

Messungen des Thermodiffusionsfaktors und Bestimmung des molekularen Wechselwirkungspotentials von gasförmigem Uranhexafluorid

P. KIRCH und R. SCHÜTTE

Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 22 a, 1532—1537 [1967]; eingegangen am 3. Juni 1967)

Messungen der Thermodiffusion von gasförmigem Uranhexafluorid in einem Thermodiffusionsrohr aus konzentrischen Nickelrohren zeigen, daß der Thermodiffusionsfaktor α zwischen 328 °K und 452 °K negativ ist und bei 384 °K einen Extremwert von $-2,9 \cdot 10^{-5}$ erreicht. Unterhalb 328 °K und oberhalb 452 °K besitzt α positives Vorzeichen. Die gemessene Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors von UF₆ kann unter Annahme eines Wechselwirkungsgesetzes vom Typ des modifizierten BUCKINGHAM-Potentials quantitativ beschrieben werden, wenn für die Potentialparameter die Werte $s=14,75$ und $\varepsilon^*/k=582$ °K verwendet werden. Unter Verwendung eines experimentellen Zähigkeitswertes wurde der dritte Potentialparameter $r_m=5,44$ Å bestimmt. Mit dem so festgelegten molekularen Wechselwirkungspotential können die Absolutwerte und die Temperaturabhängigkeit sämtlicher Transportkoeffizienten, sowie des zweiten Virialkoeffizienten in Übereinstimmung mit allen neueren Meßwerten theoretisch beschrieben werden.

Uranhexafluorid (UF₆) ist das Arbeitsgas bei der Uranisotopen-Trennung und ein Zwischenprodukt bei vielen Herstellungs- und Aufbereitungsverfahren für Kernbrennstoffelemente. Vor allem im Zusammenhang mit der Verwendung des Uranhexafluorids in Isotopentrennanlagen ist eine möglichst genaue Kenntnis seiner gaskinetischen Eigenschaften erwünscht. Es ist daher nicht verwunderlich, daß viele Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und der Selbstdiffusion von gasförmigem Uranhexafluorid vorliegen, die auch gewisse Aufschlüsse über das molekulare Wechselwirkungspotential geliefert haben¹. Dagegen sind bisher keine erfolgreichen Untersuchungen über die Thermodiffusion in *gasförmigem* Uranhexafluorid bekannt geworden, obwohl diese Transportgröße besonders stark vom Wechselwirkungspotential abhängt und ihre Kenntnis daher einen besonders guten Einblick in die molekularen Kraftverhältnisse verspricht². Versuche von NIER³ und von GROTH⁴ in einem Trennrohr nach CLUSIUS und DICKEL⁵ eine nachweisbare Isotopenverschiebung in gasförmigem Uranhexafluorid durch

Thermodiffusion zu erhalten, blieben erfolglos. Es scheint, daß auf Grund dieser Ergebnisse eine weitere Suche nach der Thermodiffusion in gasförmigem Uranhexafluorid bisher unterblieben ist.

Ein Thermodiffusionseffekt in *flüssigem* Uranhexafluorid ist seit langem bekannt. Er wurde während des 2. Weltkrieges in den USA zeitweise zur Voranreicherung von Uran 235 benutzt⁶.

Die Entwicklung von Massenspektrometern hoher Meßgenauigkeit für Uranhexafluorid ließ es aussichtsreich erscheinen, erneut nach einer Thermodiffusion im gasförmigen UF₆ zu suchen. Unmittelbarer Anlaß war die Tatsache, daß bei dem in unserem Institut entwickelten Trenndüsenverfahren neben der Druckdiffusion auch die Thermodiffusion an dem Entmischungsvorgang beteiligt sein kann⁷.

In der vorliegenden Arbeit konnte unter Verwendung eines Trennrohres ein Thermodiffusionseffekt in gasförmigem UF₆ nachgewiesen werden. Der Thermodiffusionsfaktor α durchläuft im untersuchten Temperaturbereich (mittlere Gastemperaturen zwischen 309 °K und 463 °K) einen Extremwert im Bereich negativer α -Werte. Außerdem konnten beide

¹ Siehe z. B. R. DE WITT: Uraniumhexafluoride, A Survey of the Physico-Chemical Properties, Goodyear Atomic Corporation, Porthsmouth, Ohio, USA, USAEC-Report GAT 280 (1960).

² Eine zusammenfassende Darstellung theoretischer und experimenteller Untersuchungen über die Transporteigenschaften in Gasen, einschließlich der Thermodiffusion findet man z. B. bei L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, Handbuch der Physik, Bd. XII, S. 433, Springer-Verlag, Heidelberg 1958.

³ A. O. NIER, Univ. Minneapolis Rep. A-41 (1941, Declass. 1947).

⁴ W. GROTH, Z. Elektrochem. 54, 5 [1950].

⁵ K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Z. Phys. Chem. B 44, 397 [1939].

⁶ P. H. ABELSON u. J. J. HOOVER, Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1958, S. 483.

⁷ E. W. BECKER, W. BEYRICH, K. BIER, H. BURGHOFF u. F. ZIGAN, Z. Naturforsch. 12 a, 609 [1957].



Nulldurchgänge beobachtet werden. Daher lassen sich aus den experimentellen Ergebnissen verhältnismäßig genaue Aussagen über das Wechselwirkungspotential der UF_6 -Molekülen gewinnen⁸.

1. Die Apparatur

Das in Abb. 1 schematisch dargestellte Trennrohr besteht aus zwei konzentrischen Nickelrohren 2 und 3, die durch vernickelte V2A-Flansche am Kopf- und Fußende abgeschlossen sind. Die wirksame Trennrohr-länge beträgt $Z = 293,2$ cm, die Durchmesser der Nickelrohre sind $2 R_i = (19,84 \pm 0,02)$ mm bzw. $2 R_a = (28,1 \pm 0,1)$ mm. Das innere Nickelrohr 2 wird durch 10 sternförmige Distanzstücke aus Nickel zentriert, die in Abständen von 30 cm angebracht sind. Das äußere Nickelrohr 3 wurde vor dem Verlöten mit den Abschlußflanschen um 1 mm thermisch gedehnt. Dadurch steht es nach dem Erkalten gegenüber dem Wassermantel 4 unter ständiger Zugbelastung, durch die das Rohr gerichtet wird. In der Rohrmitte wird das äußere Nickelrohr 3 mit 3 in 10 mm Abstand angebrachten Distanzstücken 9 gegen den Mantel 4 zentriert. Das Trennrohr wird auf einer U-Schiene an beiden Enden fest montiert und in der Rohrmitte mit Hilfe einer Lünette abgestützt und unter optischer Kontrolle ausgerichtet. Die senkrechte Aufstellung im Labor erfolgt durch Auslotung an einer zur Rohrachse parallelen Außenmarkierung. Das innere Nickelrohr 2 wird durch einen von unten aufsteigenden Ölstrom geheizt. Dieser kann durch das ebenfalls zentrierte Kupferrohr 1 abfließen. Als Wärmewiderstand zwischen dem heißen Nickelrohr 2 und dem kalten Trennrohrfuß wird ein 30 mm langes und 0,5 mm starkes vernickeltes Neusilberrohr 5 verwendet.

In den Trennrohrzuleitungen wird unmittelbar hinter den Probeentnahmevertikalen 11 durch die Ventile 12 jeweils ein Schleusenvolumen 10 von ca. 15 cm³ abgesperrt, aus dem die UF_6 -Proben über Abzweigventile 13 in die Probenpipetten 14 mit flüssigem Stickstoff übergefroren werden können. Die Schleusen befinden sich auf Raumtemperatur. Die in einer Schleuse enthaltene Gasmenge entspricht etwa 2% des Rohrinhaltes, wenn die mittlere Gastemperatur im Trennrohr 110 °C beträgt. Der Druck im Trennrohr wird mit Hilfe eines Kondensator-Druckmeßgerätes 6 bestimmt⁹, das am Fuße des Trennrohrs über das Ventil 15 angeschlossen ist. Die Empfindlichkeit dieses Gerätes beträgt im empfindlichsten Bereich $1,2 \cdot 10^{-2}$ Torr/Skt. Die obere Grenze des Meßbereiches liegt bei einer Druckdifferenz von 4 Torr. Zur Eichung und Messung größerer Druckdifferenzen wird der Kondensator als Nullanzeigegerät betrieben, wobei die durch den UF_6 -Druck aus ihrer Ruhelage entfernte 80 μ starke Silbermembranen durch

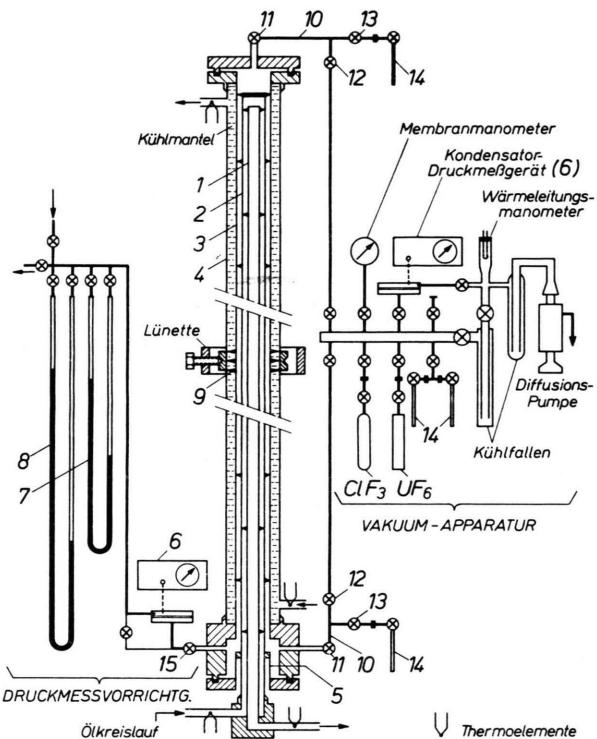


Abb. 1. Schema der Versuchsapparatur.

einen äquivalenten Inertgasdruck auf der Vergleichsdruckseite in die Nullage zurückgeführt wird. Der Vergleichsdruck kann mit dem Quecksilber-Manometer 7 oder dem Öl-Manometer 8 gemessen werden.

Das innere Nickelrohr wird durch den Ölkreislauf eines Colora-Hochtemperaturthermostaten HT 17 beheizt. Das Außenrohr 3 wird durch einen Wasserkreislauf gekühlt, dessen Temperatur mit einem Haafe-Ultra-Thermostaten geregelt wird. Als Temperaturen T_1 und T_2 der kalten bzw. der heißen Trennrohrwand werden die Mittelwerte aus den mit Thermoelementen gemessenen, nur um maximal 2 Grad verschiedenen Ein- und Austrittstemperaturen der Thermostatenflüssigkeiten angegeben.

Vor dem Zusammenbau wurden alle mit dem Versuchsgas in Berührung kommenden Teile sorgfältig gereinigt und entfettet. Das fertigmontierte Trennrohr wurde etwa 140 Stunden unter Hochvakuum ausgeheizt und anschließend etwa 75 Stunden mit ClF_3 unter einem Druck von 100–200 Torr behandelt. Dadurch werden letzte Spuren von Feuchtigkeit und von organischen Rückständen beseitigt und die Oberfläche der Apparatur in gewissem Maße gegen UF_6 passiviert. Bei anschließenden Dichtigkeitsprüfungen war mit dem

⁸ Vgl. P. KIRCH u. R. SCHÜTTE, J. Chem. Phys. **42**, 3729 [1965].

⁹ Es wird eine korrosionsfeste Ausführung des von E. W. BECKER und O. STEHL (Z. Angew. Phys. **4**, 20 [1952]) beschriebenen elektrostatischen Membranmanometers benutzt.

Kondensator-Druckmeßgerät bei abgesperrten Ventilen 11 auch nach 20 Stunden noch kein Druckanstieg festzustellen. Mit der angegebenen Empfindlichkeit des Kondensator-Druckmeßgerätes ergibt sich daraus eine obere Grenze der Undichtigkeit von 10^{-7} Torr l/sec.

2. Die Isotopieverschiebung im Trennrohr als Funktion des Gasdrucks und der Wandtemperaturen im Trennrohr

Zur Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors α als Funktion der Temperatur wurden 14 Meßreihen mit verschiedener Kombination der Temperaturen von Innen- und Außenrohr durchgeführt. Bei jeder Meßreihe wurde die Abhängigkeit des stationären Trenneffektes

$$\varepsilon_A = \frac{n_0(1-n_u)}{(1-n_0)n_u} - 1 \quad (1)$$

($n_0, n_u = \text{U}^{235}\text{F}_6$ -Molenbruch am oberen bzw. unteren Trennrohrende) vom Gasdruck p bestimmt. Abbildung 2 zeigt einige der Meßreihen als Beispiel. Die Trenneffekte wurden mit einem Spezial-Massenpektrometer gemessen, der hierbei auftretende Fehler liegt unter $\pm 5\%$ der Meßwerte¹⁰. Die zur Einstellung der Endanreicherung benötigten Versuchsdauern wurden mit der von DEBYE angegebenen Näherungsformel¹¹ für die Einstellfunktion eines abgeschlossenen Trennrohres abgeschätzt, nachdem in Vorversuchen die Übereinstimmung mit dem Zeitverhalten des Trennrohres überprüft worden war.

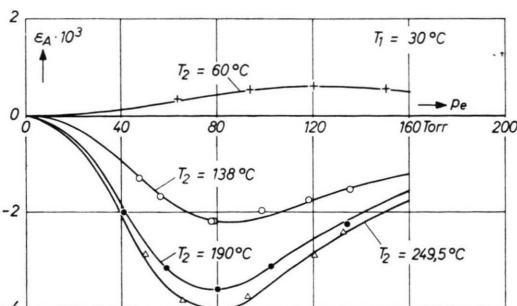


Abb. 2. Einige repräsentative Meßreihen des stationären Trenneffektes ε_A in Abhängigkeit vom Gasdruck p_e für verschiedene Temperaturen T_2 der heißen Trennrohrwand. In den gezeigten Beispielen betrug die Temperatur der kalten Trennrohrwand $T_1 = 30^\circ\text{C}$.

¹⁰ Massenspektrometer Typ 21-220 A der Consolidated Electrodynamics Corp., Pasadena (USA). Bezüglich der Meßtechnik, der Auswertung und der Fehlerrechnung vgl. E.W. BECKER u. R. SCHÜTTE, Z. Naturforschg. **15 a**, 336 [1960].

¹¹ P. DEBYE, Ann. Physik **56**, 284 [1939].

Bei allen Anreicherungsversuchen zeigte sich im Lauf der Versuchsdauer (bis zu 50 Stunden) eine schwache Abnahme des UF_6 -Druckes, deren Ursache in der Reaktion des UF_6 mit den auf hoher Temperatur befindlichen Trennrohrteilen lag. Die relative Druckabnahme betrug jedoch auch im ungünstigsten Fall weniger als 5% des für die Auswertung benutzten Druckes p_e bei Versuchsende.

Die ausgezogenen Kurven in Abb. 2 geben den aus der Trennrohrtheorie folgenden Zusammenhang zwischen dem stationären Anreicherungsfaktor $A = \varepsilon_A + 1$ und dem Gasdruck p im Trennrohr wieder¹²:

$$\ln A = \ln A_{\max} \cdot \frac{2}{(p/p_0)^2 + (p_0/p)^2} \quad (2)$$

Hierin bedeutet p_0 den sogenannten Optimaldruck, bei dem der maximale Anreicherungsfaktor A_{\max} im Trennrohr erzielt wird. Die beiden Konstanten p_0 und A_{\max} wurden für jede Meßreihe durch Anpassen der Funktion (2) an die Meßergebnisse gewonnen. Sie sind zusammen mit den verwendeten Wandtemperaturen T_1 und T_2 , der Temperaturdifferenz ΔT und der mittleren Temperatur \bar{T} in Tab. 1 aufgeführt. Für die weitere Auswertung der Messungen wurden die für eine ebene Thermodiffusionsanordnung gültigen Formeln verwendet, da bei dem Radienverhältnis $R_a/R_i = 1,42$ die für die Zylindergeometrie notwendigen Korrekturen praktisch vernachlässigbar sind¹³. Zur Kontrolle ausgeführte Absolutberechnungen der Optimaldrücke $p_{0,\text{theor.}}$ liefern, wie Tab. 1 zeigt, eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten $p_{0,\text{exp.}}$ ¹⁴. Nach der Trennrohrtheorie¹² ergibt sich der gesuchte Thermodiffusionsfaktor α ohne Benutzung sonstiger gaskinetischer Daten des Versuchsgases aus dem gemessenen Wert $\varepsilon_{A,\max}$ und aus den Versuchsbedingungen mit Hilfe der Beziehung

$$\alpha = 2,378 \cdot \varepsilon_{A,\max} \cdot \frac{\bar{T}}{\Delta T} \cdot \frac{\text{Wandabstand } (R_a - R_i)}{\text{Trennrohlänge } Z}. \quad (3)$$

Für \bar{T} wurde dabei der arithmetische Mittelwert der beiden Wandtemperaturen eingesetzt. Die so erhaltenen α -Werte werden dieser Temperatur \bar{T} zugeordnet, so daß sich als Auswertungsergebnis die in

¹² Vgl. z. B. R. FLEISCHMANN u. H. JENSEN, Ergeb. exakt. Naturw. **20**, 121 [1942].

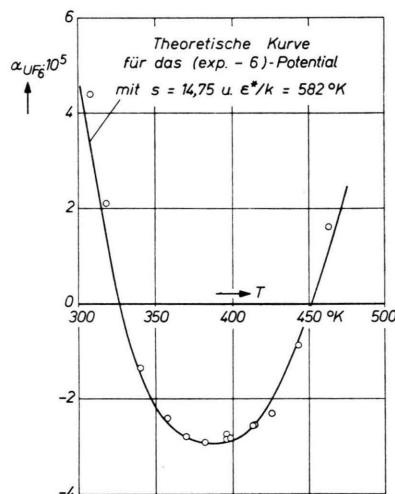
¹³ R. C. JONES u. H. W. FURRY, Rev. Mod. Phys. **18**, 152 [1946].

¹⁴ Die Berechnung wurde mit den in ¹ angegebenen Werten $\varrho D = 1,33 \cdot \eta$ und $\eta_{\text{UF}_6} = 0,566 \cdot T^\circ\text{K} [\mu\text{-Poise}]$ ausgeführt.

T_1 °C	T_2 °C	\bar{T} °K	ΔT °K	$P_{0,\text{theor.}}$ Torr	$P_{0,\text{exp.}}$ Torr	$\varepsilon_{A,\text{max}} \cdot 10^3$	$\alpha(\bar{T}) \cdot 10^5$
11,0	61,0	309,0	50,0	80,5	—	+ 2,14 ¹⁶	+ 4,40
30,0	60,0	318,0	30,0	112,0	120,0	+ 0,60	+ 2,12
30,0	104,0	340,0	74,0	84,2	98,0	- 0,86	- 1,35
30,5	138,2	357,5	107,7	79,0	85,0	- 2,20	- 2,40
30,0	162,0	369,0	132,0	77,6	79,3	- 2,94	- 2,78
30,6	190,0	383,5	159,4	77,2	77,0	- 3,62	- 2,91
30,6	214,0	395,5	183,4	77,8	76,0	- 3,80	- 2,74
30,0	215,0	395,5	185,0	77,8	71,0	- 3,98	- 2,85
30,0	249,5	413,0	219,5	79,7	77,0	- 4,05	- 2,55
89,4	161,5	398,6	72,1	128,0	127,0	- 1,52	- 2,82
89,5	192,5	414,0	103,0	118,1	116,0	- 1,90	- 2,54
89,7	214,5	425,3	124,8	113,5	100,0	- 2,02	- 2,30
89,6	249,5	442,8	159,9	111,0	106,0	- 0,95	- 0,88
89,8	290,0	463,0	200,2	111,2	103,0	+ 2,10	+ 1,62

Tab. 1. Zusammenfassung der Auswertungsergebnisse. $\alpha(\bar{T})$ = Thermodiffusionsfaktor.

Abb. 3 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors α_{UF_6} des gasförmigen Uranhexafluorids ergibt¹⁵. Der bei $T = 384$ °K liegende Extremwert beträgt $-2,9 \cdot 10^{-5}$, der Vorzeichenwechsel der Thermodiffusion erfolgt bei den Temperaturen $T = 328$ °K und $T = 452$ °K.



3. Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors des UF_6 mit theoretischen Ergebnissen für verschiedene Modelle der molekularen Wechselwirkung

Von den Potentialansätzen, die bezüglich der Temperaturabhängigkeit einen zweimaligen Nulldurchgang des Thermodiffusionsfaktors liefern, wurden bisher für das LENNARD-JONES(12-6)-Potential und für das modifizierte BUCKINGHAM-Potential numerische Berechnungen der Transportkoeffizienten ausgeführt¹⁷.

In den analytischen Darstellungen der beiden Potentiale

LENNARD-JONES-Potential:

$$\varphi(r) = \varepsilon^* [(r_m/r)^{12} - 2(r_m/r)^6], \quad (4)$$

modifiziertes BUCKINGHAM-Potential²:

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon^*}{1-6/s} \{ (6/s) e^{s(1-r/r_m)} - (r_m/r)^6 \}$$

← Abb. 3. Der Thermodiffusionsfaktor α des gasförmigen UF_6 in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T .

¹⁵ Die Zuordnung des (mit der praktisch ebenen Thermodiffusionsanordnung) im Temperaturintervall T_1 , T_2 in dieser Weise bestimmten Thermodiffusionsfaktors zur arithmetisch gemittelten Temperatur \bar{T} kann nach den Abschätzungen von JONES und FURRY¹³ als gute Näherung angesehen werden. Das in der vorliegenden Arbeit angewandte Meß- und Auswertungsverfahren wurde mit dem natürlichen Gemisch der Argonisotope erprobt. Bei Wandtemperaturen $\bar{T}_1 = 285$ °K und $T_2 = 488$ °K, d. h. $T = 386,5$ °K ergab sich $\alpha_{\text{Argon}} = 1,80 \cdot 10^{-2}$ in guter Übereinstimmung mit dem aus Messungen von STIER nach der Zweigefäßmethode für diese mittlere Temperatur folgenden Thermodiffusionsfaktor $1,77 \cdot 10^{-2}$ (L. G. STIER, Phy. Rev. **62**, 548 [1962]).

¹⁶ Zur Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors bei $\bar{T} = 309$ °K wurden die Messungen nur bei $p = 35$ Torr durchgeführt, da der Dampfdruck des festen UF_6 bei 11 °C nur 44 Torr¹ beträgt und bei Drücken unterhalb 30 Torr die aus dem Trennrohr entnommenen Gasmengen nicht mehr zur massenspektrometrischen Bestimmung des Anreicherungsfaktors ausreichten. Der Versuch wurde zweimal wiederholt und die Mittelwerte von p_0 und ε_A zur Bestimmung von $\varepsilon_{A,\text{max}}$ nach Gl. (2) verwendet, wobei für den Optimaldruck der theoretische Wert $p_0 = 80,5$ Torr verwendet wurde.

¹⁷ vgl. z. B. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

charakterisieren ε^* die Tiefe des Potentialtopfes und r_m den Molekülabstand im Potentialminimum. Die im modifizierten BUCKINGHAM-Potential zusätzlich auftretende Größe s ist ein Maß für die Steilheit des abstoßenden Potentialterms.

Beide Potentialansätze sind unabhängig von der relativen Orientierung zweier Moleküle zueinander, setzen also kugelsymmetrische Moleküle voraus¹⁸. Sie besitzen gemeinsam den die klassischen Dispersionskräfte beschreibenden $(r_m/r)^6$ -Anziehungsterm. Das BUCKINGHAM-Potential dürfte gegenüber dem LENNARD-JONES-Potential physikalisch besser gerechtfertigt sein, da für den Abstoßungsterm an Stelle des beim LENNARD-JONES-Potential aus mathematischen Gründen benützten willkürlichen $(r_m/r)^{12}$ -Ausdrückes ein aus der quantenmechanischen Theorie folgender exponentieller Term verwendet wird. Durch Anpassung der theoretischen Kurven an die Meßwerte der Thermodiffusion ergeben sich allerdings nur die Potentialparameter ε^* und s . Der Parameter r_m , der in die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors nicht eingeht, muß aus einem anderen Transportkoeffizienten bzw. aus dem zweiten Virialkoeffizienten ermittelt werden.

Von SAXENA und MASON¹⁹ ist sowohl für das LENNARD-JONES(12-6)-Potential wie für das modifizierte BUCKINGHAM-Potential der reduzierte Thermodiffusionsfaktor

$$\alpha_0 = \alpha \cdot (m_1 + m_2) / (m_1 - m_2)$$

(m_1 und m_2 sind die Massen der schweren bzw. leichten Komponente des Isotopengemisches) als Funktion der reduzierten Temperatur $T^* = (k T) / \varepsilon^*$ (k = BOLTZMANN-Konstante) berechnet worden. Abbildung 4 zeigt als gestrichelte Kurve den Verlauf von $\alpha_0(T^*)$ für das LENNARD-JONES(12-6)-Potential. Die zwei schwach ausgezogenen Kurven gelten für das BUCKINGHAM-Potential mit Werten des Steilheitsparameters $s = 14$ bzw. $s = 15$. Außerdem sind in dieses Diagramm die reduzierten Meßwerte α_0, UF_6 unter Benutzung eines Wertes $\varepsilon_{UF_6}^*/k = 582^\circ\text{K}$ eingezeichnet. Man erkennt, daß die mit dem LENNARD-JONES-Potential berechneten Werte im Bereich des Minimums dem Betrage nach um fast eine Größenordnung zu hoch sind. Da der einzige hier wählbare Parameter (ε^*) des LENNARD-JONES-Potentials nur den Temperaturmaßstab verändert, ist eine Anpas-

sung der aus der Theorie abgeleiteten Thermodiffusionsfaktoren an die Meßergebnisse nicht möglich. Das LENNARD-JONES-Potential ist also zur quantitativen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors von gasförmigem UF_6 nicht geeignet.

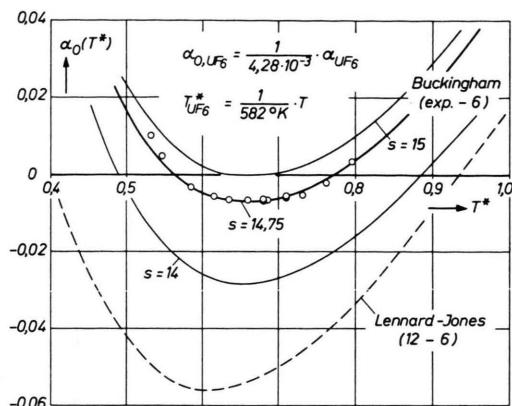


Abb. 4. Vergleich der reduzierten experimentellen Thermodiffusionsfaktoren α_0, UF_6 mit den nach dem modifizierten BUCKINGHAM-Potential (ausgezogene Kurven) bzw. nach dem LENNARD-JONES (12-6)-Potential (gestrichelte Kurve) berechneten Werten von α_0 .

Für das BUCKINGHAM-Potential hingegen wird durch Wahl des Steilheitsparameters $s = 14,75$ die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment fast vollständig. Hierzu wurde die in Abb. 4 durch größere Strichstärke hervorgehobene Kurve durch lineare Interpolation zwischen den für $s = 14$ und $s = 15$ tabellierten Funktionswerten α_0 ermittelt. Es erscheint bemerkenswert, daß nach Anpassung der beiden Parameter an den Absolutwert von α_0 im Minimum ($s = 14,75$) und an die Lage des Minimums bezüglich der Temperaturskala ($\varepsilon^*/k = 582^\circ\text{K}$) die Temperaturen beider Nulldurchgänge durch den theoretischen Ansatz innerhalb der Meßgenauigkeit richtig wiedergegeben werden. Dies ist besonders deutlich in Abb. 3 zu erkennen, in die ebenfalls die theoretische Kurve eingezeichnet wurde. Dieses Ergebnis zeigt, daß in dem untersuchten Temperaturbereich der Thermodiffusionsfaktor des UF_6 bei Zugrundelegung eines modifizierten BUCKINGHAM-Potentials mit den angegebenen Werten für die Potentialparameter ε^*/k und s mit Hilfe der gaskinetischen Theorie offensichtlich sehr gut beschrieben werden kann.

¹⁸ Für UF_6 ist wegen seines hohen Symmetriegrades diese Voraussetzung sicher weitgehend erfüllt.

¹⁹ S. C. SAXENA u. E. A. MASON, J. Chem. Phys. **28**, 623 [1958].

4. Die Darstellung der übrigen gaskinetischen Transportkoeffizienten und des zweiten Virialkoeffizienten des UF_6 mit Hilfe des aus der Thermodiffusion abgeleiteten Potentials

Um die Gültigkeit des ermittelten Potentialansatzes für die molekulare Wechselwirkung zweier UF_6 -Moleküle zu prüfen, soll der Vergleich zwischen Theorie und Experiment auch bei anderen Transportkoeffizienten durchgeführt werden. Dazu ist die Kenntnis des dritten Potentialparameters r_m erforderlich. Er wurde durch Anpassung an einen experimentellen Zähigkeitswert²⁰ zur $r_m = 5,44 \text{ \AA}$ bestimmt. Mit dem nun vollständig festgelegten Potential wurden die Transportkoeffizienten als Funktion der Temperatur berechnet²¹.

In Abb. 5 erfolgt zunächst der Vergleich der berechneten Zähigkeits- und Wärmeleitkoeffizienten²² mit den von verschiedenen Autoren gemessenen Werten. Innerhalb der Streuung der Meßwerte ergibt sich Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn man die Zähigkeitsmessungen von FOWLER (1942) unberücksichtigt lässt.

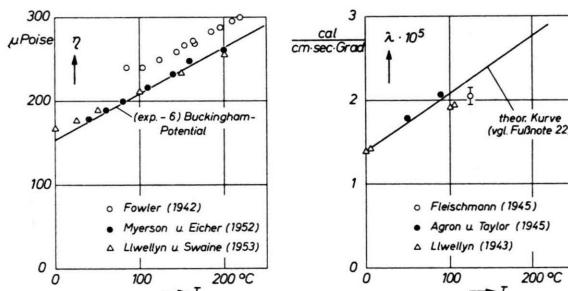


Abb. 5. Vergleich experimenteller und theoretischer Werte für die Zähigkeit η und für die Wärmeleitfähigkeit λ von gasförmigem UF_6 .

Experimentelle Werte für das Produkt ϱD aus der Gasdichte ϱ und der Diffusionskonstanten D von UF_6 wurden von NEY und ARMISTEAD²³ sowie von BROWN und MURPHY angegeben²⁴. Die Meßpunkte

²⁰ $\eta(T=407 \text{ }^\circ\text{K}) = 227 \mu\text{Poise}$.

²¹ Die theoretischen Ausdrücke für die Transportkoeffizienten wurden entnommen aus E. A. MASON, J. Chem. Phys. **22**, 169 [1954]. Soweit nicht besonders vermerkt, wurden alle Meßwerte aus der in Fußnote¹ zitierten Arbeit entnommen.

²² Die in Abb. 5 für die Wärmeleitfähigkeit λ eingezeichnete theoretische Kurve wurde mit Hilfe der EUCKENSchen Beziehung $\lambda = \frac{1}{2}(9\alpha - 5)c_v \eta$ aus der Zähigkeit berechnet. $\alpha = c_p/c_v$ ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und Volumen.

sind zusammen mit der theoretischen Kurve nach dem modifizierten BUCKINGHAM-Potential in Abb. 6 eingetragen. Der Vergleich zeigt auch hier eine befriedigende Übereinstimmung von Experiment und Theorie.

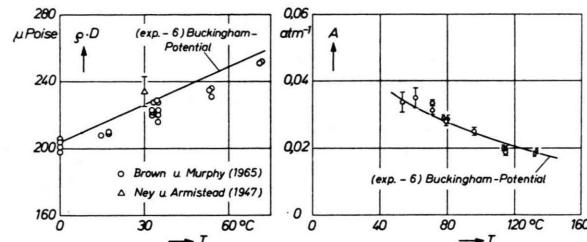


Abb. 6. Vergleich der experimentellen und der mit dem modifizierten BUCKINGHAM-Potential berechneten Temperaturabhängigkeit des Produktes ϱD und des Nichtidealitätsparameters A von gasförmigem UF_6 .

Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung eines molekularen Wechselwirkungsgesetzes bietet der Vergleich experimenteller und theoretischer Werte für den zweiten Virialkoeffizienten. RICE und HIRSCHFELDER²⁵ haben den bezüglich r_m normierten zweiten Virialkoeffizienten als Funktion von T^* und s für das modifizierte BUCKINGHAM-Potential berechnet. Die entsprechenden Experimente mit UF_6 wurden von MAGNUSON²⁶ durchgeführt. Durch Messung der Dielektrizitätskonstanten von UF_6 konnte er in Abhängigkeit von der Temperatur einen „Nichtidealitätsparameter A “ bestimmen, der über die Beziehung $B(T) = -R T A(T)$ mit dem zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ verknüpft ist²⁷. In Abb. 6 sind die experimentellen und berechneten Werte des Nichtidealitätsparameters A als Funktion der Temperatur eingetragen. Die theoretischen A -Werte stimmen praktisch mit einer von MAGNUSON angegebenen Ausgleichsfunktion überein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. W. BECKER für die Anregung zu dieser Untersuchung und für sein fördern des Interesse für diese Arbeit.

²³ E. P. NEY u. F. C. ARMISTEAD, Phys. Rev. **71**, 14 [1947].

²⁴ M. BROWN u. E. G. MURPHY, Trans. Faraday Soc. **61**, 2442 [1965].

²⁵ W. E. RICE u. J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **22**, 187 [1954].

²⁶ D. W. MAGNUSON, J. Chem. Phys. **24**, 344 [1955].

²⁷ MAGNUSON benutzt die Zustandsgleichung in der Form $P V(1+A P) = R T$ (Druck P , Volumen V , Nichtidealitätsparameter A , Gaskonstante R , Temperatur T). Bei der Ableitung der obigen Beziehung wurden höhere Potenzen von $A P$ vernachlässigt.