

bei Vorgabe von acht charakteristischen Trennlängen benötigt werden, so eignen sich für eine energetisch günstige Trennung der Kryptonisotope, die in dem Druckbereich zwischen  $p_{\text{opt}}$  und dem Luftdruck liegt, von den untersuchten Trennrohren diejenigen mit einem Durchmesser um 8 mm am besten. Trennrohre 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 VARDE<sup>6</sup> entwickelte Verfahren gibt die gemessenen Konzentrationsverteilungen gut wieder. Aus den Anfangskonzentrationen,

den Ausmaßen einer Anlage und den in dieser Arbeit ermittelten Trenneigenschaften einzelner Trennrohre 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  $^{85}\text{Kr}$  erreicht werden, wenn man von radioaktivem Reaktor-Krypton mit einem Gehalt von 4 bis 5%  $^{85}\text{Kr}$  (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 Trennrohr

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 Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  aus experimentellen Daten berechnet. Ergänzend werden die Bedingungen für das Schneiden zweier Trennkurven für verschiedene Rohrradien abgeleitet.

Bestimmt man in einem Trennrohr die Anzahl  $\Delta l$  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 Trennrohr-Versuchen beobachtet<sup>1, 2</sup>, aber erst 1957 von CLUSIUS und FRANZOSINI<sup>3</sup> 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 Trennrohres 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 Trennrohrtheorie nach JENSEN, FLEISCHMANN und WALDMANN<sup>4</sup> 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.

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

<sup>2</sup> K. CLUSIUS u. G. DICKE, Z. phys. Chem. B 44, 397 [1939].

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

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



terhalb derer sich die Isothermen untereinander niemals schneiden, während sich die Isothermen oberhalb von  $\bar{T}_{\min}$  sowohl untereinander als auch mit unterhalb von  $\bar{T}_{\min}$  gelegenen Isothermen schneiden können.

Die Bedingungen für das Auftreten eines Schnittpunktes zweier Trennkurven  $\Delta l = f(p)$  sollen im folgenden ohne Beschränkung auf ein spezielles Beispiel und unabhängig von der Art des Gases und den Betriebsbedingungen im Trennrohr abgeleitet werden.

### Die Umkehr der Trennwirkung durch Erhöhung der Drahttemperatur

Ausgangspunkt unserer Betrachtung ist der von JONES und FURRY<sup>5</sup> abgeleitete Zusammenhang zwischen dem Gasdruck  $p$  und der Anzahl  $\Delta l$  der charakteristischen Trennlängen:

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

wobei die Konstanten  $a$  und  $b$  von der größtmöglichen Anzahl  $\Delta l_{\text{opt}}$  der charakteristischen Trennlängen und dem zugehörigen Druck  $p_{\text{opt}}$  für eine Isotherme abhängen:

$$b = p_{\text{opt}}^4, \quad (2) \quad 2 \frac{b}{a} = \frac{p_{\text{opt}}^2}{\Delta l_{\text{opt}}}. \quad (3)$$

Für zwei verschiedene Trennkurven 1 und 2 gilt somit:

$$\Delta l_1 = \frac{a_1/p^2}{1+b_1/p^4}, \quad \Delta l_2 = \frac{a_2/p^2}{1+b_2/p^4}, \quad (4)$$

und zu ihrem Schnittpunkt gehört der Druck  $p_s$ :

$$p_s^4 = (a_1 b_2 - a_2 b_1) / (a_2 - a_1). \quad (5)$$

Zwei Trennkurven schneiden sich nur, wenn ein positiver Druck  $p_s$  existiert. Diese Forderung ist erfüllt, wenn Zähler und Nenner in (5) gleiches Vorzeichen haben. Folgende Ausdrücke sind also eingehender zu untersuchen:

$$b_2/a_2 > b_1/a_1, \quad (6) \quad a_2 > a_1, \quad (7)$$

die sich mit den Gl. (2) und (3) umschreiben lassen in:

$$\frac{p_{\text{opt}2}^2}{\Delta l_{\text{opt}2}} > \frac{p_{\text{opt}1}^2}{\Delta l_{\text{opt}1}}, \quad (8)$$

$$\Delta l_{\text{opt}2} \cdot p_{\text{opt}2}^2 > \Delta l_{\text{opt}1} \cdot p_{\text{opt}1}^2. \quad (9)$$

Für die Abhängigkeit der optimalen Anzahl  $\Delta l_{\text{opt}}$  der charakteristischen Trennlängen und des zugehörigen Gasdruckes  $p_{\text{opt}}$  von den Temperaturverhältnissen (mittlere Gastemperatur  $\bar{T}$ , Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_h - T_k$  zwischen Draht und Kühlmantel) bei konstanten Rohrmaßen, der Zähigkeit  $\eta$  und dem Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  des verwendeten Gases geben FLEISCHMANN und JENSEN<sup>4,3</sup> folgende Proportionalitäten an:

$$\Delta l_{\text{opt}} \sim \Delta T \cdot \alpha / \bar{T}, \quad (10)$$

$$p_{\text{opt}}^2 \sim \bar{T}^3 \cdot \eta^2 / \Delta T. \quad (11)$$

Damit gehen die Gl. (8) und (9) über in:

$$\frac{\bar{T}_2^4}{\Delta T_2^2} \cdot \frac{\eta_2^2}{\alpha_2} > \frac{\bar{T}_1^4}{\Delta T_1^2} \cdot \frac{\eta_1^2}{\alpha_1}, \quad (12)$$

$$\bar{T}_2^2 \cdot \eta_2^2 \cdot \alpha_2 > \bar{T}_1^2 \cdot \eta_1^2 \cdot \alpha_1. \quad (13)$$

Gibt man der Trennkurve bei der höheren mittleren Temperatur den Index 2, so ist mit  $\bar{T}_2 > \bar{T}_1$  die Bedingung (13) erfüllt, da die Viskosität mit steigender Temperatur wächst und der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  bei den im Trennrohr angewandten Temperaturen im allgemeinen mit wachsender Temperatur konstant bleibt oder größer wird<sup>6</sup>. Als Bedingung für das Schneiden zweier Isothermen  $\Delta l = f(p)$  verbleibt die Beziehung (12), in der  $\Delta T$ ,  $\eta$  und  $\alpha$  eindeutige Funktionen der mittleren Temperatur  $\bar{T}$  des Isotopengemisches sind. Der Wert des Ausdrucks

$$T^4 \cdot \eta^2(\bar{T}) / \Delta T^2(\bar{T}) \cdot \alpha(\bar{T}) \equiv R \quad (14)$$

ist bei der Kühlmanteltemperatur  $T_k = \bar{T}$  unendlich groß, nimmt dann mit steigender Temperatur dauernd ab, durchläuft ein Minimum und steigt danach wieder an. Für die Temperatur  $\bar{T}_{\min}$  am Minimum gilt:

$$(dR/d\bar{T})_{\bar{T}_{\min}} = 0. \quad (15)$$

Weil nur ein Minimum existiert, schneiden sich alle unterhalb dieser Minimaltemperatur gelegenen Isothermen mit  $\bar{T}_{\min} > \bar{T}_2 > \bar{T}_1$  untereinander niemals, da in diesem Bereich  $R$  mit steigendem  $\bar{T}$  abnimmt und somit die Beziehung (12) nicht erfüllt ist und kein positiver Druck  $p_s$  zur Einhaltung der Gl. (5) existiert. Alle Isothermen oberhalb von  $\bar{T}_{\min}$  mit  $\bar{T}_2 > \bar{T}_1 > \bar{T}_{\min}$  schneiden sich stets untereinander, mit unterhalb von  $\bar{T}_{\min}$  gelegenen Isothermen mit  $\bar{T}_2 > \bar{T}_{\min} > \bar{T}_1$  dagegen nur, wenn die Beziehung

<sup>5</sup> R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. 18, 151 [1946].

<sup>6</sup> K. E. GREW u. T. L. IBBS, Thermal Diffusion in Gases, Cambridge University Press, London 1952.

(12) erfüllt wird. Die allgemeinen Beziehungen (12) und (15) schließen die von CLUSIUS und FRANZOSINI<sup>3</sup> für den speziellen Fall  $^{14}\text{N}^{15}\text{N}/^{14}\text{N}_2$  aufgestellten Formeln ein und weisen das Paradoxon des Temperatureinflusses im Trennrohr als eine bei Isotopenmischen allgemein zu erwartende Erscheinung aus.

### Berechnung der Minimaltemperatur $\bar{T}_{\min}$ für Kryptonisotope

Bei der Anreicherung von Kryptonisotopen im Trennrohr<sup>7</sup> konnte das Paradoxon des Temperatureinflusses gut beobachtet werden. Die im Trennrohr mit 12,4 mm Durchmesser aufgenommenen Trennkurven  $\Delta l = f(p)$  (s. Tab. 1) schneiden sich bei den Drucken: 1./2. 163 mm Hg, 1./3. 236 mm Hg und 2./3. 320 mm Hg.

Meßreihe		1	2	3
$T_h$	°K	1180	1660	2060
$T_k$	°K	285	291	299
$\bar{T}$	°K	446	559	666
$\Delta l_{\text{opt}}$		0,397	0,622	0,781
$p_{\text{opt}}$	mmHg	270	352	461
$\Delta l_{\text{opt}} \cdot \bar{T} / \Delta T$		0,198	0,252	0,298
$\Delta l_{\text{opt}} / \Delta T \cdot 10^3$		0,444	0,455	0,446

Tab. 1. Temperaturverhältnisse der drei Isothermen und Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  für Kryptonisotope.

Der Zusammenhang zwischen der mittleren Gastemperatur  $\bar{T}$  und der Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_h - T_k$  zwischen Draht und Kühlmantel lässt sich für die Trennkurven der Kryptonisotope nach der von CLUSIUS und FRANZOSINI<sup>3</sup> angewandten Methode durch folgende Gleichung darstellen:

$$\bar{T} = T_k + 0,1446 \cdot \Delta T + 0,371 \cdot 10^{-4} \cdot (\Delta T)^2. \quad (16)$$

Diese Beziehung gibt die gemessenen Werte gut wieder. Für eine Kühlwassertemperatur  $T_k = 290$  °K (die geringfügige Vergrößerung von  $T_k$  mit steigender Drahttemperatur bleibt unberücksichtigt) folgt:

$$\Delta T = 164,2 \cdot (\sqrt{\bar{T}} - 149 - 11,87). \quad (17)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit der Kryptonisotope lässt sich durch die folgende Potenzfunktion<sup>8</sup> darstellen:

$$\eta = 2,33 \cdot 10^{-4} \cdot (\bar{T}/273)^{0,86} [\text{g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}], \quad (18)$$

<sup>7</sup> J. MEINRENKEN, Z. Naturforsch. **22a**, 1261 [1967].

und die des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  ergibt sich aus Gl. (10) und den Werten von Tab. 1. Danach gilt im Temperaturbereich von 446 bis 666 °K näherungsweise die Proportionalität (s. letzte Zeile der Tab. 1):

$$\alpha \sim \bar{T}. \quad (19)$$

[Die genauere Beziehung  $\alpha \sim 0,25 \cdot \ln(\bar{T}/202)$  entspricht den Verhältnissen bei Ne und Ar<sup>6</sup>.] Mit den Gln. (17), (18) und (19) lautet die Bedingung (15):

$$d \left( \frac{\bar{T}^{4,72}}{(\sqrt{\bar{T}} - 149 - 11,87)^2} \right) / d\bar{T} = 0, \quad (20)$$

woraus sich die Minimaltemperatur  $\bar{T}_{\min}$  zu 450 °K berechnet. Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit diesem Wert gut überein, denn die drei Isothermen von 446, 559 und 666 °K schneiden sich untereinander, während für zwei andere Isothermen von 440 und 469 °K kein Schnittpunkt beobachtet wurde<sup>9</sup>.

### Die Umkehr der Trennwirkung durch Verringerung des Rohrdurchmessers

Wie im Fall veränderlicher Temperaturen und konstanter Rohrmaße schneiden sich die Trennkurven für verschiedene Rohrdurchmesser untereinander. Dieses Verhalten wurde bereits bei den ersten Trennrohrversuchen beobachtet<sup>2, 4</sup>. Die Bedingungen für das Schneiden zweier Trennkurven für verschiedene Rohrradien und gleiche Temperaturen ergeben sich aus den Gln. (8) und (9) zu:

$$\left[ \frac{1}{r_R^2} \cdot C^2 \cdot \frac{C-1}{C-2} \right]_2 > \left[ \frac{1}{r_R^2} \cdot C^2 \cdot \frac{C-1}{C-2} \right]_1, \quad (21)$$

$$\left[ \frac{(C-2)(C-1)}{r_R^4(C-1,88)^2} \right]_2 > \left[ \frac{(C-2)(C-1)}{r_R^4(C-1,88)^2} \right]_1. \quad (22)$$

Dabei wurden für  $\Delta l_{\text{opt}}$  und  $p_{\text{opt}}$  wiederum nach FLEISCHMANN und JENSEN<sup>4</sup> die folgenden Proportionalitäten mit  $C = \ln(r_R/r_D)$  –  $r_R$  = Rohrradius,  $r_D$  = Drahtradius – eingesetzt:

$$\Delta l_{\text{opt}} \sim \frac{1}{r_R} \cdot \frac{1}{C} \cdot \frac{C-2}{C-1,88}, \quad (23)$$

$$p_{\text{opt}}^2 \sim \frac{1}{r_R^3} \cdot C \cdot \frac{C-1}{C-1,88}. \quad (24)$$

Die Bedingungen (21) und (22) sind für  $r_{R2} < r_{R1}$  erfüllt, da sich die logarithmischen Ausdrücke für

<sup>8</sup> K. CLUSIUS u. G. DICKE, Z. phys. Chem. **B 52**, 348 [1942].

<sup>9</sup> J. MEINRENKEN, Dissertation, Zürich 1965.

die üblichen Radienverhältnisse nur geringfügig ändern. Sofern die Werte für die optimale Trennung bei Rohren mit kleinem Durchmesser ( $r_R/r_D < 20$ ) nicht zu stark von den theoretischen Werten für größere Radienverhältnisse abweichen, werden sich also Trennkurven für gleiche Temperaturverhältnisse und verschiedene Rohrradien stets schneiden. Diese

Folgerung stimmt gleichfalls gut mit den Messungen am Krypton überein<sup>7</sup>.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. KLAUS CLSIUS, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für viele wertvolle Ratschläge bei ihrer Ausführung. Herrn Prof. Dr. H. LABHART und Herrn Dr. H. RICHTERING möchte ich für freundliche Diskussionen bei der Niederschrift danken.

## Non-Equilibrium Thermodynamics of Boundary Conditions

L. WALDMANN

Institut für Theoretische Physik der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen

(Z. Naturforschg. 22 a, 1269—1280 [1967]; received 24 March 1967)

In part I a well-known pair of cross phenomena, thermo-osmosis and mechano-caloric effect, in a dense gas is treated by a "thermo-hydrodynamical" method: the FOURIER and NAVIER-STOKES equations are adopted for heat conduction and viscous motion whereas in the boundary conditions MAXWELL's thermal slip (3.1) and a mechanical surface heat flow (3.7) appear. Both of them are connected by an ONSAGER relation (3.9). So far, the underlying geometry was a special one (circular cylindrical capillary). In part II the boundary conditions problem at the interface between two immiscible fluids is considered in the general case, by the method of continuum non-equilibrium thermodynamics. The fluids are in viscous motion and conducting heat, such that total mass, momentum, angular momentum and energy are conserved. It is assumed that none of these quantities is concentrated in the interface (vanishing densities per unit area). This leads to the global conditions (6.3) for the forces and (6.8) for the normal energy flows at the interface. After the general expression (7.8) for interfacial entropy production is at hand, the global conditions are replaced by stronger local ones in the vein of thermo-hydrodynamics. Two possibilities are considered in this context: the interface a) does not and b) does carry two-dimensional flows of momentum and energy. In case a) the ensuing local boundary conditions are merely mechanical slip for the velocity fields and temperature jump for the temperature fields. In addition to these, in case b) a pair of cross effects naturally comes out, namely thermal slip and mechanical surface heat flow, and a thermal surface heat flow as well. This reassures the results of part I which had been obtained in a somewhat indirect way.

Non-equilibrium thermodynamics imposes important restrictions on the coefficients which occur in the linear constitutive laws of continuum transport phenomena. The second law of thermodynamics requires certain coefficients or matrices to be positive, microreversibility leads to the well-known ONSAGER symmetry relations between cross effects.

The constitutive laws, in the usual three-dimensional sense, are not everything. Inserted into the conservation equations they give e. g. the NAVIER-STOKES equation for frictional fluid motion or the FOURIER heat conduction equation. But these equations have to be supplemented by boundary conditions in order to be conclusive. In the boundary conditions, more phenomenological coefficients may

appear. The purpose of this article is to look at such coefficients from the thermodynamical point of view and especially to look for possible ONSAGER relations. To my perhaps incomplete knowledge this has not been done in the literature so far.

A variety of surface phenomena is imaginable. We shall confine ourselves to a special case and consider what might happen in the interface of two immiscible fluids in which friction and heat conduction occur. This forms the second (main) part of this paper. The first part, as a physical introduction, gives a brief account of the well-known thermo-osmotic and mechano-caloric effects in a capillary and an interpretation thereof from the present point of view.