

Stationäre und nichtstationäre Konzentrationsverteilung von Isotopen im Trennrohr

J. MEINRENKEN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. 23 a, 217—222 [1968]; eingegangen am 8. November 1967)

Der Anwendungsbereich des „Theorems der unabhängigen Trennung“, mit dessen Hilfe die räumlich-stationäre Konzentrationsverteilung polynärer Isotopen-Gemische im Trennrohr ohne Entnahme berechnet werden kann, wird in Verbindung mit der Wahl geeigneter Beziehungen zwischen den Trennfaktoren verschiedener Isotopenpaare auf die Berechnung zeitlich-nichtstationärer Zustände an den Trennröhrenden ausgedehnt. Zeigt in einseitig offenen Trennröhren ohne Entnahme die Verteilungskurve des Mittelisotops ternärer Gemische im stationären Gleichgewicht ein Maximum, so wird dieses Maximum in ähnlicher Größe auch während der zeitlichen Einstellung am geschlossenen Ende durchlaufen. Das Mittelisotop wird somit unter geeigneten Bedingungen in wesentlich kürzerer Zeit angereichert. Unter gewissen Voraussetzungen kann das Mittelisotop in nichtstationären Zuständen sogar höher angereichert werden als im Gleichgewicht.

Das Verhalten, das Gasgemische in drahtbeheizten Trennröhren zeigen, kann durch die beiden Trennrohr-Theorien von FLEISCHMANN–JENSEN–WALDMANN¹ und FURRY–JONES–ONSAGER², die die Ausmaße des Rohres, die Temperaturverhältnisse, den Gasdruck und die verschiedenen Transportgrößen miteinander verknüpfen, qualitativ gut beschrieben werden. Alle bisher theoretisch abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten sind jedoch nur bedingt gültig und erlauben lediglich eine grobe Abschätzung der für die Planung einer Trennanlage interessierenden Werte. Eine praktisch verwertbare Vorausberechnung wird durch ein von CLUSIUS und VARDE³ entwickeltes, halbempirisches Verfahren ermöglicht, welches nach Festlegung der charakteristischen Trennlänge in Vorversuchen die Konzentrationsverteilung polynärer, isotoper Gemische in größeren Anlagen mit beliebig angeordneten oder großen Vorratsbehältern zu berechnen gestattet. Dieses Verfahren wurde bisher nur auf die Berechnung stationärer Konzentrationsverteilungen angewendet. Auf der gleichen Grundlage soll versucht werden, gewisse Regeln für das Verhalten von Isotopengemischen in nichtstationären Zuständen abzuleiten. Der Einfachheit halber und des klareren Gedankenganges wegen wollen wir uns vornehmlich auf die Betrachtung des speziellen Falles eines ternären Gemisches in einem einseitig offenen Trennrohr ohne Entnahme beschränken. An Hand von experimentellen Untersuchungen soll gezeigt werden,

daß die abgeleiteten Beziehungen auch für polynäre Gemische in geschlossenen Trennröhren ohne Entnahme gelten.

Räumlich-stationäre Konzentrationsverteilung polynärer, isotoper Gemische

Das halbempirische Verfahren von CLUSIUS und VARDE³ gründet sich auf das von SCHUMACHER⁴ formulierte „Theorem der unabhängigen Trennung“, dem zufolge der Trennfaktor zweier Komponenten eines polynären, isotopen Gemisches von den übrigen Bestandteilen unabhängig ist. Aus diesem Theorem ergibt sich, sofern man zusätzlich einen quantitativen Zusammenhang zwischen den Trennfaktoren der Isotopenpaare verschiedener Massendifferenz annimmt, eine einheitliche Kenngröße der Trennung in Form eines auf die Massendifferenz $\Delta m = 1$ bezogenen Trennfaktors $Q_{\Delta m=1}$, die das Verhalten des Isotopengemisches im Gleichgewichtszustand beschreibt. Für die erste Näherung³, bei der der Thermodiffusionsfaktor α in einem polynären Gemisch zwischen zwei Molekülen der Massen m_i und m_k proportional $\Delta m = m_i - m_k$ gesetzt wird, gelten folgende Beziehungen:

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

mit

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

¹ R. FLEISCHMANN u. H. JENSEN, *Ergebn. exakt. Naturw.* **20**, 121 [1942].

² R. C. JONES u. W. H. FURRY, *Rev. Mod. Phys.* **18**, 151 [1946].

³ K. CLUSIUS u. E. VARDE, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2146 [1963].

⁴ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta* **36**, 949 [1953].



Q sind die $\binom{n}{2}$ verschiedenen Trennfaktoren eines Gemisches von n Isotopen, Δl die Anzahl der charakteristischen Trennlängen, L die Länge des Trennrohres, l_0 die charakteristische Trennlänge, über die der Trennfaktor Q zweier Isotope mit der Massendifferenz $\Delta m = 1$ gleich e ist.

Die einheitliche Kenngröße der Trennung $\bar{\Delta l} \equiv \ln \bar{Q}_{\Delta m=1}$ oder $e^{\bar{\Delta l}} \equiv \bar{Q}$ als Mittelwert über die $\binom{n}{2}$ verschiedenen Δl -Werte wird gleichzeitig mit der Dimension „Anzahl der charakteristischen Trennlängen“ als Maß für die Trennrohlänge benutzt. Diese Kopplung von Gleichgewichtstrennfaktor und Rohrlänge erweist sich sowohl bei der Berechnung von Trennrohranlagen und vereinfachenden Wiedergaben von Meßergebnissen als auch bei der Darstellung des Verhaltens polynärer Gemische als vorteilhaft⁵. Bei bekannter Zahl Δl der charakteristischen Trennlängen kann so aus vorgegebenen Konzentrationen die räumlich-stationäre Konzentrationsverteilung polynärer, isotoper Gemische im Trennrohr berechnet werden. Berechnungen und experimentelle Ergebnisse stimmen gut überein, wie am Beispiel von Krypton-Isotopen in einer 40 Meter langen Anlage nachgewiesen wurde⁶. Das Theorem der unabhängigen Trennung ist somit für die räumlich-stationäre Konzentrationsverteilung gültig; als Umrechnungsfaktor läßt sich innerhalb der Fehlergrenzen der 1. Näherung die Massendifferenz Δm der betrachteten Isotopenpaare einsetzen.

Verteilungsfunktion für das Mittelisotop eines ternären Gemisches

Mit Hilfe der Kenngröße für die Trennung $\bar{\Delta l} = \ln \bar{Q}_{\Delta m=1}$ kann das Verhalten von Mittelisotopen ternärer Gemische, deren Anreicherung stets mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, in einem einseitig offenen Trennrohr in einfacher Form beschrieben werden. Bezeichnet man die anfänglichen Konzentrationen am offenen Ende mit einem unendlichen Vorratsbehälter mit γ_{1A} , γ_{2A} und γ_{3A} und ihre Verhältnisse mit $\gamma_{1A}/\gamma_{2A} = A_{12}$ und $\gamma_{1A}/\gamma_{3A} = A_{13}$, so gilt für die Trennfaktoren Q_{12} und Q_{13} zwischen der 1. und 2. sowie der 1. und 3. Komponente an einem beliebigen Ort des Trennrohres im stationären Gleichgewicht:

$$Q_{12} = A_{12}(\gamma_2/\gamma_1), \quad Q_{13} = A_{13}(\gamma_3/\gamma_1), \\ \gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 = 100. \quad (2a-c)$$

⁵ J. MEINRENKEN, Z. Naturforsch. **22a**, 1266 [1967].

⁶ J. MEINRENKEN, Z. Naturforsch. **22a**, 1261 [1967].

⁷ E. MORF, Dissertation, Zürich 1964.

Durch Bezug der Trennfaktoren auf die einheitliche Kenngröße $\bar{\Delta l} = \ln \bar{Q}_{\Delta m=1}$ ergibt sich aus Gl. (1) nach der 1. Näherung, sofern man die Massendifferenz zwischen je zwei benachbarten Komponenten mit 1 ansetzt:

$$\bar{\Delta l} = \ln Q_{12} = \frac{\ln Q_{13}}{2} \quad \text{oder} \quad Q_{12}^2 = Q_{13} = e^{2\bar{\Delta l}} = \bar{Q}^2. \quad (3)$$

Für die Verteilung des Mittelisotops folgt daraus

$$\gamma_2 = \frac{100 \bar{Q} A_{13}}{A_{12} \bar{Q}^2 + A_{13} \bar{Q} + A_{12} A_{13}} = \frac{100}{\gamma_{3A} \bar{Q}/\gamma_{2A} + 1 + \gamma_{1A}/\gamma_{2A} \bar{Q}} \quad (4)$$

Die Konzentration des Mittelisotops ist unabhängig von der Gesamtlänge und für gleiche Ausgangskonzentrationen eine eindeutige Funktion des Trennfaktors.

Als Beispiel wird ein ternäres Gemisch der stabilen Neon-Isotope 20, 21 und 22 der Zusammensetzung $\gamma_{1A} = 90,534\%$; $\gamma_{2A} = 0,266\%$; $\gamma_{3A} = 9,200\%$ ($A_{12} = 340,5$ und $A_{13} = 9,83$) gewählt⁷. In Abb. 1 ist die nach (4) berechnete, räumlich-stationäre Konzentrationsverteilung für das Mittelisotop ^{21}Ne wiedergegeben.

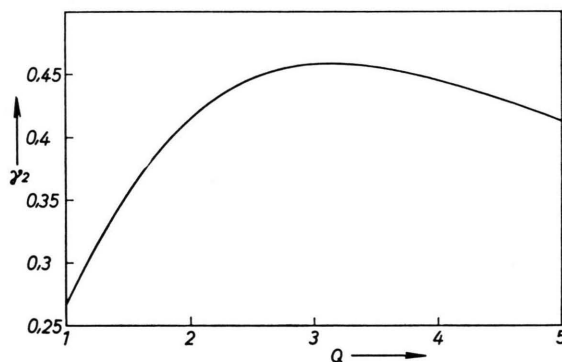


Abb. 1. Nach Gl. (4) berechnete, räumlich-stationäre Konzentrationsverteilung für das Mittelisotop ^{21}Ne eines ternären Gemisches der stabilen Neon-Isotope 20, 21 und 22 in einem einseitig offenen Trennrohr.

Maximale Anreicherung des Mittelisotops

Die Bedingungen für eine maximale Anreicherung des Mittelisotops $\gamma_{2\max}$ ergeben sich aus der ersten Ableitung $d\gamma_2/dQ = 0$ der Verteilungsfunktion

$$\gamma_2 = f(\bar{Q}): \quad \bar{Q}_{\max} = \sqrt{A_{13}}, \quad (5)$$

$$\gamma_{2\max} = \frac{100 \sqrt{A_{13}}}{2 A_{12} + \sqrt{A_{13}}} = \frac{100 \gamma_{2A}}{2 \sqrt{\gamma_{1A} \gamma_{3A}} + \gamma_{2A}}. \quad (6)$$

Danach ist die Konzentration des Mittelisotops im Maximum $\gamma_{2\max}$ nur von den Ausgangskonzentrationen und der Trennfaktor \dot{Q}_{\max} am Ort der maximalen Anreicherung des Mittelisotops im stationären Zustand nur vom Verhältnis der Ausgangskonzentrationen der beiden Randisotope abhängig.

Das Maximum stellt sich jedoch nur ein, wenn das Trennrohr so lang ist, daß die Anzahl der charakteristischen Trennlängen der gesamten Anlage $\Delta \bar{L}_L$ größer ist als die am Maximum der Verteilungskurve:

$$\Delta \bar{L}_L > \bar{\Delta L}_{\max} \quad \text{oder} \quad \dot{Q}_L > \dot{Q}_{\max} = \sqrt{A_{13}}. \quad (7)$$

Für das gewählte, ternäre Gemisch der Neonisotope liegt das Maximum der ^{21}Ne -Konzentration in Höhe von 0,459% bei $\Delta \bar{L} = \ln \bar{Q}_{\Delta m=1} = 1,143$, entsprechend einem Trennfaktor von $\dot{Q} = e^{\Delta \bar{L}} = 3,135$.

Je größer die Ausgangskonzentration des Mittelisotops γ_{2A} ist, um so kleiner wird die relative Anreicherung $\gamma_{2\max}/\gamma_{2A}$. Bei variablen Ausgangskonzentrationen der beiden Randisotope γ_{1A} und γ_{3A} wird für kleine γ_{2A} die höchste Anreicherung des Mittelisotops erreicht, wenn das Maximum der Verteilungskurve am Trennrohrende liegt, also $\dot{Q}_L = \dot{Q}_{\max}$. Dieser Fall ist jedoch lediglich von theoretischem Interesse.

Trennfaktoren während der Gleichgewichtseinstellung

Für den zeitlichen Verlauf der Trennfaktoren am geschlossenen Ende eines einseitig offenen Trennrohres ohne Entnahme mit normaler Länge geben JONES und FURRY² näherungsweise ein exponentielles Zeitgesetz an:

$$Q_t = Q_{\infty} - (Q_{\infty} - 1) \cdot e^{-kt} \quad (8)$$

$$\text{oder} \quad \ln \frac{Q_{\infty} - Q_t}{Q_{\infty} - 1} = -kt.$$

Q_{∞} ist der Trennfaktor, der sich am geschlossenen Rohrende im stationären Gleichgewicht einstellt, Q_t der entsprechende Trennfaktor nach der Zeit t . Als Maß der Einstellung des Gleichgewichtes läßt sich eine „Halbwertszeit“ $t_{1/2}$ definieren, die für eine schnelle und praktische Abschätzung von Einstellvorgängen besser geeignet ist als die aus theoretischen Gründen definierte Relaxationszeit t_r^* :

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = t_r^* \cdot \ln 2 \quad \text{für} \quad Q_t - 1 = \frac{Q_{\infty} - 1}{2}. \quad (9)$$

Die Beziehung (8) wurde von MORF experimentell an einem ternären Gemisch natürlicher Neonisotope in einem einseitig offenen Trennrohr überprüft⁷: Die gemessenen Werte für den Trennfaktor Q_{12} zwischen den Isotopen $^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ und Q_{13} zwischen $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ erfüllen einzeln die Gl. (8), wenn man von der Startphase der Trennung bei kleineren Drucken absieht, die anderen Gesetzmäßigkeiten unterliegt⁸. Das Theorem der unabhängigen Trennung läßt sich also auch auf nichtstationäre Zustände anwenden. Für den zeitlichen Verlauf der beiden Trennfaktoren Q_{12} und Q_{13} sind zwei verschiedene Relaxations- bzw. Halbwertszeiten bestimmend, die in keinem unmittelbar erkennbaren Zusammenhang stehen.

Beschreibt man den Verlauf der Trennfaktoren während der Gleichgewichtseinstellung mit dem für den stationären Fall entwickelten Zusammenhang zwischen den verschiedenen Trennfaktoren eines polynären Gemisches [s. Gl. (1)], so erfüllen auch die so gewonnenen, einheitlichen, zeitabhängigen Trennfaktoren \dot{Q}_t die Beziehung (8). Damit läßt sich der zeitliche Verlauf der Trennfaktoren während der Gleichgewichtseinstellung durch eine einheitliche, zeitliche Kenngröße $t_{1/2}$ bezogen auf $\dot{Q} = e^{\Delta \bar{L}}$ charakterisieren.

Die durch Gl. (8) gegebenen Funktionen der Trennfaktoren zwischen Isotopenpaaren unterschiedlicher Massendifferenz lassen sich jedoch nur näherungsweise über die Gl. (1) ineinander umrechnen, da eine exakte mathematische Umrechnung geringe, mit Δm zunehmende Abweichungen von der Geradenform ergibt.

Verschiedene experimentelle Untersuchungen^{9,10} am hexanären Gemisch von Kryptonisotopen in beidseitig geschlossenen Röhren normaler Länge zeigen überdies, daß das exponentielle Zeitgesetz auch hier für die zeitabhängigen, auf die Massendifferenz 1 bezogenen Trennfaktoren \dot{Q}_t zwischen den Trennrohrenden innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen erfüllt ist.

Wir wollen daher für die weitere, grundsätzliche Betrachtung annehmen, daß sowohl in geschlossenen wie auch einseitig offenen Trennrohren für polynäre Isotopengemische die einheitliche Kenngröße $\dot{Q} = e^{\Delta \bar{L}}$ der Beziehung (8) folgt, und damit nicht nur das „Theorem der unabhängigen Trennung“

⁸ P. DEBYE, Ann. Phys. **36**, 284 [1939].

⁹ J. MEINRENKEN, Dissertation, Zürich 1965.

¹⁰ J. MEINRENKEN, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **71** [1967], im Druck.

für die nichtstationären Fälle gilt, sondern sich in für unsere weiteren Überlegungen ausreichender Weise der Zusammenhang zwischen den Trennfaktoren der Isotopenpaare verschiedener Massendifferenz durch eine einheitliche, zeitliche Kenngröße $t_{1/2}$ beschreiben läßt.

Der typische Verlauf der Funktion $\dot{Q} = f(t)$ ist aus Abb. 2 erkennbar, welche für $\dot{Q}_\infty = 4$ und $t_{1/2} = 5,2$ h gezeichnet wurde, um später den Zusammenhang mit den anderen Abbildungen sichtbar werden zu lassen.

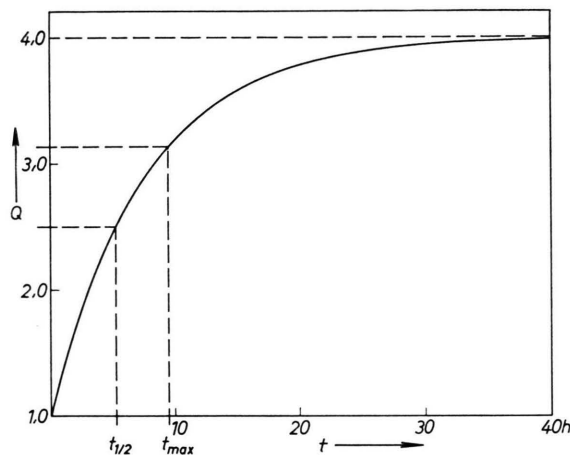


Abb. 2. Typischer Verlauf der Trennfaktoren während der Gleichgewichtseinstellung zwischen den Trennrohren nach Gl. (8). Weitere Erläuterungen siehe im Text.

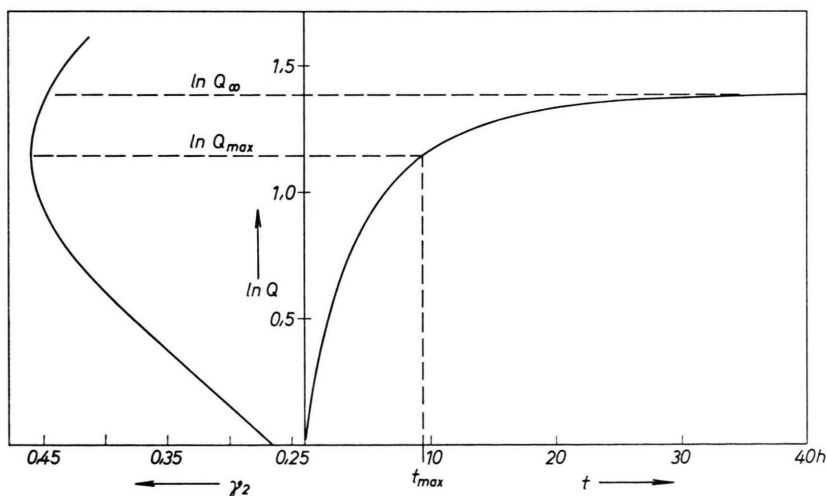


Abb. 3. Zusammenhang zwischen der Zeit t und der Konzentration des Mittelisotops γ_2 am geschlossenen Ende eines einseitig offenen Trennrohres, der sich aus einer Kopplung einer räumlich stationären mit einer zeitlich-instationären Beziehung ergibt.

Berechnung der Konzentrationen des Mittelisotops für nichtstationäre Zustände

In einem ternären Gemisch bewirkt das Theorem der unabhängigen Trennung in Verbindung mit der Wahl eines geeigneten Zusammenhangs zwischen den Trennfaktoren der verschiedenen Isotopenpaare nach Gl. (1) für den räumlich-stationären Fall einen eindeutigen Zusammenhang zwischen γ_2 und \dot{Q} bzw. \bar{M} . Mit Hilfe der Erweiterung des Theorems auf die zeitabhängigen Trennfaktoren \dot{Q}_t an den Trennrohren und unter Annahme einer geeigneten Beziehung zwischen den Trennfaktoren verschiedener Isotopenpaare ergibt sich ein funktioneller Zusammenhang zwischen der Zeit t und dem Trennfaktor \dot{Q} .

Diese beiden Zusammenhänge, der räumlich-stationäre zwischen γ_2 und \dot{Q} und der zeitlich-nichtstationäre zwischen t und \dot{Q} , lassen sich nun miteinander verbinden. Diese Kopplung der beiden unabhängigen Funktionen führt zu einer Umdeutung der räumlich-stationären Konzentrationsverteilung in eine zeitlich-nichtstationäre am Trennrohrende. In Abb. 3 ist dieser Zusammenhang zwischen t und γ_2 dargestellt; aus ihr können die Konzentrationen des Mittelisotops am Trennrohrende und in seiner Nähe für nicht stationäre Zustände entnommen werden.

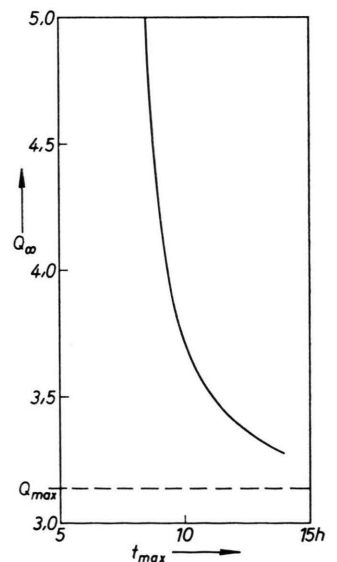


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der Einstellzeit t_{\max} für die maximale Anreicherung des Mittelisotops am geschlossenen Ende eines einseitig offenen Trennrohres und den Trennfaktoren nach Einstellung des Gleichgewichtes am Rohrende.

Zeigt die Verteilungskurve des Mittelisotops im stationären Gleichgewicht ein Maximum, so wird dieses Maximum in gleicher Größe auch während der zeitlichen Einstellung am geschlossenen Ende durchlaufen, wenn die Trennrohlänge der Bedingung (7) entspricht. Man erhält somit eine gleiche Anreicherung des Mittelisotops in kürzerer Zeit, ohne die endgültige Gleichgewichtseinstellung abwarten zu müssen. Unter analogen Bedingungen sollte diese Erscheinung bei allen nach dem Haarnadel-Gegenstromprinzip arbeitenden Trennvorgängen zu beobachten sein.

Für das von uns gewählte Beispiel mit $\dot{Q}_\infty = 4$ und $t_{1/2} = 5,2$ h wird die maximale Anreicherung des Mittelisotops am Trennrohrende bei einem Trennfaktor von $\dot{Q}_{\max} = 3,135$ bzw. $\bar{A}l = 1,143$ durchlaufen. Diesem Trennfaktor entspricht nach Gl. (8) eine Zeit von 9,35 h, also nur einem Viertel der Zeit für die Einstellung des stationären Zustandes.

Halbwertszeit und Trennrohlänge

Für die Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Trennrohlänge ergibt sich näherungsweise nach JONES und FURRY [Gl. (174)] mit unserer Schreibweise:

$$t_{1/2} = \text{const} (Q_\infty - 1 - \ln Q_\infty). \quad (10)$$

Zusammen mit (5) und (8) läßt sich daraus die Beziehung zwischen verschiedenen Trennrohlängen und damit Q_∞ -Werten und der Einstellzeit t_{\max} für die maximale Anreicherung des Mittelisotops am Trennrohrende ableiten:

$$\begin{aligned} t_{\max} &= -\frac{t_{1/2}}{\ln 2} \cdot \ln \frac{Q_\infty - \sqrt{A_{13}}}{Q_\infty - 1} \\ &= -\frac{\text{const}}{\ln 2} (Q_\infty - 1 - \ln Q_\infty) \ln \frac{Q_\infty - \sqrt{A_{13}}}{Q_\infty - 1}. \quad (11) \end{aligned}$$

Für das von uns gewählte Beispiel der Neon-Isotope mit $Q_{\infty L} = 4$ und $t_{1/2} = 5,2$ h wird der Verlauf dieser Funktion für die Konstante 3,220 in Abb. 4 gezeigt. Mit größerer Trennrohlänge wird die Einstellzeit t_{\max} für den maximalen Wert von γ_2 am Trennrohrende zwar kleiner, aber von einer gewissen Trennrohlänge an ist kein größerer zeitlicher Gewinn bei der Anreicherung des Mittelisotops am Trennrohrende zu erwarten.

Für den von JONES und FURRY angegebenen Zusammenhang (10) zwischen Halbwertszeit und Trennrohlänge schneiden sich die Kurven $Q = f(t)$

für verschiedene Q_∞ , wenn die Kurven auch anfangs stark genähert sind. Da diese schnellere Anreicherung während der Startphase in längeren Röhren nicht verständlich ist, dürfte es sinnvoller sein, als Zusammenhang dieselbe Steigung $(dQ/dt)_{t=0}$ der $Q = f(t)$ -Kurven für $t=0$ zu wählen. Die aus der Beziehung

$$t_{1/2} = \text{const} \cdot (Q_\infty - 1) \quad (12)$$

resultierenden $t_{1/2}$ -Werte unterscheiden sich nicht wesentlich von den mit Gl. (10) errechneten.

Höhere Anreicherung des Mittelisotops im nichtstationären Fall

Das Theorem der unabhängigen Trennung kann für den nichtstationären Fall gelten, ohne daß die Logarithmen der zeitabhängigen Trennfaktoren der einzelnen Isotopenpaare eines polynären Gemisches am geschlossenen Ende eines offenen Trennrohres proportional ihrer Massendifferenz sind. An Stelle der Gln. (1) und (3) kann in diesem Fall eine lineare Beziehung der Art

$$2C \ln Q_{12} = \ln Q_{13} \quad \text{oder} \quad C_{12}^{2C} = Q_{13} \quad (13)$$

treten. Für $C < 1$ folgt daraus, daß das Mittelisotop in einem nichtstationären Zustand am Trennrohrende höher angereichert wird als im Maximum der stationären Verteilungskurve. Da die zeitliche Verteilung am Trennrohrende und die räumlich-stationäre Verteilung nicht mehr völlig übereinstimmen, werden auch die aus dieser Identität nach Abb. 3 ermittelten Werte geringfügig von den experimentellen abweichen. Diese Erscheinung, die zugleich die hier mitgeteilten, grundsätzlichen Überlegungen vom Experiment her bestätigt, konnte bei Versuchen mit einem ternären Gemisch von Neon-Isotopen in einem einseitig offenen Trennrohr beobachtet werden⁷. Statt der zu erwartenden Anreicherung des Mittelisotops ^{21}Ne im nichtstationären Fall auf 0,459% wurde eine solche von 0,522% erhalten.

Bei Versuchen mit einem Gemisch der sechs natürlichen Kryptonisotope in einem kurzen, einseitig offenen Trennrohr konnte beobachtet werden, daß das Isotop ^{84}Kr am unteren, geschlossenen Trennrohrende während des Trennvorganges ein Maximum der Anreicherung durchläuft¹¹. Ein Vergleich dieses Wertes mit der maximalen Konzentration des ^{84}Kr im stationären Zustand wird jedoch nicht gegeben.

¹¹ G. MÜLLER, Kernenergie 8, 226 [1965].

Die Übertragung der entwickelten Überlegungen auf polynäre Isotopengemische in großen, geschlossenen Trennrohranlagen wird zur Zeit am hexanären Gemisch der Kryptonisotope theoretisch und experimentell eingehender untersucht.

Herrn Prof. Dr. Dres. h. c. W. JOST möchte ich für die allseitige Förderung dieser Arbeit danken. Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für finanzielle Unterstützung.

Die Diffusion der Uredelgase Helium, Neon und Argon im Meteoriten Fayetteville

R. H. BIERI

University of California San Diego, La Jolla,

und H. FECHTIG

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforsch. **23 a**, 222—228 [1968]; eingegangen am 18. November 1967)

The diffusion of the primordial noble gases helium, neon and argon in several samples of the dark phase of the meteorite Fayetteville was investigated. It is found that the diffusion rates of the primordial noble gases are apparently 3 to 5 orders of magnitude higher than the diffusion rates of the gases which derive from spallation reactions. These differences however are explained by the location of the primordial noble gases in layers close to the surface of the single crystals. The average ratio between the crystal diameters and the thickness of the layers is calculated. The results are in agreement with the idea that the primordial gases were incorporated in the meteoritic material after solidification.

Wie aus einer Reihe von Edelgasmessungen^{1–6} am Chondriten Fayetteville bekannt ist, besitzt dieser Meteorit den höchsten bisher bekannten Uredelgasgehalt. Die Uredelgase befinden sich offenbar ausschließlich in der dunklen Phase dieses Meteoriten. Es erschien uns daher interessant, an diesem Material das Diffusionsverhalten der Uredelgase zu studieren, obwohl wir uns der Schwierigkeit bewußt sind, aus solchen Messungen quantitative Schlüsse zu ziehen. Ein Vergleich der Resultate mit denen von nichturgashaltigen Meteoriten sollte jedoch prinzipielle Unterschiede aufdecken und gewisse Schlüsse zulassen.

Das Meßprogramm erfolgte in zwei Teilen. Im ersten Teil wird eine Probe sukzessive von Zimmertemperatur bis zu 1000 °C getempert. Die bei den einzelnen Zwischentemperaturen entweichenden Gase wurden aufgefangen und in einem Massenspektrometer auf ihre Isotope analysiert. In einem zweiten Teil wurden verschiedene Proben bei jeweils konstanter Temperatur erhitzt und die durch Diffusion nach verschiedenen langen Zeiten entwichenen Gase aufgefangen und im Massenspektrometer analysiert.

Die Gasextraktionsapparatur ist in Abb. 1 dargestellt. Die Probe befindet sich in einem Al₂O₃-Rohr, das mit Hilfe eines Regelofens auf beliebiger Temperatur zwischen Zimmertemperatur und 1000 °C gehalten werden kann mit einem Regelintervall von 1%. Die entweichenden Gase werden in der skizzierten Glasapparatur aufgefangen. Die Reinigung des Gasgemisches erfolgte mit Titan-Schwamm bei ca. 800 °C. Nach jedem Meßschritt wird ein Teilvolumen V_i abgeschmolzen und mit dem Massenspektrometer analysiert. Die Teilvolumina V_i sind zuvor ausgemessen worden, das Apparatevolumen wurde mit Hilfe eines Stickstoffreservoirs und eines Hg-Manometers ausgemessen. Die gesamte Glasapparatur konnte bei 300 °C ausgeheizt werden, ebenso die verwendeten Metallventile.

I. Kontinuierliche Messungen

Die Einwaage für die Meßreihe der kontinuierlichen Messung bestand in einem kompakten Stück der dunklen Phase des Chondriten Fayetteville von 81,6 mg. Für jeweils 1 Stunde wurde diese Probe bei 100, 150, 300, 350, 400, 500, 600, 800 und 1000 °C getempert und die entwichenen Helium-, Neon- und Argonmengen in der oben beschriebenen Weise aufgefangen, gereinigt und im Massenspektrometer gemessen.

¹ P. SIGNER, Trans. Am. Geophys. Union **44**, 87 [1963].

² O. K. MANUEL, Thesis, University of Arkansas 1964.

³ O. K. MANUEL u. P. K. KURODA, J. Geophys. Res. **69**, 1413 [1964].

⁴ H. HINTENBERGER, H. KÖNIG, L. SCHULTZ u. H. WÄNKE, Z. Naturforsch. **19 a**, 327 [1964].

⁵ O. R. PEPIN u. P. SIGNER, Science **149**, 253 [1965].

⁶ O. MÜLLER u. J. ZÄHRINGER, Earth and Planetary Science Letters **1**, 25 [1966].