

Das Verhalten von Tetrafluorkohlenstoff und Tetrafluorkohlenstoff-Krypton-Gemischen im Trennrohr

J. MEINRENKEN

Staatliche Ingenieurakademie für Bau- und Vermessungswesen Oldenburg

(Z. Naturforsch. **25 a**, 48—51 [1970]; eingegangen am 18. September 1969)

Das Verhalten von Tetrafluorkohlenstoff und Gemischen mit Krypton im Trennrohr wird experimentell untersucht. Die Auf trennung der Kohlenstoffisotope zeigt ein normales Verhalten, die Trennfaktoren sind jedoch kleiner als bei anderen Kohlenstoffverbindungen. Während die Kryptonisotope untereinander mit zunehmenden CF_4 -Konzentrationen schlechter getrennt werden, reichert sich umgekehrt $^{12}\text{CF}_4$ gegen $^{13}\text{CF}_4$ mit steigendem Zusatz von Krypton verstärkt an. $^{12}\text{CF}_4$ wird unter den beschriebenen Versuchsbedingungen gegenüber dem um 10 Masseneinheiten leichteren Kryptonisotop 78 zur warmen Seite transportiert. Somit ist CF_4 als quasi-isotopes Hilfsgas zur Auf trennung leichter Kryptonisotope, Krypton als extraktives Hilfsgas zur Anreicherung der Kohlenstoffisotope brauchbar.

1. Das als Spaltprodukt in Atomreaktoren anfallende Krypton mit einem Gehalt von einigen Prozent radioaktivem ^{85}Kr (s. Tab. 1) hat eine gewisse Bedeutung, da es neben Tritium als Anregungsmedium für Atomlichtquellen geeignet ist¹. Eine vergleichbare Helligkeit dieser Atomleuchten mit elektrischem Licht ist aber nur durch eine stärkere Anreicherung des ^{85}Kr zu erreichen.

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.

Eingehende experimentelle² und theoretische³ Untersuchungen mit drahtgeheizten Trennrohren an Krypton natürlicher Isotopenzusammensetzung, deren Ergebnisse sich auf Reaktor-Krypton übertragen lassen, ließen erkennen, daß das ^{85}Kr wegen der vergleichsweise hohen Konzentrationen der flankierenden Isotope 84 und 86 (Tab. 1) mit einer Trennrohranlage aus 8 charakteristischen Längen nur um das 2,5-fache angereichert werden kann. In Hinblick auf die schwierige Trennung des Mittelisotops ^{85}Kr von seinen beiden Randisotopen bietet ein geeignetes Hilfsgas eine wirkungsvolle Möglichkeit zur schnelleren und höheren Anreicherung^{4, 5}, die even-

tuell auch bei einer Darstellung der selteneren, leichten Isotope des natürlichen Kryptons genutzt werden könnte.

Nach Vergleich der Eigenschaften aller in Frage kommenden, gasförmigen und niedrig siedenden, flüssigen Verbindungen mit den zu stellenden Anforderungen („effektive Masse“ zwischen 84 und 86, thermische Stabilität bis zu möglichst hohen Temperaturen, inertes Verhalten gegenüber Draht und Hahnfett, keine katalytische Zersetzung am Draht) boten sich Tetrafluorkohlenstoff und Bromwasserstoff als geeignete Hilfsgase an. Die Ergebnisse der Experimente an $\text{DBr} - \text{Kr}$ -Gemischen sollen zusammen mit allgemeinen theoretischen Untersuchungen über Gasgemische in Trennrohren erst später veröffentlicht werden.

Tetrafluorkohlenstoff mit den Isotopen $^{12}\text{CF}_4$ und $^{13}\text{CF}_4$ der Massen 88 und 89 ist der inerteste Fluorkohlenwasserstoff. Zur Kontrolle der Literaturangaben über seine Temperaturbeständigkeit⁶ wurde CF_4 in einem Versuchstrennrohr mit einem Chromnickeldraht über zwei Wochen hinweg einer Drahttemperatur von 1000°K ausgesetzt. Während dieses Zeitraumes traten keine Druckveränderungen auf, und die Massenspektrometeranalysen ließen keine Zersetzung erkennen; selbst bei kurzzeitigen Drahttemperaturen bis zu 1150°K zersetzte sich CF_4 nicht.

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

² J. MEINRENKEN, Z. Naturforsch. **22 a**, 1261 [1967].

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

⁴ K. CLUSIUS, Helv. Phys. Acta **22**, 473 [1949]. — K. CLUSIUS u. E. VARDE, Helv. Chim. Acta **45**, 2273 [1962].

⁵ J. MEINRENKEN, Kernenergie **12**, 297 [1969], sowie Chem. Ing. Techn. **41**, 1131 [1969].

⁶ J. H. SIMONS, Fluorine Chemistry, Academic Press, New York 1950.



2. Tetrafluorkohlenstoff lässt sich im Massenspektrometer gedächtnisfrei analysieren⁷. Dabei werden für die Bestimmung der Hilfsgasisotope die Intensitäten der Massen 69 und 70, die den Ionen $^{12}\text{CF}_3^+$ und $^{13}\text{CF}_3^+$ entsprechen, miteinander verglichen. Die Konzentrationen des Kryptons gegen die des Hilfsgases werden über Eichmischungen $\text{Kr} - \text{CF}_4$ mit bekannten Konzentrationen (Index 0) bestimmt, mit deren Hilfe das Verhältnis der Ionisierungswahrscheinlichkeiten an jedem Meßtag neu ermittelt wird:

$$c_{\text{Kr}}/c_{\text{Hi}} = (I_{\text{Kr}}/I_{\text{Hi}}) \cdot (I_{\text{Hi}}/I_{\text{Kr}})_0 \cdot (c_{\text{Kr}}/c_{\text{Hi}})_0.$$

Die Gasproben wurden mit einem Massenspektrometer CH4 der Fa. MAT Bremen analysiert.

3. Die Versuche mit reinem CF_4 wurden in drei gläsernen und wassergekühlten Drahttrennrohren normaler Bauweise mit unterschiedlichen Durchmessern bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen. Die Betriebsdaten sind in Tab. 2 angegeben.

Versuchsreihe		A	B	C	D
Durchm. d	mm	10,1	10,1	9,1	7,0
T_h	°K	1040	800	1000	1010
T_m	°K	437	385	438	464
$T_k \pm 10$	°K	297	295	296	296
$\ln Q_{\Delta m=1}$		0,129	0,115	0,168	0,167
p	mmHg	243	238	285	526

Tab. 2. Versuchsbedingungen und Ergebnisse für die jeweils optimale Trennung der Kohlenstoffisotope, bezogen auf eine Trennrohränge $L=300$ cm.

Als Maß der Trennung für die Isotopenpaare $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ sowie der später zu besprechenden $^{12}\text{CF}_4/^{78}\text{Kr}$, $^{13}\text{CF}_4/^{78}\text{Kr}$, $^{12}\text{CF}_4/^{80}\text{Kr}$ und $^{13}\text{CF}_4/^{80}\text{Kr}$ wird der Trennfaktor Q verwendet, für die Kryptonisotope wird das Mittel aus den auf die Massendifferenz 1 bezogenen Trennfaktoren Q für die möglichen Isotopenkombinationen gebildet:

$$\ln Q_{\Delta m=1} = \frac{\ln Q}{\Delta m} \quad \text{mit} \quad Q = \frac{(\gamma_s/\gamma_1) \text{ unten}}{(\gamma_s/\gamma_1) \text{ oben}}.$$

Die so erhaltenen Mittelwerte werden als Funktion des Druckes p über die Beziehung

$$\ln Q = \frac{a/p^2}{1+b/p^4}$$

ausgeglichen, und aus den Konstanten a und b die Bedingungen für die jeweilige optimale Trennung errechnet^{2, 8} (s. Tab. 2).

⁷ V. H. DIBELER, F. L. MOHLER u. R. M. REESE, J. Res. Nat. Bur. Stand. **57**, 113 [1956], RP 2700.

⁸ R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. **18**, 151 [1946].

Danach steigen in normaler Weise mit abnehmendem Rohrdurchmesser d und anwachsender mittlerer Temperatur T_m die optimalen Trennleistungen und die dazugehörigen Drucke an, wobei Trennrohre mit einem Durchmesser um 8 mm die günstigsten Resultate erwarten lassen². Die Trennkurven $\ln Q(p)$ für die verschiedenen Temperaturen sowie die für die unterschiedlichen Rohrradien schneiden sich: Erscheinungen, die unter bestimmten Bedingungen stets zu beobachten sind und für die bereits allgemeine Beziehungen abgeleitet wurden⁹. Für eine Trennung der Kohlenstoffisotope mit dem Trennrohr in größerem Maßstabe kommt der Tetrafluorkohlenstoff nach den Ergebnissen nicht in Frage, da bei der Trennung über Methan wesentlich bessere Ergebnisse erhalten wurden¹⁰ (charakteristische Trennlänge 270 cm für $p = 0,65$ Atm., $T_m = 370$ °K, $T_h - T_k = 400$ °). Jedoch ist der Vergleich der Messungen ohne und mit Kryptonzusatz interessant.

4. In einem Trennrohr mit einem Durchmesser von $d = 9,1$ mm und einer Länge von $L = 300$ cm wurden Krypton- CF_4 -Gemische verschiedener Zusammensetzung bei einer Drahttemperatur von $T_h = 1040$ °K und einer mittleren Temperatur von $T_m = 447$ °K getrennt. Die Trennfaktoren für die interessierenden Isotopenkombinationen sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Die Messung 1 wurde mit reinem Krypton vorgenommen, um einen Vergleich für die Trennung der Kr-Isotope in den Gemischen zu erhalten. Wie die Abb. 1 mit einer ausgezogenen Trennkurve vergleichbarer Temperatur für reine Kryptonisotope² und den einzelnen $\ln Q$ -Werten der Kryptonisotope in den Mischungen zeigt, werden mit zunehmendem CF_4 -Gehalt die Trennleistungen

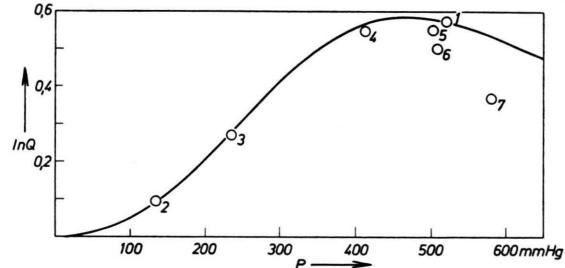


Abb. 1. Trennfaktoren der Kryptonisotope in Abhängigkeit vom Druck für die $\text{Kr} - \text{CF}_4$ -Gemische 2 bis 7 (siehe Tab. 3). Zum Vergleich ist die Trennkurve für reines Krypton angegeben.

⁹ J. MEINRENKEN, Z. Naturforsch. **22 a**, 1266 [1967].

¹⁰ K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforsch. **9 a**, 775 [1954].

entsprechend den ohne CF_4 -Zusatz ermittelten Werten kleiner. Die Kryptonisotope werden also durch den Zusatz von CF_4 in jedem Fall untereinander schlechter getrennt.

5. Vergleicht man dagegen die Auf trennungen der C-Isotope in den Gemischen mit denen in reinem CF_4 , indem man die Trennkurve der Versuchsreihe C (Tab. 1) gegen die entsprechenden Einzelwerte 5 bis 7 der Gemische aufträgt (Abb. 2), so zeigt sich eine verstärkte Anreicherung von $^{12}\text{CF}_4$ gegen $^{13}\text{CF}_4$ mit zunehmenden Kryptonkonzentrationen. Somit können die Kohlenstoffisotope 12 und 13 mit Krypton als Hilfsgas gut angereichert werden. Da hier neben der ähnlichen Masse beider Gase auch die davon unabhängige absolute Vergrößerung des Trenneffektes eine entscheidende Rolle spielt, liegen in diesem Fall die typischen Merkmale eines extraktiven Hilfsgases vor⁵.

6. Das überraschendste Ergebnis der Versuche besteht zweifellos darin, daß sich das $^{12}\text{CF}_4$ für den gesamten Konzentrationsbereich am oberen, leichten Rohrende anreichert, daß es sich also trotz seiner Masse von 88 wie oder leichter als das um 10 Masseneinheiten leichtere Kryptonisotop 78 verhält

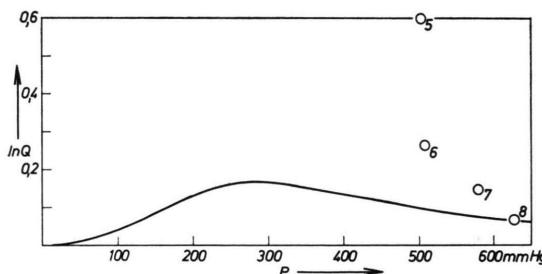


Abb. 2. Trennfaktoren von $^{12}\text{CF}_4$ gegen $^{13}\text{CF}_4$ in Abhängigkeit vom Druck für die Kr- CF_4 -Gemische 5 bis 7 (siehe Tab. 3). Zum Vergleich ist die Trennkurve für reines CF_4 angegeben.

(Tab. 3). $^{13}\text{CF}_4$ verhält sich dagegen schwerer als ^{78}Kr , was durch das übliche, negative Vorzeichen für $\ln Q$ in Tab. 3 angedeutet ist.

Die grundsätzliche Problematik, die der Begriff des „Masseneinschubs“ beinhaltet und auf die bereits an anderer Stelle hingewiesen wurde⁵, soll hier ausgeklammert werden. Daß nicht die Massendifferenz allein bei der Isotopentrennung durch Thermodiffusion die entscheidende Rolle spielt, sondern der Trenneffekt neben der Abhängigkeit von Druck und Temperatur auch durch die Einflüsse der Konzentrationen und Wirkungsquerschnitte bei Gemischen verschiedener Gase umgekehrt werden kann, ist seit längerem bekannt^{11, 12}. Dabei verhält sich das Gas mit dem größeren Wirkungsquerschnitt so, als ob es eine größere Masse hätte. So reichert sich z. B. beim Gemisch Argon – Methylamin mit einer Massendifferenz von 9 Einheiten ($m = 40$ bzw. 31) für niedrige Temperaturen das leichtere CH_3NH_2 an der kälteren Seite an¹³. – In den letzten Jahren wurde dem Phänomen der Massenverteilung innerhalb der Moleküle, also den Auswirkungen des Trägheitsmomentes, besondere Aufmerksamkeit gewidmet¹⁴. Unter anderem wurden erhebliche Effekte bei Gasgemischen für das Paar $^{36}\text{Ar}/^{18}\text{O}_2$ beobachtet, bei dem sich der Sauerstoff für mittlere Konzentrationsbereiche vollständig am leichten Ende eines 3 m langen Trennrohres anreichert, und bei reinen Isotopengemischen ergibt sich für das Paar $\text{H}^{35}\text{Cl}/\text{D}^{35}\text{Cl}$ eine Anreicherung des um eine Masseneinheit schwereren D^{35}Cl an der heißen Seite.

Das Ausmaß dieser Effekte kann noch nicht durch eine allgemein gültige Theorie vorausberechnet werden; jedoch ist bereits für das isotop-isobare Gemisch der Wasserstoffe D_2 und HT eine befriedi-

Nr.	p mmHg	oben	% CF_4 unten	gesamt	$\ln Q_{\Delta m=1}$ Kr	$\ln Q$ $^{12}\text{CF}_4/^{78}\text{Kr}$	$\ln Q$ $^{13}\text{CF}_4/^{79}\text{Kr}$	$\ln Q$ $^{12}\text{CF}_4/^{80}\text{Kr}$	$\ln Q$ $^{13}\text{CF}_4/^{80}\text{Kr}$	$\ln Q$ $^{12}\text{CF}_4/^{13}\text{CF}_4$
1	519				0,572					
2	133	0,4	0,2		0,095	0,345			0,554	
3	234	2,1	0,2		0,270	0,681			1,214	
4	412	8,6	0,3		0,545	0,331			1,295	
5	502	19,0	0,9	7,9	0,551	– 0,022	– 0,616	1,099	0,506	0,594
6	508	84,5	18,9	35,6	0,501	0,255	– 0,006	1,311	1,051	0,261
7	580	89,2	47,1		0,367	0,097	– 0,047	0,874	0,731	0,144
8	627			100						0,066

Tab. 3. Ergebnisse der Messungen an CF_4 -Kr-Gemischen. Erläuterung der negativen $\ln Q$ -Werte im Text.

¹¹ S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. London A **177**, 38 [1940].

¹² K. CLUSIUS u. M. HUBER, Z. Naturforsch. **10a**, 556 [1955].

¹³ P. FLUBACHER, Dissertation, Zürich 1959.

¹⁴ W. MEIER, Helv. Chim. Acta **50**, 405 [1967], daselbst weitere Literaturangaben.

gende Übereinstimmung zwischen experimentellen Befunden¹⁵ und aus theoretischen Überlegungen errechneten Werten¹⁶ erzielt worden. Eine eindeutige, qualitative Aussage über die Auswirkungen eines größeren Trägheitsmomentes bei Gemischen isotoper Moleküle auf das Vorzeichen des durch die Trägheitsmomente beschreibbaren Anteils C_θ am gesamten Thermodiffusionsfaktor α ¹⁵ läßt sich an Hand der bisher untersuchten Isotopen-Gemische nicht treffen. Um so weniger ist diese Aussage über die Vielzahl der gemessenen, nichtisotopen Gasgemische möglich. Neuere theoretische Überlegungen¹⁷ und experimentelle Untersuchungen¹⁸ deuten auf einen Zusammenhang zwischen dem Vorzeichen von C_θ und dem Parameter T^* der Molekül-Wechselwirkung hin. Bei den Messungen am vorliegenden System CF_4/Kr verhält sich das Modell mit dem größeren Trägheitsmoment wie das leichtere, wobei sich der

Einfluß der Wirkungsquerschnitte sogar eher in entgegengesetzter Weise geltend machen sollte¹⁹. — Durch die Verwendung von CF_4 als quasi-isotopes Hilfsgas⁵ kann somit die Auftrennung der leichten Kryptonisotope erleichtert werden, während die ursprünglich angestrebte Anreicherung des radioaktiven Kryptonisotops 85 nicht gefördert wird.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. KLAUS CLUSIUS, danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit im Rahmen einer größeren Aufgabe. Die Messungen wurden in größeren zeitlichen Abständen an den Physikalisch-Chemischen Instituten der Universitäten Zürich und Göttingen ausgeführt, deren Direktoren, Herrn Prof. Dr. H. LABHART und Herrn Prof. Dr. Dres. h. c. W. JOST, für Förderung und Unterstützung gedankt sei. Herrn Dr. J. FLOSSDORF danke ich für die freundliche Mithilfe bei den Probenahmen und für anregende Diskussionen.

¹⁵ J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **16a**, 133 [1961].

¹⁶ S. I. SANDLER u. J. S. DAHLER, J. Chem. Phys. **47**, 2621 [1967].

¹⁷ J. VAN DE REE, Physica **37**, 584 [1967].

¹⁸ G. A. STEVENS u. A. E. DE VRIES, Physica **39**, 346 [1968].

¹⁹ J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley, New York 1954.