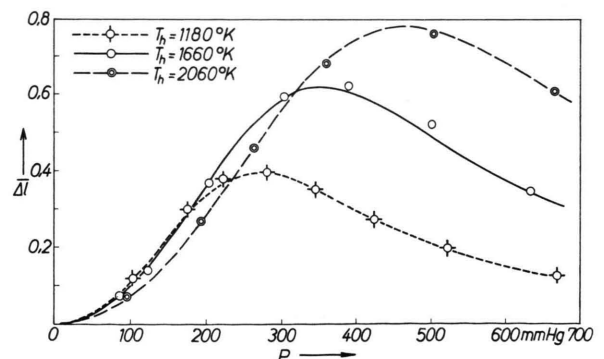


Abb. 1. Anzahl $\bar{\Delta}l$ der charakteristischen Längen bei verschiedenen Temperaturen in Abhängigkeit vom Druck p in mm Hg für einen Rohrdurchmesser $d=12,4$ mm.

Die Konstanten a und b sind mit der größtmöglichen Anzahl Δl_{opt} der charakteristischen Trennlängen und dem dazugehörigen Druck p_{opt} für eine Isotherme verknüpft:

$$b = p_{\text{opt}}^4, \quad (4) \quad 2 \frac{b}{a} = \frac{p_{\text{opt}}^2}{\Delta l_{\text{opt}}} \quad (5)$$

⁷ H. BIRKENFELD, G. HAASE u. H. ZAHN, Massenspektrometrische Isotopenanalyse, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1962, S. 59, 142 u. 231.

Die Betriebsbedingungen und die nach den vorstehenden Gleichungen ermittelten Werte für eine optimale Trennung, die einen Überblick über die Abhängigkeit der Kryptonisotopentrennung von der Temperatur geben, sind in Tab. 2 zusammengestellt.

T_h	°K	1180	1660	2060
T_k	°K	285	291	299
\bar{T}	°K	446	559	666
Elektr. Leistung	W	195	680	1620
p_{opt}	mmHg	270	352	461
Δl_{opt}		0,397	0,622	0,781

Tab. 2. Einfluß der Temperatur auf die Trennung der Kryptonisotope.

Einfluß des Rohrdurchmessers

Der Einfluß des Rohrdurchmessers d_R auf die Trennung der Kryptonisotope wurde in Rohren gleicher Konstruktion mit Durchmessern von 10,1, 9,1 und 7,1 mm bei Drahttemperaturen von $T_h = 1160$ bis 1180°K untersucht. Die Resultate sind zusammen mit der ersten Meßreihe des vorherigen Abschnitts in Abb. 2 wiedergegeben. Die Betriebsbedin-

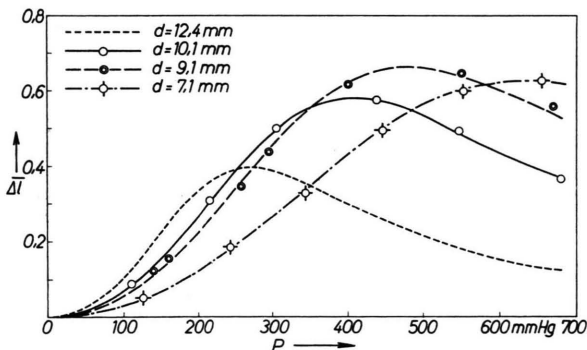


Abb. 2. Anzahl der charakteristischen Trennlängen bei verschiedenen Rohrdurchmessern in Abhängigkeit vom Druck p in mm Hg für eine Drahttemperatur $T_h = 1160$ bis 1180°K .

gungen und die nach (3) bis (5) aus den Messungen errechneten, charakteristischen Werte, die den Einfluß des Rohrdurchmessers auf die Trennung wiedergeben, sind in Tab. 3 aufgeführt. Um die vier Δl_{opt} -Werte miteinander vergleichen zu können, wurden diese nach der Beziehung (1) auf die Rohrlänge $L = 300$ cm umgerechnet. Jedoch steigen die mittleren Gastemperaturen \bar{T} mit abnehmendem Rohrdurchmesser an und verfälschen den exakten Vergleich geringfügig. Mit abnehmendem Rohrdurchmesser verschieben sich die Drucke für die

optimale Trennung zu höheren Werten. Dieses Verhalten sowie die Verbesserung der Trennung mit abnehmendem Durchmesser lassen sich aus den strengen Trennrohrtheorien⁴ vorhersehen. Die optimale Trennung für einen Durchmesser $d = 7,1$ mm ist aber schon gleich der für $d = 9,1$ mm, da sich die Zirkulationsströmungen und der Temperaturverlauf für $r_R/r_D < 20$ gegenüber den Verhältnissen bei den gebräuchlichen Radien von Rohr und Draht stark ändern. Demnach dürfte die Trennung der Kryptonisotope mit einem Trennrohr vom Durchmesser $d = 8$ mm am günstigsten sein, dessen optimale Trenneigenschaften sich aus den Werten der benachbarten Meßreihen zu $\Delta l_{opt} = 0,750$ und $p_{opt} = 577$ mm Hg abschätzen lassen.

d_R	mm	12,4	10,1	9,1	7,1
T_h	°K	1180	1180	1160	1170
\bar{T}	°K	446	469	473	475
Δl_{opt}		0,397	0,581	0,663	0,627
L	cm	295	297	300	283
Δl_{opt} für $L = 300$ cm		0,403	0,587	0,663	0,664
p_{opt}	mmHg	270	405	480	635

Tab. 3. Einfluß des Rohrdurchmessers auf die Trennung der Kryptonisotope.

Versuche mit Gleich- und Wechselstrom

Ein mit Wechselstrom beheizter Trennrohrdraht beginnt im Magnetfeld der Erde mit der Frequenz des Stromes zu schwingen⁸. Mit steigendem Heizstrom werden die Amplituden des zwischen den Zentrierdreiecken schwingenden Drahtes größer. Bei den in Trennröhrn gebräuchlichen Temperaturen bis 1200°K stört dieser Schwingungsvorgang nicht wesentlich; bei den in unseren Versuchen teilweise angewandten Drahttemperaturen $T_h = 2060^\circ\text{K}$ wurden jedoch die Platiniridiumdrähte, die federnd die Zentrierdreiecke und den Draht in ihrer Lage halten, zusammengedrückt, und damit ein weiteres Aufschwingen des Drahtes bewirkt. Da der mangelnden Zentrierung entgegengewirkt und ein völliges Zerschlagen der „Zentrierspinnen“ verhindert werden sollte, wurden die Drähte mit Gleichstrom beheizt. Wie Tab. 4 zeigt, trat nicht die nach den bisherigen theoretischen und experimentellen Trennrohrarbeiten zu erwartende Verbesserung, sondern trotz fehlender Schwingung des Drahtes eine Verschlechterung der Trennung ein. Dieses unerwartete Ergebnis

⁸ K. CLUSIUS, Helv. Chim. Acta 33, 2134 [1950].

wurde durch mehrmalige Wiederholung der Messungen im 12,4 mm-Rohr bestätigt. Rohre kleineren Durchmessers bei niedrigeren Drahttemperaturen und damit weniger ausgeprägten Schwingungsamplituden trennten dagegen mit Gleich- und Wechselstromheizung gleich gut. Die Messungen wurden für Wechsel- und Gleichstrom bei denselben Temperaturen ausgeführt, damit eine Verfälschung der Ergebnisse von dieser Seite her ausgeschlossen wurde.

Ver- such	p mmHg	d mm	\bar{T} °K	T_h °K	Δl Wechsel- strom	Δl Gleich- strom
1	461	12,4	666	2060	0,781	
2	455	12,4	666	2060		0,605
3	455	12,4	666	2060		0,618
4	455	12,4	650	2020	0,676	
5	456	12,4	650	2020		0,562
6	533	7,1	610	1640	0,563	
7	529	7,1	610	1640		0,591
8	372	10,0	432	1070	0,500	
9	369	10,0	432	1070		0,498

Tab. 4. Ergebnisse der Gleich- und Wechselstromversuche.

Diese Ergebnisse können wegen der geringen Anzahl der Versuche und ihrer Widersprüchlichkeit nicht erklärt werden. Auf einige Möglichkeiten, die experimentell näher zu untersuchen sind, soll jedoch hingewiesen werden:

1. Durch die Schwingung vergrößert sich der vom Draht eingenommene Raum. Die Annahme eines doppelten Drahtdurchmessers würde eine um etwa 10% größere Trennung bedingen.

2. Die Temperaturverteilung wird so verändert, daß eine erhöhte Trennleistung resultiert.

3. Die Änderung der Strömungsverhältnisse, die in ihren Einzelheiten unbekannt sind, bewirkt eine größere Trennung. In verschiedenen Untersuchungen⁹ wurde festgestellt, daß mit leicht turbulenten Gasströmungen im Trennrohr größere Trennungen als mit laminaren zu erzielen sind.

4. Die Übertragung der Drahtschwingung auf das Gas führt zu einem zusätzlichen Trenneffekt, wie er von ZENNER und YENDALL an stehenden Schallwellen beobachtet wurde¹⁰.

⁹ S. C. SAXENA u. W. W. WATSON, Phys. Fluids **3**, 105 [1960].

¹⁰ G. H. ZENNER u. E. F. YENDALL, U. S. Patent 3.109.721 (Cl. 55-15) vom 5. 11. 1963.

¹¹ K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforsch. **9 a**, 775 [1954].

¹² E. VARDE, persönliche Mitteilung.

Messungen an einer Trennanlage

1. Von CLUSIUS und VARDE⁶ wurde ein halbempirisches Verfahren entwickelt, welches die Berechnung der zu erwartenden Isotopen-Anreicherungen in einer geschlossenen Trennanlage gestattet, wenn die Ausgangskonzentrationen bekannt sind und in Vorversuchen die charakteristischen Trenneigenschaften an einzelnen Trennrohren bestimmt wurden. Als „Vorversuche“ können die an vier Rohren bei verschiedenen Temperaturen ausgeführten und bereits beschriebenen Messungen gewertet werden (s. Tab. 2 und 3).

2. In einer Apparatur, die aus 12 gleichen, in Reihe geschalteten Rohren von je 335 cm Länge bestand, wurde das Verhalten der Kryptonisotope in größeren Trennanlagen studiert. Der Rohrradius betrug 4,55 mm, der Radius der Verbindungsrohre 1,1 mm, das Verhältnis von „totem“ zu trennendem Volumen etwa 9 : 100, der Radius der 80% Pt–20% Ir-Drähte 0,2 mm. Der elektrische Strom wurde über an den Enden der Rohre eingeschmolzene Wolframstifte zugeführt. Die thermische Ausdehnung der Drähte wurde an den unteren Enden der Rohre durch ungefähr 5 cm lange Spiralfedern aus Platinband zwischen Draht und Wolframstift ausgeglichen. Die Heizdrähte wurden durch Dreiecke aus Platinblech mit Platiniridiumfedern in Abständen von etwa 150 mm gehalten. Der Gasaustausch zwischen den einzelnen Rohren wurde durch zwei Gas-schaukeln von je 130 cm³ Inhalt besorgt¹¹, die zwischen dem ersten und zweiten sowie dem elften und zwölften Rohr angebracht waren. Im Mittel über die gesamte Anlage während der Versuchszeit betrugen die Drahttemperatur T_h 1065 °K, die mittlere Gastemperatur \bar{T} 415 °K, die Kühlwassertemperatur T_k 315 °K und die elektrische Leistung 3,1 kW. Der anfängliche Arbeitsdruck von 470 mm Hg war nach dem Versuch durch die Probeentnahmen auf 463 mm Hg abgesunken. Die Gasfüllung bestand im wesentlichen aus den drei Kryptonisotopen 82, 83 und 84 (s. Tab. 5), so daß das unterschiedliche Verhalten eines Mittelisotops – ⁸³Kr – gegenüber dem der beiden Randisotope beobachtet werden konnte.

3. Nach 108 Tagen wurde das Konzentrationsprofil über die Anlage ausgemessen, unter Ausschluß des Rohres 1 wegen der sich am leichten Ende ab-scheidenden Verunreinigungen (N₂, Ar). Die Meßwerte sind zusammen mit den nach dem Verfahren von CLUSIUS und VARDE berechneten Werten¹² in Abb. 3 graphisch wiedergegeben. Die Δl -Werte und die daraus resultierenden „ l -Koordinaten“ in der Längsrichtung der Anlage wurden als Mittelwert pro Rohr über die jeweils vorhandenen Isotope mit der zweiten Näherung nach Gl. (2) berechnet. Die ge-

messen, von Rohr zu Rohr verschiedenen \overline{Al} -Längen, die, bezogen auf eine Rohrlänge $L = 300$ cm von 0,504 bis 0,642 schwanken, wurden als große Kreise aufgetragen. Die kleinen Kreise geben die Konzentrationsabhängigkeit der durchschnittlichen, für jedes Rohr gleichen \overline{Al} -Länge wieder und entsprechen der Voraussetzung des Rechenverfahrens, nach der das Trennvermögen über die gesamte Anlage als konstant anzusehen ist. Von insgesamt 46 Werten weichen nur 9 um mehr als 1% absolut voneinander ab. Die größte Abweichung beträgt 1,8% absolut bei einer Konzentration von 60%. Die relativen Abweichungen sind mit 3 bis 5% anzusetzen, die vom Experiment her durch folgende Fehlermöglichkeiten verursacht sein können: a) Die Ausgangskonzentrationen über die Rohre 2 bis 12 wurden

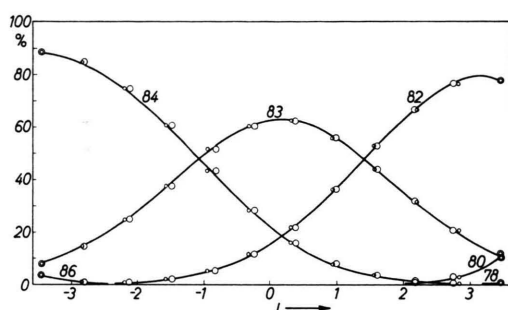


Abb. 3. Konzentrationsprofil über die Rohre 2 bis 12 der Trennanlage nach 108 Tagen. Die gemessenen Werte sind als Kreise (s. a. Erläuterung im Text), die berechneten als ausgezogene Kurven eingezeichnet. Betriebsbedingungen: $T_h = 1065$ °K, $\bar{T} = 415$ °K, $T_k = 315$ °K, $p = 470$ mm Hg, Rohrdurchmesser 9,1 mm, gesamte Rohrlänge $L = 40$ m.

nach dem Versuch graphisch ermittelt, da Rohr 1 bei den Berechnungen unberücksichtigt blieb; b) Die massenspektrometrische Analyse besitzt nur eine begrenzte Genauigkeit; c) In den toten Räumen an den Enden der Rohre und in den Verbindungsleitungen findet keine Trennung statt; d) Stromstärke und Gasdruck schwanken während einer längeren Versuchsdauer; e) Die Temperatur ist nicht über die ganze Anlage hinweg gleichförmig; f) Die Volumina der einzelnen Rohre sind nur annähernd gleich. — Unter Berücksichtigung dieser Fehlermöglichkeiten stimmen die berechneten Werte gut mit den experimentellen Befunden überein.

4. Die Ausgangskonzentrationen der Isotope und die gemessenen, maximalen Anreicherungen werden in Tab. 5 miteinander verglichen. Die Ergebnisse zeigen, daß das Mittelisotop ^{83}Kr trotz größerer

Ausgangskonzentration weniger angereichert wurde als die beiden angrenzenden Isotope ^{82}Kr und ^{84}Kr . Dieser Tatbestand ist auch für die Anreicherung des radioaktiven ^{85}Kr wichtig.

Masse	Ausgangs-konzentration [%]	nach 67 Tagen [%]	nach 108 Tagen [%]
78	0,04	0,6	0,5
80	1,15	12,3	11,7
82	29,18	75,5	77,4
83	35,50	58,9	62,3
84	33,85	87,2	88,4
86	0,28	3,7	3,6

Tab. 5. Maximale Anreicherung der Isotope.

5. Die Isotopen-Konzentrationen wurden als Funktion der Zeit zwischen dem oberen Ende des Rohres 2 und dem unteren des Rohres 11 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengestellt. Trotz der Vergrößerung des \overline{Al} -Wertes vom 58. zum 108. Tag um 1 und des Trennfaktors Q von 172 auf 466 ändern sich die Konzentrationen nur geringfügig. Erhöhte Trennleistungen können also in einer Trennanlage von einer gewissen Versuchsdauer an zeitlich und energetisch ungünstig sein.

Versuchsdauer	[Tg.]	58	67	87	108
Konzentrationen	78	0,4	0,6	0,6	0,5
am leichten Ende,	80	11,1	12,3	12,4	11,7
Rohr 2 oben [%]	82	75,2	75,5	76,7	77,4
	83	12,8	11,3	10,2	10,2
	84	0,5	0,3	0,1	0,2
Konzentrationen	82	0,5	0,4	0,3	0,2
am schweren Ende,	83	16,1	15,8	14,9	14,4
Rohr 11 unten [%]	84	82,3	82,8	83,8	84,5
	86	1,1	1,0	1,0	1,0
\overline{Al} (2. Näherung)		5,151	5,600	6,046	6,144
l_0 [cm]		650	598	554	545
Q		172	270	422	466
\overline{Al} pro Rohr		0,515	0,560	0,605	0,614
\overline{Al} für $L = 300$ cm		0,461	0,502	0,542	0,550

Tab. 6. Meßergebnisse zur Einstellzeit der Trennanlage.

Diskussion der Ergebnisse

1. Die Darstellung oder Anreicherung seltener Isotope, die wie im Falle des ^{85}Kr nur in begrenztem Umfange verfügbar sind, soll mit einer möglichst kleinen Gasmenge und dem geringsten Energieaufwand erfolgen. Vergleicht man die Gasmen-gen, die für Rohre mit verschiedenen Durchmessern

bei Vorgabe von acht charakteristischen Trennlängen benötigt werden, so eignen sich für eine energetisch günstige Trennung der Kryptonisotope, die in dem Druckbereich zwischen p_{opt} und dem Luftdruck liegt, von den untersuchten Trennröhrn diejenigen mit einem Durchmesser um 8 mm am besten. Trennröhrn mit größerem Durchmesser weisen zwar für höhere Drahttemperaturen die gleichen Trennleistungen auf, verbrauchen aber mehr Leistung.

2. Der Vergleich von Messungen an mit Gleich- bzw. Wechselstrom beheizten Drähten zeigt einen Einfluß der Drahtschwingungen auf die Trennleistung. Diese Erscheinung, die in ähnlichen Formen schon verschiedentlich beobachtet wurde, soll weiter untersucht werden.

3. Das von CLUSIUS und VARDE⁶ entwickelte Verfahren gibt die gemessenen Konzentrationsverteilungen gut wieder. Aus den Anfangskonzentrationen,

den Ausmaßen einer Anlage und den in dieser Arbeit ermittelten Trenneigenschaften einzelner Trennröhrn läßt sich somit jede in einem Gemisch von Kryptonisotopen zu erwartende Anreicherung vorausberechnen. Zum Beispiel kann mit einer Anlage aus acht charakteristischen Längen eine 2,5-fache Anreicherung von ^{85}Kr erreicht werden, wenn man von radioaktivem Reaktor-Krypton mit einem Gehalt von 4 bis 5% ^{85}Kr (s. Tab. 1) ausgeht.

Meinem Lehrer, Prof. Dr. Dr. h. c. KLAUS CLUSIUS, danke ich für die persönliche Beratung und die intensive, fachliche Zusammenarbeit, die die voranstehende Arbeit entstehen und wachsen ließ. Frl. Dr. E. VARDE und Herrn Dr. K. SCHLEICH sei für viele anregende Diskussionen gedankt. Der Fa. Trilux-Lenze K.G., Neheim-Hüsten, bin ich für die mir gewährte, finanzielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Das Paradoxon des Temperatureinflusses im Trennröhr

J. MEINRENKEN *

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. 22 a, 1266—1269 [1967]; eingegangen am 5. April 1967)

Das Paradoxon besteht darin, daß sich die Trennkurven $\ln Q(p)$ für verschiedene Temperaturen schneiden. In den Druckbereichen unterhalb der Schnittpunkte entspricht der höheren Temperatur mit dem größeren Energieaufwand eine schlechtere Trennung. Zur Berechnung dieser Erscheinung werden allgemeine Beziehungen ohne Beschränkung auf ein spezielles Beispiel und unabhängig von der Art des Gases abgeleitet. Die theoretischen Aussagen stimmen gut mit experimentellen Beobachtungen an Krypton-Isotopen und anderen Systemen überein. Zur Berechnung der Minimaltemperatur \bar{T}_{min} für Krypton-Isotope wird die Temperaturabhängigkeit des Thermoeffusionsfaktors α aus experimentellen Daten berechnet. Ergänzend werden die Bedingungen für das Schneiden zweier Trennkurven für verschiedene Rohrradien abgeleitet.

Bestimmt man in einem Trennröhr die Anzahl Δl der charakteristischen Trennlängen in Abhängigkeit vom Druck p , so kann man häufig ein Schneiden dieser Isothermen $\Delta l = f(p)$ beobachten. In den Druckbereichen unterhalb der Schnittpunkte kehren sich die normalen Verhältnisse um. Der höheren Temperatur mit dem größeren Energieaufwand entspricht eine schlechtere Trennung. Dieses „Paradoxon des Temperatureinflusses“ wurde zwar schon bei den ersten Trennröhr-Versuchen beobachtet^{1, 2}, aber erst 1957 von CLUSIUS und FRANZOSINI³ am System

$^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$ näher untersucht. Das Paradoxon tritt in den Druckbereichen auf, in denen der Massentransport durch Diffusion in der Längsrichtung des Trennröhrs den Transport durch Konvektion überwiegt. Unter üblichen Versuchsbedingungen sollten sich danach zwei Trennkurven bei Drucken schneiden, die für die höhere Isotherme in der Größenordnung von $p \approx p_{\text{opt}}/2$ liegen. Aus der Trennröhrtheorie nach JENSEN, FLEISCHMANN und WALDMANN⁴ kann für das spezielle System $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$ eine mittlere Minimaltemperatur \bar{T}_{min} berechnet werden, un-

* Jetzt: Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen, 34 Göttingen, Bürgerstr. 50.

¹ W. GROTH u. P. HARTECK, Naturwiss. 28, 47 [1940]. — H. KOWALSKI, Dissertation München 1941.

² K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Z. phys. Chem. B 44, 397 [1939].

³ K. CLUSIUS u. P. FRANZOSINI, Z. Naturforschg. 12 a, 621 [1957].

⁴ R. FLEISCHMANN u. H. JENSEN, Ergebn. exakt. Naturwiss. 20, 121 [1942].