

## Das Clusius-Dickelsche Trennrohr und die physikalisch-mathematische Theorie seiner Wirkungsweise und Leistungsfähigkeit

Von Professor Dr. H. JENSEN

Mitteilung aus den Instituten für theoretische Physik und physikalische Chemie der Universität Hamburg

### I. Einleitung.

Im Sommer 1938 wurde von *Clusius* und *Dickel*<sup>1)</sup> eine Methode zur Isotopentrennung vorgeschlagen und entwickelt, die sich seither in vielen Anwendungen als eines der wirksamsten Verfahren bewährt hat und sich neben der Isotopentrennung auch noch bei einer ganzen Reihe anderer chemischer und physikalisch-chemischer Probleme mit Erfolg anwenden läßt.

Diese ständig zunehmende Bedeutung des Trennverfahrens läßt es angemessen erscheinen, an dieser Stelle einem größeren Kreis experimentierender Chemiker und Physiker in möglichst einfacher Form die Theorie des Trennrohres zugänglich zu machen, die bisher nur verstreut und z. T. in derzeit schwer zugänglichen amerikanischen Arbeiten dargestellt ist.

Wir wollen hier zunächst den Grundgedanken des Verfahrens und seine Anwendungsmöglichkeiten und Leistungsfähigkeit besprechen und sodann seine quantitativen-mathematischen Darstellung entwickeln.

Die Methode beruht auf einem Phänomen, das bereits vor 30 Jahren von *Enskog*<sup>2)</sup> und *Chapman*<sup>3)</sup> theoretisch auf Grund der kinetischen Gastheorie vorhergesagt und seither vielfach experimentell bestätigt wurde<sup>4)</sup>, daß nämlich in einem Gasgemenge eine teilweise Entmischung auftritt, wenn in dem Gas ein Temperaturgefälle aufrechterhalten wird. Freilich ist dieser Effekt i. allg. geringfügig und erfordert in der theoretischen Behandlung einen wesentlich größeren Aufwand als die einfacheren Phänomene der Wärmeleitung, der gewöhnlichen Diffusion und dgl. Für die Besprechung des *Clusius'schen* Trennverfahrens brauchen wir jedoch auf die Einzelheiten der gaskinetischen Rechnungen nicht einzugehen, es genügt, ihr Ergebnis — welches wir, dank vieler experimenteller Untersuchungen, auch als empirische Gesetzmäßigkeit zu grunde legen könnten — zu formulieren. Dabei beschränken wir uns auf den einfachen Fall, daß das Gasgemenge aus nur zwei Bestandteilen besteht, etwa zwei Isotopen eines chemisch einheitlichen Gases, es könnten z. B. aber auch zwei chemisch ähnliche, in der Masse verschiedene Gase, oder umgekehrt in der Masse gleiche, aber im chemischen Verhalten (Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen) etwas verschiedene Gase sein (Isomere)<sup>4a)</sup>; alle diese und weitere Fälle, in denen das *Clusius-Rohr* sich anwenden läßt, wollen wir am Schluß des Abschnittes II besprechen. Den Molenbruch<sup>5)</sup> der einen Komponente, also das Verhältnis ihres Partialdruckes zum Gesamtdruck, wollen wir *c* nennen und den Molenbruch der anderen Komponente *1—c*.

Es möge nun in dem Gasgemisch in der *x*-Richtung ein Temperaturgefälle vorliegen und  $dT/dx$  die Temperaturzunahme pro Zentimeter sein; dann stellt sich ein Konzentrationsgefälle her von der Größe:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \alpha \cdot c (1-c) \cdot \frac{1}{T} \frac{dT}{dx} \quad (1)$$

worin  $\partial c / \partial x$  die Konzentrationszunahme pro Zentimeter ist und  $\alpha$  ein sogleich zu besprechender Proportionalitätsfaktor; *T* ist die absolute Temperatur. Dies ist das Ergebnis der eingangs genannten gaskinetischen Rechnungen; nimmt man an, daß die Moleküle sich wie starre Kugeln abstoßen, so hängt der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  lediglich von dem Massenunterschied

<sup>1)</sup> Naturwiss. **28**, 546 [1938]; diese Zeitschr. **51**, 831 [1938]; **52**, 283 [1939]; Z. physik. Chem. (Abt. B) **44**, 397, 451 [1939]; **48**, 5 [1940]; Chem. Fabrik **13**, 304 [1940].

<sup>2)</sup> Enskog, Physik. Z. **12**, 538 [1911]; Diss. Upsala 1917; Philos. Mag. J. Sci. **7**, 1 [1929].

<sup>3)</sup> Chapman, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **93**, 1 [1917]; Philos. Mag. J. Sci. **48**, 593 [1924]. Chapman u. Cowling: The mathematical Theory of Non-uniform Gases, Cambridge 1939. Jones u. Furry, Physic. Rev. **57**, 547 [1940]; Jones, ebenda **58**, 111 [1940].

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. Ihss, Physica **4**, 9137 [1937] und dort zusammengestelltes Literaturverzeichnis, Atkins, Bastick u. Ihss, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **172**, 142 [1939]; Nier, Physic. Rev. **58**, 1009 [1939]; **57**, 338 [1940].

<sup>4a)</sup> Zusatz bei der Korrektur: Clusius u. Mitarb. erzielten z. B. kürzlich sehr gute Trennerfolge beim Gemisch He-D<sub>2</sub>, in dem die Komponenten dieselbe Masse haben. (Frdl. persönl. Mitteilung.)

<sup>5)</sup> Im folgenden wird statt Molenbruch = relative Konzentration häufig kurz Konzentration gesagt.

$\Delta m = m_2 - m_1$  der beiden Komponenten mit den Massen *m*<sub>2</sub> bzw. *m*<sub>1</sub> ab und hat den Wert:

$$\alpha = \frac{105}{236} \frac{\Delta m}{m} \quad (1a)$$

wo *m* die mittlere Masse  $(m_1 + m_2)/2$  bedeutet. Die Annahme starrer Kugeln ist natürlich eine grobe Idealisierung, und eine sorgfältige Behandlung zeigt, daß  $\alpha$  sehr stark durch die Art der Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen bedingt ist. Nach den experimentellen Untersuchungen<sup>4)</sup> ist  $\alpha$  i. allg. nur das  $1/2 - 1/4$ -fache des Wertes (1a) und erweist sich auch als etwas temperaturabhängig<sup>6)</sup>. Eine brauchbare Größenordnung erhalten wir deshalb, wenn wir setzen:

$$\alpha \approx \frac{1}{6} \frac{\Delta m}{m} \quad (1b)$$

Gl. (1) gilt für den Fall, daß *c* den Molenbruch des leichten Isotops bedeutet, anderenfalls ist die linke Seite von (1) negativ zu nehmen.

An einem Beispiel wollen wir abschätzen, wie groß der Entmischungseffekt ist. Dazu schreiben wir Gl. (1) um — (näherungsweise integriert!) — zu:

$$\frac{\Delta c}{c(1-c)} = \alpha \frac{\Delta T}{T} \quad (2)$$

Als Beispiel wollen wir die Anreicherung des seltenen Kohlenstoffisotops C<sup>13</sup> betrachten, das wir als Methan in Gasform annehmen wollen. Dann ist *c* klein gegen 1, und  $(1-c)$  können wir durch 1 ersetzen. Für  $\alpha$  finden wir aus (1b):  $\alpha = 1/6 \cdot 16,5 \cong 1/100$ , und bei einer Temperaturdifferenz von 200° folgt aus (2):

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{1}{100} \cdot \frac{200}{400} = \frac{1}{200},$$

also eine relative Konzentrationsverschiebung von nur 1/2%. Für schwerere Elemente wird, wegen des Auftretens von *m* im Nenner der Gl. (1b), die Trennung noch geringer. Dies ist der Grund, warum der seit langem bekannte Effekt nicht mit Erfolg zur Isotopentrennung herangezogen wurde.

### II. Grundgedanken des Clusius'schen Trennrohres.

Das Grundprinzip der Clusius-Dickelschen Anordnung, bei der dieser Effekt nun doch zu einem außerordentlich wirksamen Trenneffekt ausgenutzt werden konnte, ist folgender: Wir begrenzen das Gasgemisch durch zwei ebene Wände mit den Temperaturen *T*<sub>1</sub> und *T*<sub>2</sub> und schließen es oben und unten ab (vgl. Abb. 1). Dann stellt sich zunächst das Konzentrationsgefälle (1) ein, d. h., auf der wärmeren Seite ist das leichtere Isotop gegenüber der kälteren Seite angereichert. Nun erzeugen wir in dem Gefäß eine Zirkulationsbewegung des Gases, derart, daß auf der wärmeren Seite das Gas aufsteigt und auf der kälteren Seite absteigt. Der Gesamttransport von Gas durch einen beliebigen horizontalen Querschnitt ist dann Null, weil rechts ebensoviel aufsteigt, wie links absinkt, anders aber der Transport der einzelnen Isotopenanteile.

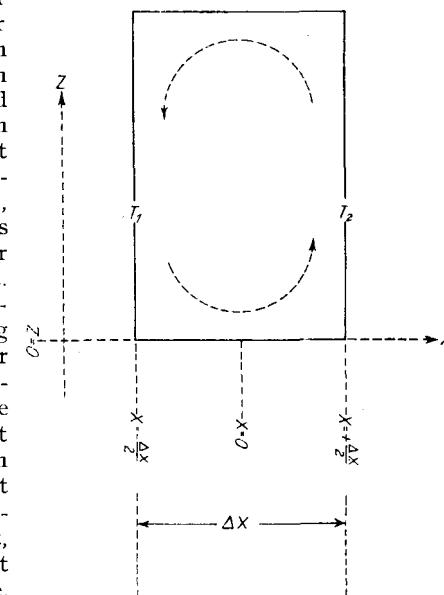


Abb. 1.  
Prinzip des Trennverfahrens.

<sup>6)</sup> Vgl. die beiden in Fußnote <sup>4)</sup> genannten Arbeiten von Nier.

Denn weil ja das Gas auf der rechten Seite am leichteren Isotop reicher, auf der linken Seite ärmer ist, so wird ständig rechts mehr vom leichten Isotop nach oben, als links nach unten geschafft (vorausgesetzt natürlich, daß sich das horizontale Gleichgewicht gemäß (1) ständig aufrechterhält); durch einen beliebigen horizontalen Querschnitt findet deshalb immerzu ein Transport von leichtem Isotop nach oben (und natürlich ebenso von schwerem nach unten) statt, der zu einer immer mehr zunehmenden Trennung der Isotope führt. Begrenzt wird die Trennung schließlich durch zwei Effekte: Erstens setzt eine Rückdiffusion ein, wenn sich in vertikaler Richtung ein Konzentrationsgefälle herstellt, und wird um so stärker, je größer das Gefälle wird, und 2. muß ja die horizontale Konzentrationsverteilung gemäß (1) sich immer wieder herstellen, weil sie durch die Konvektion dauernd gestört wird — und zwar wiederum um so mehr, ein je stärkeres vertikales Konzentrationsgefälle besteht —, und weil die Einstellung des Gleichgewichts (1) eine endliche Zeit erfordert, wird es schließlich immer unvollkommen aufrechterhalten, wodurch dann natürlich auch der Wirksamkeit der Anordnung eine Grenze gesetzt ist. Diese beiden Begrenzungen gilt es quantitativ zu erfassen, was im folgenden Abschnitt geschehen soll.

Die große Einfachheit der Clusius'schen Apparatur beruht nun darauf, daß die erforderliche Zirkulationsbewegung sich ganz von selbst einstellt infolge der Thermosyphonwirkung, die ja das Gas von selbst auf der warmen Seite aufsteigen und auf der kalten absinken läßt. Durch geeignete Wahl des Plattenabstandes läßt sich dabei die Zirkulationsgeschwindigkeit so einregulieren, daß sie die günstigste Trennwirkung zur Folge hat.

Im wirklichen Betrieb benutzt man aus Gründen der leichteren Konstruktion an Stelle der einander gegenüberstehenden, verschieden temperierten, ebenen Platten zwei konzentrische Rohre, wobei das innere geheizt, das äußere gekühlt wird; dann ist der Raum zwischen den Rohren der wirksame Trennraum, in dem die Syphonzirkulation stattfindet. Vielfach wird auch das innere geheizte Rohr einfach durch einen heißen Draht ersetzt. Wir wollen nachher auf Grund der quantitativen Formeln besprechen, welches jeweils die günstigste Anordnung ist. Des weiteren sind die verschiedensten Konstruktionen möglich: Entweder man schließt das Rohr oben und unten ab und läßt die Zirkulation so lange laufen, bis die größte Trennung erreicht ist, und entnimmt dann oben und unten die am leichteren bzw. schweren Isotop angereicherten Gase. Meist bringt man oben und unten noch größere Vorratsbehälter an, deren Volumina man den relativen Isotopenhäufigkeiten entsprechend wählt; dann muß man natürlich die Trennapparatur, den größeren Mengen in den Vorratsbehältern entsprechend, länger laufen lassen. Ist das eine Isotop, z. B. das leichtere, selten, so genügt natürlich ein einziger Vorratsbehälter unten, den man zweckmäßig sehr groß wählt, so daß die Konzentration am unteren Ende des Rohres praktisch dauernd konstant bleibt.

Schließlich kann man auch das Rohr kontinuierlich arbeiten lassen, wie Abb. 2 schematisch zeigt: Unten befindet sich wieder ein sehr großes Vorratsvolumen. Zunächst läßt man nun bei oben geschlossenen Hähnen das Rohr so lange laufen, bis sich oben eine gewünschte Anreicherung des leichteren Isotops eingestellt hat; sodann entnimmt man rechts kontinuierlich angereichertes Gas und führt links ebensoviel ungetrenntes Gas wieder zu, und zwar gerade so viel, daß die Trennwirkung des Rohres immer dieselbe Menge leichtes Isotop nach oben schafft, wie man rechts entnimmt; dann hält sich die ganze Anordnung stationär. Will man das schwere Isotop angereichert entnehmen, so muß man Abb. 2 „auf den Kopf stellen“, d. h. oben und unten vertauschen.

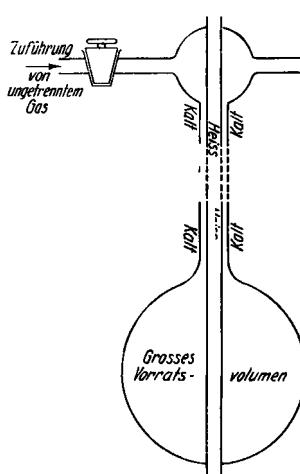


Abb. 2.  
Kontinuierlich arbeitendes Rohr.

Auch hier wird man im praktischen Betrieb in Abb. 2 die Zuführung unten statt oben anbringen; dann fließt ein Gasstrom durch das Rohr, dessen Strömungsgeschwindigkeit natürlich klein gehalten werden muß gegenüber der überlagerten Zirkulationsgeschwindigkeit<sup>7)</sup>. Deshalb wird Trennwirkung durch den durchfließenden Strom kaum geändert, und die Ausbeuten sind in beiden Fällen fast gleich. Wir beziehen uns deshalb im folgenden auf die Anordnung wie Abb. 2, weil sie mathematisch übersichtlicher ist. Wegen der strengen Behandlung des Rohres mit Durchfluß vgl. Waldmann<sup>7a)</sup>.

Wie die quantitativen Überlegungen der nächsten Abschnitte zeigen, wird bei zunehmender Rohrweite die aufgearbeitete Gasmenge größer, dafür aber die Trennwirkung geringer. Es ist deshalb zweckmäßig, mehrere Trennrohre von abnehmender Rohrweite hintereinanderzuschalten, wobei jeweils das weitere Rohr den Vorratsbehälter des folgenden engeren Rohres füllt. Statt dessen kann man natürlich auch in den ersten Stufen mehrere engere Rohre parallel schalten und diese dann mit dem Vorratsbehälter der nächsten Stufe koppeln. Diese und weitere Schaltmöglichkeiten sind in den Arbeiten von Clusius u. Dickel<sup>1)</sup> ausführlich besprochen.

#### Leistungsfähigkeit des Trennrohres.

Um einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit des Verfahrens zu geben, seien ein paar erreichte Trennungen aufgeführt:

Mit einer 36 m langen Rohranordnung gelang es Clusius u. Dickel<sup>1)</sup>, 8 cm<sup>3</sup> reines HCl<sup>37</sup> und 25 cm<sup>3</sup> reines HCl<sup>35</sup> pro Tag zu gewinnen mit einem Reinheitsgrad von 99,5%. Damit war zum ersten Male das alte Problem der Isolierung der Chlor-Isotope gelöst.

Einen guten Vergleich mit anderen Trennverfahren (die jedoch nicht entfernt eine solche Erweiterung auf andere Gase zuließen) bietet die Trennung der Neon-Isotope. Mit einem 29 m langen Trennrohr gelang es Clusius u. Dickel<sup>1)</sup>, je 2,5 l der reinen Neon-Isotope Ne<sup>20</sup> bzw. Ne<sup>22</sup> (Reinheit 99,8%) herzustellen (außerdem als Nebenergebnis 2 l Neon, in dem das seltene Isotop Ne<sup>21</sup> von 0,27% auf 2,5% angereichert war), während das Hertz'sche<sup>8)</sup> Trennverfahren, das seinerzeit bereits einen außerordentlichen Fortschritt im Problem der Isotopen-trennung darstellte, bei größerem apparativen Aufwand nur um 2—3 Zehnerpotenzen geringere Mengen der reinen Neon-Isotope lieferte.

Diese große Leistungsfähigkeit des Trennrohres gestattet es, nun auch die Trennung bei Elementen zu versuchen, die mehr als zwei Isotope in vergleichbarer Menge enthalten, wie z. B. beim Krypton, dessen natürliche Zusammensetzung folgende ist: Kr<sup>78</sup>: 0,35%, Kr<sup>80</sup>: 2,01%, Kr<sup>82</sup>: 11,52%, Kr<sup>83</sup>: 11,52%, Kr<sup>84</sup>: 57,13%, Kr<sup>86</sup>: 17,47%. Als vorläufiges Ergebnis teilten Clusius u. Dickel<sup>9)</sup> die Darstellung von 800 cm<sup>3</sup> eines Kryptons mit, welches lediglich noch die Komponenten Kr<sup>84</sup> und Kr<sup>86</sup> enthielt, und die dabei gemachten Erfahrungen lassen die endgültige Isolierung aller Krypton-Isotope als ein durchaus hoffnungsvolles Problem erscheinen<sup>10)</sup>.

Die Brauchbarkeit des Trennrohres auch bei sehr schweren Elementen, bei denen wegen der großen Masse der Faktor  $\alpha$  schon sehr klein wird, haben Versuche von Groth beim Xenon und von Groth u. Harteck beim Quecksilber<sup>11)</sup> dargetan. Schließlich sei auf die Erfolge Fleischmanns<sup>11a)</sup> bei der Anreicherung des sehr seltenen Stickstoffisotops hingewiesen.

Diese Beispiele mögen an dieser Stelle genügen, wegen weiterer Ergebnisse vgl. die zusammenfassenden Darstellungen von Dickel<sup>12)</sup>, Fury<sup>13)</sup> und Fleischmann<sup>13a)</sup>.

<sup>7)</sup> Das Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit zur mittleren Zirkulationsgeschwindigkeit muß notwendig, wie die quantitativen Überlegungen der nächsten Abschnitte ergeben, kleiner als  $\sqrt{T/T_0}$  also wegen des kleinen Wertes von  $\alpha$  sehr gering sein.

<sup>7a)</sup> Waldmann, Z. Physik **114**, 53 [1939]; Debye, Ann. Physik [5] **36**, 284 [1939].

<sup>8)</sup> Hertz, Z. Physik **79**, 108 [1932]; Barwick, ebenda **100**, 166 [1936]. Wegen eines detaillierten Vergleichs der Trennerfolge beim Neon sei auf Tabelle 1 in der Arbeit von Clusius u. Dickel, Z. physik. Chem., (Abt. B) **48**, 50 [1940] verwiesen.

<sup>9)</sup> Naturwiss. **38**, 711 [1940].

<sup>10)</sup> Persönl. Mitt. v. Prof. Clusius. Zusatz bei der Korrektur: Inzwischen konnten bereits 500 cm<sup>3</sup> reines Kr<sup>86</sup> gewonnen werden (Reinheit 99,5%).

<sup>11)</sup> Groth, Naturwiss. **27**, 260 [1939]; Groth u. Harteck, ebenda S. 584.

<sup>11a)</sup> Physik. Z. **41**, 14 [1940].

<sup>12)</sup> Ebenda, im Erscheinen.

<sup>13)</sup> Rev. mod. Physics, im Erscheinen.

<sup>13a)</sup> Ergebn. d. exakt. Naturwissenschaften, Bd. XX, J. Springer, Berlin, im Erscheinen.

### Andere Verwendungsmöglichkeiten des Trennrohres.

Zu dieser Frage seien die folgenden Beispiele genannt:

1. Wie in dem einleitenden Abschnitt gesagt, hängt der Koeffizient  $\alpha$  (Gl. 1), der für die Entmischung in einem Temperaturgefälle maßgebend ist, nicht allein vom Massenunterschied der Komponenten ab, sondern auch von den Kräften, mit denen die Moleküle aufeinander wirken, welche auch bei chemischen Verbindungen gleicher Masse, aber unterschiedlichen Baues (Isomere) verschieden sind und deshalb eine Entmischung im Trennrohr zur Folge haben.

2. Eine sehr wirkungsvolle Trennung ergibt sich im Falle von chemisch ähnlichen, aber in der Masse stark verschiedenen Molekülen (z. B. Kohlenwasserstoffe), wie man unmittelbar aus der Massenabhängigkeit von  $\alpha$  entnimmt.

3. Eine praktisch sehr wichtige Anwendungsmöglichkeit scheint sich bei analytischen Problemen zu bieten, da das Trennrohr die rasche Anreicherung von sehr geringen Substanzmengen bis zu solchen Konzentrationen gestattet, wo die Grenze der analytischen Nachweismöglichkeit erreicht ist.

4. Der Nachweis gasförmiger Assoziate, auch in sehr geringen Konzentrationen, gelingt sehr leicht, weil wegen der großen Masse der assoziierten Moleküle gegenüber den nicht assoziierten erstere sehr rasch an das „schwere Ende“ der Trennanordnung transportiert werden. Beispiele dieser Art sind in der Arbeit von *Clusius u. Dickel*<sup>14)</sup> besprochen.

5. Abscheidung von Staubteilchen und Nebeln. Wegen des sehr großen Massenunterschiedes des kolloidalen Anteils eines Aerosols gegenüber dem Trägergas läßt sich schon in sehr kurzen Trennrohren die Abscheidung restlos durchführen<sup>15)</sup>. Hier bietet sich die sinnfälligste Demonstration des Thermodiffusionseffektes. Läßt man nämlich z. B. eine ruhende Flamme einen hineingehaltenen Kessel umstreichen, so wird ja infolge der inneren Reibung des Flammengases eine ruhende Gasschicht den Kessel umgeben, so daß die ruhenden Flammengase nicht unmittelbar an den Kessel treten und den Ruß gar nicht direkt an den Kessel abgeben können. Die kontinuierliche Rußabscheidung beruht vielmehr auf der Diffusion der Rußteilchen durch die ruhende Gasschicht hindurch infolge des Temperaturgefälles zwischen Flammengas und Kessel.

6. Schließlich sei noch auf die Möglichkeit der Verwendung desselben Prinzips bei Flüssigkeiten zur Isopotentrennung und verwandten physikalisch-chemischen Problemen hingewiesen<sup>16)</sup>.

### III. Mathematische Behandlung der Trennanordnung<sup>17)</sup>.

Ehe wir an die mathematisch-quantitative Formulierung der Überlegungen des vorigen Abschnittes gehen, ist es, nach dem oben Gesagten, nötig, daß wir Gl. (1) ergänzen durch eine Erfassung der Diffusionsprozesse, die zur Einstellung des Gleichgewichts (1) führen. Liegt zunächst irgendeine Konzentrationsverteilung und irgendein Temperaturgefälle vor, so treten zwei Diffusionsvorgänge auf: einmal der gewöhnliche Diffusionsstrom, dessen Stärke und Richtung bekanntlich gegeben ist durch

$$-\rho \cdot D \cdot \text{grad } c \quad (3a)$$

wo  $\rho$  die Dichte,  $D$  die Diffusionskonstante und  $\text{grad } c$  das Konzentrationsgefälle ist<sup>18)</sup>; zum andern fließt der durch *Chapman u. Enskog* theoretisch entdeckte „Thermodiffusionsstrom“, dessen Stärke gegeben ist durch

$$\rho D c (1 - c) \frac{\alpha}{T} \text{ grad } T, \quad (3b)$$

worin die Größen dieselbe Bedeutung wie in Gl. (1) haben. Der gesamte Diffusionsstrom ist also (3a) + (3b):

$$\mathfrak{J} = \rho D \cdot \left\{ c(1 - c) \frac{\alpha}{T} \text{ grad } T - \text{grad } c \right\} \quad (4)$$

$\mathfrak{J}$  ist die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit transportierte Menge derjenigen Komponente, deren Molenbruch  $c$  ist. Im Gleichgewicht spielt sich, bei vorgegebenem Temperaturgefälle, ein solches Konzentrationsgefälle ein, daß der gewöhn-

<sup>14)</sup> Z. physik. Chem., Abt. A, **44**, 397 [1939].

<sup>15)</sup> Vgl. dazu den Bericht diese Ztschr. **54**, 153 [1941].

<sup>16)</sup> Vgl. z. B. *Wirtz u. Korschung*, Naturwiss. **27**, 110 [1939]; *Clusius u. Dickel*, ebenda S. 148; *Wirtz*, diese Ztschr. **53**, 594 [1940]; Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 249 [1940].

<sup>17)</sup> Der nächste Abschnitt (IV) kann auch ohne Kenntnisnahme der in diesem Abschnitt gebrachten mathematischen Entwicklungen gelesen werden.

<sup>18)</sup> Gewöhnlich schreibt man  $D \cdot \text{grad } (c/\rho)$ , wenn jedoch  $\rho$  räumlich veränderlich ist, gilt Gl. (3a).

liche Diffusionsstrom (3a) dem „Thermodiffusionsstrom“ (3b) gerade die Waage hält, so daß (4) verschwindet. Das Nullsetzen der geschweiften Klammern in (4) ergibt dann gerade Gl. (1).

Nun können wir zur **Theorie des Clusius-Rohres** übergehen. Diese wurde von verschiedenen Autoren<sup>19)</sup> entwickelt; wir schließen uns hier im wesentlichen der Darstellung der amerikanischen Autoren an, denen es durch ein paar glückliche Kunstgriffe gelang, die detaillierte Integration (vgl. Fußnote<sup>20)</sup>) der Diffusionsgleichung [Differentialgleichung (4)] ganz zu vermeiden und auch den Fall großer Temperaturunterschiede exakt zu erfassen.

Das Zentralproblem, dem wir uns zuerst zuwenden, ist die Berechnung der Menge des leichteren bzw. schwereren Isotops, die in irgendeiner Phase des Trennprozesses pro Sekunde an die Rohrenden transportiert wird: Dazu betrachten wir zunächst das ebene Problem (Abb. 1). Als solches können wir auch die zylindrische Rohranordnung betrachten, wenn wir die Rohrbemessungen so wählen, daß der Abstand des äußeren vom inneren Rohr klein gegen deren Radien ist, dann spielt die Krümmung der Rohroberflächen keine Rolle. — Weiter benutzen wir die Koordinaten der Abb. 1, d. h. die beiden Platten mögen sich bei  $x = \pm \Delta x/2$  befinden, und in vertikaler Richtung erstrecke sich die Trennanordnung von  $z = 0$  bis  $z = Z$ ;  $T_2$  sei die höhere Temperatur, und den Temperaturunterschied  $T_2 - T_1 = \Delta T$  nehmen wir zunächst so klein an, daß wir die Veränderlichkeit der Dichte  $\rho$ , der Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  und des Diffusionskoeffizienten  $D$  außer acht lassen können. Die Bedingung, daß die Zirkulationsbewegung des Gases mit der von  $x$  abhängigen Geschwindigkeit  $v(x)$  insgesamt keinen Gastransport verursacht, lautet dann,

$$\int_{-x/2}^{x/2} \rho v_z \cdot dz = \rho \int_{-x/2}^{x/2} v_z dx \quad (5)$$

wo  $v_z$  die  $z$ -Komponente von  $v$  ist (außer an den Enden der Apparatur ist natürlich  $v$  in Richtung von  $z$ , so daß  $v_x = 0$  ist). Jetzt ist der Strom des Isotops mit dem Molenbruch  $c$  zu berechnen, den wir  $\mathfrak{S}$  nennen wollen.  $\mathfrak{S}_z$  ist also die pro Zeiteinheit durch die Flächeneinheit nach oben (bzw. unten) transportierte Menge des Isotops.  $\mathfrak{S}$  setzt sich zusammen aus dem Transport durch Konvektion, also  $c v$ , und dem Transport durch Diffusion, also  $\mathfrak{J}$  aus Gl. (4):

$$\mathfrak{S} = c v + \mathfrak{J} \quad (6)$$

Uns interessiert hier zunächst die  $z$ -Komponente, die wir aus (4) entnehmen, wobei wir berücksichtigen, daß das Temperaturgefälle lediglich horizontal, also  $\partial T / \partial z = 0$  ist.

$$\mathfrak{S}_z = c v_z - D \rho \frac{\partial c}{\partial z} \quad (7)$$

Wir schreiben künftighin  $v$  an Stelle von  $v_z$ , da  $v_z$  praktisch in der ganzen Apparatur die einzige Komponente von  $v$  ist. Es ist im folgenden zu beachten, daß  $v_z = v$  nur von  $x$  abhängt und in der  $z$ -Richtung unveränderlich ist. Der zweite Term von (7) ist die störende Rückdiffusion; sie ist natürlich anfangs null und wird um so stärker, je größer  $\partial c / \partial z$  wird, also je weiter die Isopotentrennung forschreitet.

Durch Integration von  $\mathfrak{S}_z$  über irgendeinen horizontalen Querschnitt erhalten wir aus (7) die gesamte pro Sekunde nach oben transportierte Menge des leichten Isotops<sup>20)</sup>, die wir  $\tau$  nennen wollen, den Umfang des Rohres wollen wir  $U$  nennen.

$$\tau = U \int_{-x/2}^{x/2} \mathfrak{S}_z dx = U \cdot \rho \int_{-x/2}^{x/2} c v dx - U \cdot D \rho \int_{-x/2}^{x/2} \frac{\partial c}{\partial z} dx \quad (8)$$

Darin können wir das die Rückdiffusion beschreibende letzte Integral einfach schreiben als  $U \cdot D \cdot \rho \cdot dc/dz \cdot \Delta x$ , wobei wir mit  $dc/dz$  den über den Querschnitt gebildeten Mittelwert von  $\partial c / \partial z$  bezeichnet haben, ( $\partial c / \partial z$  hat natürlich über den ganzen Querschnitt einerlei Vorzeichen und variiert wenig). Das erste

<sup>19)</sup> *Furry, Jones u. Onsager*, Physic. Rev. **55**, 1083 [1939]; *Jones u. Furry*, ebenda **57**, 547 [1940]; *Jones*, ebenda **58**, 111 [1940]; *Bardeen*, ebenda **57**, 35 [1940]; **58**, 94 [1940].

<sup>20)</sup> Da alle Größen nur von der radialen Richtung ( $x$ -Richtung) abhängen, läßt sich die Integration über die Richtung senkrecht zu  $x$  und  $z$ , also längs des Rohrunfangs, sofort ausführen, und der Umfang  $U$  ist einfach als Faktor vor das Integral zu schreiben. Dabei haben wir angenommen, daß der Umfang  $U$  groß gegenüber dem Abstand  $\Delta x$  von innerem und äußerem Rohr ist. Genauer müßte man für  $U$  den mittleren Umfang beider Rohre einsetzen.

Integral stellt die quantitative Formulierung des im Abschnitt II erörterten Grundprinzips dar, daß das horizontale Konzentrationsgefälle bei der Überlagerung mit der Zirkulation einen Transport nach oben bedingt, denn wenn  $c$  von  $x$  unabhängig wäre, so würde das Integral verschwinden, wie Gl. (5) zeigt. Es ist deshalb zweckmäßig, das horizontale Konzentrationsgefälle  $\partial c / \partial x$  direkt in den Ausdruck für den Transport  $\tau$  einzuführen; dies erreichen wir dadurch, daß wir (8) partiell integrieren und zu diesem Zweck eine Hilfsfunktion einführen durch:

$$\Phi(x) = \int_x^{\Delta x/2} v dx, \text{ mit } \Phi = 0 \text{ bei } x = \pm \frac{\Delta x}{2}, \quad (9)$$

letzteres wegen Gl. (5). Dann erhalten wir für  $\tau$  durch partielle Integration von (8) für den Transport:

$$\tau/U = \rho \int_{-\Delta x/2}^{+\Delta x/2} \Phi(x) dx - D\rho \frac{dc}{dz} \cdot \Delta x, \quad (10)$$

und wenn wir jetzt wieder das Integral in (10) durch Mittelwerte ersetzen würden, so ergäbe sich:

$$\tau/U = \rho \frac{\partial c}{\partial x} \Phi \Delta x - D\rho \frac{dc}{dz} \Delta x, \quad (10 \text{ falsch})$$

und durch Einsetzen von  $\partial c / \partial x$  aus (1) hätten wir die Frage nach dem Isotopentransport und damit nach der Trenngeschwindigkeit gelöst. Jedoch würden wir so einen zu großen Transport erhalten, denn die Entnahme von  $\partial c / \partial x$  aus (1) ist nicht zulässig, weil die Gleichgewichtsverteilung (1) ja durch die Konvektion dauernd gestört ist, und damit kommen wir zu dem in Abschnitt II genannten zweiten Störeffekt, der die maximale Trennung begrenzt.

Betrachten wir also wieder einen horizontalen Querschnitt bei beliebigem  $z$ . Hat sich nun ein vertikales Konzentrationsgefälle bereits gebildet, so bringt die Konvektion auf der rechten Seite immer am leichten Isotop ärmeres Gas herauf, auf der linken Seite reicheres Gas herunter, und wenn nun ein bestimmtes horizontales Konzentrationsgefälle mit größerem  $c$  rechts als links erhalten bleiben soll, so muß dauernd ein Diffusionsstrom von links nach rechts fließen, der die durch die Konvektion verursachte Störung wieder gut macht. Wir dürfen dann aber  $\partial c / \partial x$  nicht aus Gl. (1) entnehmen, sondern müssen auf Gl. (4) zurückgreifen, welche Diffusionsstrom und Konzentrationsgefälle im allgemeinen Fall verknüpft. Für die  $x$ -Komponente von  $\mathfrak{J}$  lautet Gl. (4)

$$\mathfrak{J}_x = \rho D \left\{ c(1-c) \frac{\alpha}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{\partial c}{\partial x} \right\} \quad (11)$$

oder nach  $\partial c / \partial x$  aufgelöst:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = c(1-c) \frac{\alpha}{T} \frac{dT}{dx} - \frac{\mathfrak{J}_x}{\rho D} \quad (11a)$$

und diesen Wert müssen wir an Stelle von (1) in (9) einsetzen. Der Zusatz  $-\mathfrak{J}_x / \rho D$  vermindert aber den Transport gegenüber der falschen Gl. (10). Als letzte Aufgabe bleibt uns also die Bestimmung des horizontalen Diffusionsstromes  $\mathfrak{J}_x$ . Dazu gehen wir auf Gl. (6) zurück und überlegen uns, daß  $\operatorname{div} \mathfrak{S}$  die Änderung pro Sekunde in Volumeneinheit enthaltenen Menge des leichten Isotops ist, weil  $\mathfrak{S}$  die Strömung des leichten Isotops darstellen sollte. Nun können wir aber diese Änderung gleich Null setzen, also

$$\operatorname{div} \mathfrak{S} = \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{S}_z}{\partial z} = 0 \quad (12)$$

in folgenden Fällen: 1. dann, wenn im abgeschlossenen Rohr sich bereits die Endverteilung hergestellt hat, weil dann eben sich nichts mehr ändert; 2. in der in Abb. 2 dargestellten Anordnung, wo ja auch das Rohr stationär arbeiten soll, also im Rohr sich nichts ändert und nur das leichte Isotop aus dem unteren Reservoir nach oben an die Zapfstelle geschafft wird; und 3. in der Anordnung, in der oben und unten am Rohr genügend große Vorratsbehälter angebracht sind, gilt (12) angenehmt, weil die Veränderungen im Rohr selbst um so langsamer vor sich gehen, je größer die durch die Trennapparatur zu verarbeitende Substanzmenge ist. Die angeneherte Gültigkeit von (12) besagt in diesem letzten Falle natürlich nur, daß die beiden Terme in (12) einzeln, ihrem Absolutbetrag nach, groß

sind im Vergleich zu ihrer Summe, in der sie sich praktisch ganz kompensieren. Wir können also (12) immer als praktisch oder gar streng gültig annehmen und erhalten deshalb aus  $\partial \mathfrak{S}_x / \partial x + \partial \mathfrak{S}_z / \partial z = 0$ , wenn wir  $\mathfrak{S}$  aus (6) und (7) entnehmen und beachten, daß  $v_x = 0$  und  $\partial v_z / \partial z = 0$  sind:

$$\frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial x} = -\rho v \frac{\partial c}{\partial z} + D\rho \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (13)$$

Daraus ergibt sich  $\mathfrak{J}_x$  durch Integration, wobei wir einige Vereinfachungen vornehmen wollen. Zunächst können wir den letzten Term hier streichen, d. h. die Divergenz des Rückdiffusionsstromes (was gleich noch näher begründet werden soll), sodann sehen wir ab von der geringfügigen Variation, die der vertikale Konzentrationsgradient längs der  $x$ -Richtung erfährt und ersetzen demgemäß  $\partial c / \partial z$  wie oben bei Gl. (8) durch seinen Mittelwert  $dc/dz$ . Dann wird aus (13), im Hinblick auf (9):

$$\mathfrak{J}_x = -\rho \frac{dc}{dz} \int v dx = \rho \cdot \frac{dc}{dz} \cdot \Phi(x) \quad (14)$$

Dieser Ausdruck zeigt, daß in unserer Näherung die durch die Vereinfachungen gemachten Fehler sich weitgehend kompensiert haben müssen, denn (14) erfüllt gerade die Randbedingung, die vernünftigerweise an den horizontalen Diffusionsstrom zu stellen ist, daß er nämlich an den Wänden, d. h. bei  $x = \pm \Delta x/2$ , verschwinden muß, was er vermöge Gl. (9) tut. Das rechtfertigt bereits einigermaßen das Weglassen des zweiten Gliedes in (13). Im übrigen kann man den gemachten Fehler dadurch übersehen, daß man diesen Term durch die ganze weitere Rechnung mitschleppt, und an den Endergebnissen abnimmt, wie groß sein Einfluß ist; es zeigt sich dann, daß dieser sehr gering ist<sup>21)</sup>, weshalb wir ihn hier der Einfachheit halber von vornherein weglassen wollen.

Jetzt haben wir alle Größen beisammen, um den Transport des Isotops nach oben anzugeben. Wir erhalten, wenn wir (14) in (11a) und dann (11a) in (10) einsetzen:

$$\tau/U = \rho \cdot c(1-c) \frac{\alpha}{T} \frac{dT}{dx} \int_{-\Delta x/2}^{+\Delta x/2} \Phi dx - \rho \frac{dc}{dz} \left\{ \frac{1}{D} \int_{-\Delta x/2}^{+\Delta x/2} \Phi^2 dx + D \Delta x \right\} \quad (15)$$

Darin stellen die zu  $dc/dz$  proportionalen Glieder die schon mehrfach genannten unvermeidlichen Störeffekte dar — der letzte Term die Rückdiffusion, der vorletzte die durch die Konvektion verursachte Herabsetzung des Gleichgewichtsgefälles (1) —, sie werden um so größer, je größer der vertikale Konzentrationsgradient wird, bis sie im Endzustand den durch den ersten Term gegebenen Transportanteil gerade kompensieren, so daß  $\tau$ , also der weitere Isotopentransport, null wird.

**Hydrodynamik des Trennrohres.** Um diesen Endzustand im einzelnen zu erörtern, müssen wir noch die beiden verbliebenen Integrale über das Geschwindigkeitsprofil auswerten (vgl. Gl. 9). Und dazu müssen wir dieses selbst noch aus dem hydrodynamischen Problem der Syphonwirkung ermitteln. Die Strömungsgleichung erhalten wir aus der Überlegung, daß im stationären Strom die Gesamtkraft auf jedes Volumenelement des Gases verschwindet; diese Kraft setzt sich zusammen aus dem Druckgefälle  $-dp/dz$ , der Schwerkraft  $-gp$  und der Kraft der inneren Reibung<sup>22)</sup>  $\eta \cdot d^2v/dx^2$ ; ( $g$  = Schwerkraft,  $\eta$  = Viskositätskonstante):

$$\text{Kraft} = \eta \frac{d^2v}{dx^2} - \frac{\Delta p}{\Delta z} - gp = 0$$

Das ist die Bestimmungsgleichung für  $v$ . Wir differenzieren zweckmäßig nochmals nach  $x$  und beachten, daß der Druck  $p$  allein von der Höhe, nicht aber von  $x$  abhängt; so erhalten wir<sup>23)</sup>:

$$\frac{d^3v}{dx^3} = \frac{g}{\eta} \frac{dp}{dx} = \frac{g}{\eta} \frac{dp}{dT} \frac{dT}{dx} = -\frac{g}{\eta T} \frac{\Delta T}{\Delta x}; \quad (16)$$

<sup>21)</sup> Der Beitrag dieses Terms ist im Vergleich zu den übrigen Gliedern der Gl. (15) klein im Verhältnis  $a/10 \cdot \Delta T/T$  zu 1, d. h. in allen Fällen zu vernachlässigen.

<sup>22)</sup> Dieser Ausdruck kommt folgendermaßen zustande: Nach der Definition der Viskositätskonstante  $\eta$  übt die innere Reibung auf ein Flächenelement  $dF$ , das senkrecht zum Geschwindigkeitsgefälle steht, die Kraft  $K = dF \eta dv/dx$  aus. Auf ein Volumenelement, das durch zwei parallele Flächenelemente  $dF$  im Abstand  $dx$  begrenzt ist, wirkt also als Kraft der Unterschied von  $dF \cdot \eta \cdot dv/dx$  an beiden Begrenzungsfächern, d. h.  $dx \cdot dK/dx = dx dF \eta dv/dx^2$ ;  $dxF$  ist aber das Volumen, also ist die resultierende Kraft pro Volumeneinheit gerade  $\eta \cdot d^2v/dx^2$ . Hierbei ist  $\eta$  konstant gehalten (kleine Temperaturdifferenzen), im allgemeinen Fall muß man schreiben: Kraft pro Volumeneinheit =  $d/dx(\eta \cdot dv/dx)$ .

<sup>23)</sup> Hier müssen wir natürlich auch bei kleinen Temperaturunterschieden die Veränderlichkeit von  $\rho$  mit der Temperatur berücksichtigen, da nur dadurch überhaupt die Zirkulationsströmung bedingt ist; dagegen können wir dann wieder  $dp/dT = -g/T$  näherungsweise als konstant ansehen.

die rechte Seite können wir bei der Beschränkung auf kleine Temperaturdifferenzen als konstant ansehen, und dann muß  $v$  ein Polynom 3. Grades in  $x$  sein (dritte Ableitung konstant!). Die Lösung von (16), welche zugleich die Randbedingung  $v = 0$  an den Wänden, d. h. bei  $x = \pm \Delta x/2$ , und die Bedingung (5) erfüllt, ist, wie man durch Differenzieren leicht nachprüft:

$$v = \frac{1}{6} \frac{g_0 \Delta T}{\eta T} \Delta x \left\{ \left( \frac{\Delta x}{2} \right)^2 - x^2 \right\} = \frac{1}{48} \frac{g_0 \Delta T}{\eta T} (\Delta x)^2 \frac{x}{\left( \frac{\Delta x}{2} \right)} \left\{ 1 - \left( \frac{x}{\Delta x} \right)^2 \right\} \quad (17)$$

Und daraus ergibt sich durch elementare Integration die Hilfsfunktion  $\Phi$  und schließlich die Integrale in (15):

$$\int \Phi dx = \frac{(\Delta x)^4 g_0 \Delta T}{720 \eta T} \quad \text{und} \quad \int \Phi^2 dx = \frac{(\Delta x)^7}{362880} \left( \frac{g_0}{\eta} \right)^2 \left( \frac{\Delta T}{T} \right)^2 \quad (18)$$

Nun schreiben wir nur noch Gl. (15) in eine handliche Form um, um sie bequem diskutieren zu können:

$$\tau = \tau_0 \left\{ c(1-c) - \frac{1}{z} \frac{dc}{dz} \right\} \quad (19)$$

wobei die beiden Konstanten  $\tau_0$  und  $l$ , deren anschauliche Bedeutung wir sogleich besprechen wollen, folgende Werte haben:

$$\tau_0 = 0,59 \frac{\rho D x}{T} \left( \frac{\Delta x}{\Delta x_0} \right)^3 \cdot U \quad (20a)$$

$$l = \frac{0,84}{\alpha} \frac{T}{\Delta T} \Delta x_0 \cdot \left\{ \left( \frac{\Delta x}{\Delta x_0} \right)^4 + 2 \left( \frac{\Delta x_0}{\Delta x} \right)^2 \right\}; \quad (20b)$$

darin haben wir noch  $\Delta x_0$  als Abkürzung für den Ausdruck gesetzt:

$$\Delta x_0 = 7,52 \sqrt{\frac{\tau_0 D}{g_0 \Delta T}} \quad (20c)$$

Auch für den Fall, daß die Temperaturdifferenz so groß ist, daß das Konstantsetzen der Diffusionskonstanten, der Viscosität usw. nicht mehr gerechtfertigt ist, gelten die Formeln 19 und 20 exakt, wie im Anhang auseinandergesetzt ist, wenn man für  $T$  die mittlere Temperatur und für  $\eta$ ,  $D$  und  $\rho$  ihre Werte bei dieser mittleren Temperatur einsetzt. Es ist zu betonen, daß in  $\tau_0$  z. B. wirklich  $\Delta T/T$  als Faktor steht und nicht etwa, wie man nach Gl. (1) erwarten möchte,  $\log \left( T_2/T_1 \right)$ . — Die Änderungen, die an den Gl. (20) anzubringen sind, wenn die Krümmung der Rohre nicht zu vernachlässigen ist, sind im Anhang angegeben.

#### IV. Erörterung der Leistungsfähigkeit des Trennrohres.

**Trennschärfe.** In den Formeln (19) und (20) haben wir die ganze Beschreibung des Trennprozesses zusammengefaßt<sup>24)</sup>. Zunächst wollen wir die anschauliche Bedeutung der Konstanten  $\tau_0$ ,  $l$  und  $\Delta x_0$  klarstellen. Die Bedeutung von  $\tau_0$  ist unmittelbar aus (19) abzulesen, denn zu Beginn des Trennprozesses ist  $dc/dz=0$ , und deshalb ist  $\tau = \tau_0 \cdot c(1-c)$  die anfangs pro Sekunde transportierte Menge des leichten bzw. schweren Isotops, wo  $c$  bzw.  $(1-c)$  deren Ausgangskonzentration sind.  $\tau_0$  wollen wir deshalb den „Transportfaktor“ nennen. Mit der Zeit wächst  $dc/dz$  weiter an, und  $\tau$  wird immer geringer, bis im Endzustand  $\tau = 0$  wird.

An der Konzentrationsverteilung in diesem Endzustand können wir am besten die Bedeutung der Konstanten  $l$  ablesen. Dazu integrieren wir (19) bei der Bedingung  $\tau = 0$ . Die Lösung ist, wie man leicht durch Differenzieren nachprüft:

$$\frac{c}{1-c} = \frac{c_0}{1-c_0} e^{z/l} \quad (21)$$

Längs der Strecke  $z = l$  steigt also im Endzustand das Konzentrationsverhältnis auf das e-fache an. Wir wollen  $l$  deshalb kurz als „charakteristische Trennlänge“ oder einfach als „Trennlänge“ bezeichnen. Sobald also die Gesamtlänge  $Z$  des Trennrohres groß ist gegen die Trennlänge  $l$ , findet eine sehr beträchtliche Verschiebung des Konzentrationsverhältnisses statt. — Für den Fall, daß ein Isotop sehr selten ist,  $c_0 \ll 1$ , und auch seine Anreicherung nur so weit getrieben wird, daß  $c$  immer noch klein gegen 1 ist, können wir in (21) den Nenner

<sup>24)</sup> Für die Leser, die die Entwicklungen des vorigen Abschnittes überschlagen haben, sei noch einmal die Bedeutung der in den Formeln vorkommenden Größen angegeben:  $\tau$  ist die in irgendeiner Phase des Trennprozesses in der Zeiteinheit nach oben beförderte Menge (in g) des leichten Isotops (bzw. nach unten beförderte Menge des schweren Isotops),  $U$  ist der Rohrumfang. In der betreffenden Phase des Trennprozesses hat das vertikale Konzentrationsgefälle den Wert  $dc/dz$  erreicht.  $T$  ist die mittlere Temperatur,  $\Delta T$  die Temperaturdifferenz zwischen äußeren und innerem Rohr bzw. Draht.  $\rho$  ist die Dichte des Gases (in  $g/cm^3$ ),  $D$  ist die Diffusionskonstante,  $\eta$  die Viscosität,  $\alpha$ ,  $D$  und  $\eta$  sind bei der mittleren Temperatur zu nehmen.  $\Delta x$  ist der Abstand zwischen äußeren und innerem Rohr (bzw. Draht). Die Bedeutung von  $\tau_0$ ,  $l$  und  $\Delta x_0$  wird im folgenden Text erläutert.

auf beiden Seiten weglassen, die „Anreicherung“  $c/c_0$  wächst dann einfach exponentiell mit der Rohrlänge.

Nun ist es interessant, die Abhängigkeit der Trennlänge  $l$  von der Dimensionierung der Apparatur, insbes. vom Abstand zwischen innerem und äußeren Rohr zu studieren. Dies ist durch die Beziehung (20b) gegeben; man sieht, daß  $l$  sehr groß wird, wenn  $\Delta x$  entweder sehr klein oder sehr groß ist. Im ersten Fall bleibt nämlich die Syphon-Zirkulationsgeschwindigkeit sehr klein (vgl. Gl. 17), und der Rückdiffusionsstrom ist imstande, die durch die Zirkulation verursachte Trennung immer wieder auszugleichen; im zweiten Fall müßte sich das Konzentrationsgefälle (1) über einen zu großen Abstand hinweg aufrechterhalten, und der horizontale Thermo-Diffusionsstrom wird deshalb zu schwach im Vergleich zur Zirkulationsgeschwindigkeit; m. a. W.: der zweite im Abschnitt II genannte Störeffekt wird in diesem Fall zu groß. Den günstigen Abstand, bei dem  $l$  am kleinsten wird ( $l = l_0$ ), ermitteln wir aus (20b) durch Nullsetzen der Ableitung von  $l$  nach  $\Delta x$ ; man findet  $\Delta x = \Delta x_0$ . Damit haben wir auch die anschauliche Bedeutung der Konstanten  $\Delta x_0$  Gl. (20c) gewonnen: es ist der Rohrabstand, mit dem bei gegebener Rohrlänge  $Z$  die größte Trennwirkung erzielt wird. Häufig wird man jedoch trotzdem — unter Verzicht auf größte Trennwirkung — bei größerem Rohrabstand arbeiten, weil nach (20a) der Transportfaktor  $\tau_0$  proportional zu  $(\Delta x)^3$  ist, und deshalb bei geschlossenem Rohr die Einstellzeit (s. u.) geringer oder bei kontinuierlich arbeitender Apparatur die stündlich abzupfende Menge größer ist.

Jetzt können wir auch die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Größen  $\tau$  und  $l$  sofort übersehen. Dazu müssen wir uns erinnern, daß bei konstanter Temperatur  $\rho \sim p$ ,  $D \sim p^{-1}$  und  $\eta$  unabhängig von  $p$  ist ( $p$  = Druck) und bei konstantem Druck in weitem Temperaturbereich die Abhängigkeiten gelten<sup>25)</sup>:  $\eta \sim T$ ,  $\rho \sim T^{-1}$ ,  $D \sim T^2$ .

Arbeiten wir also bei günstigstem Rohrabstand,  $\Delta x = \Delta x_0$ , so wird bei konstanter Temperatur der Transportfaktor  $\tau_0$  druckunabhängig und die Trennlänge  $l_0$  proportional zu  $p^{-2/3}$ , und bei festem Druck wird  $\tau_0$  einfach proportional zu  $\Delta T$ , die Trennlänge  $l_0$  dagegen proportional zu  $\Delta x_0 \cdot T/\Delta T = T^{8/3} \cdot (\Delta T)^{-4/3}$ . Arbeiten wir dagegen in einem Gebiet  $\Delta x \gg \Delta x_0$  (großer Transport), so finden wir bei festgehaltenem  $\Delta x$  für  $\tau_0$  und  $l$  folgende Abhängigkeiten: 1. feste Temperatur:  $\tau_0 \sim p^2$  und  $l \sim p^2$ ; fester Druck:  $\tau_0 \sim (\Delta T)^2 T^{-6}$  und  $l \sim T^{-4}$ .

Diese Beziehungen sind in den Arbeiten von Clusius u. Dickel ausgiebig untersucht worden und im Einklang mit der theoretischen Erwartung gefunden [vgl. auch die Arbeit von Waldmann<sup>26)</sup>]. Aus den Gl. (20) kann man deshalb je nach dem vorliegenden Bedürfnis (größte Trennung, große aufgearbeitete Menge, möglichst kurzes Rohr usw.) die günstigsten Werte von  $\Delta x$ ,  $p$ ,  $T$  und  $\Delta T$  berechnen. Im allg. wird es vorteilhaft sein, bei hohem Druck und nicht zu weit von  $\Delta x = \Delta x_0$  entfernt zu arbeiten.

**Einstellzeit und aufgearbeitete Menge.** Die durch Gl. 21 gegebene Endseparation stellt sich nur in einem geschlossenen Rohr und asymptotisch nach langer Zeit ein; es ergeben sich die Fragen: 1. wie lange dauert es, bis in einem geschlossenen Rohr ein bestimmter Bruchteil der Endseparation erreicht ist und 2. bei einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur (Abb. 2): wieviel Gas, das um einen vorgegebenen Faktor angereichert ist, kann man pro Zeiteinheit abzapfen?

**Kontinuierlich arbeitende Apparatur.** Wir wollen zuerst die zweite Frage behandeln und uns zunächst auf den einfacheren Fall beschränken, daß wir ein seltenes Isotop von der Konzentration  $c_0$  um einen Faktor  $a$  auf die Konzentration  $ac_0$  anreichern wollen, wobei wir  $a$  so wählen, daß auch  $ac_0$  noch klein gegen 1 ist. (Dann können wir in Gl. (19) an Stelle von  $(1-c)$  einfach 1 setzen.) Wie immer nehmen wir unten ein großes Reversoir an, so daß dort (bei  $z = 0$ ) die Konzentration  $c_0$  aufrechterhalten bleibt. Die abzupfende Menge des angereicherten Gases ist dann einfach bestimmt durch die nach oben transportierte Menge des seltenen Isotops, d. h.  $\tau$  aus Gl. (19). Wir müssen also (19) integrieren bei festem endlichen  $\tau$ . Die Lösung ist an Stelle von (21):

$$c(z) - \frac{\tau}{\tau_0} = \left( c_0 - \frac{\tau}{\tau_0} \right) e^{z/l}, \quad (22)$$

<sup>25)</sup> Genauer gilt  $\eta = \text{const } \sqrt{T} (1 + C/T)^{-1}$ , mit  $C = \text{Sutherland'sche Konstante}$ , in weitem Temperaturbereich kann man jedoch ohne merklichen Fehler  $\eta$  durch  $\eta = \text{const} \cdot T$  ersetzen. Entsprechendes gilt für die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskonstanten, weil allgemein die Beziehung gilt  $\rho D / \eta = \text{const}$ .

oder, wenn wir  $z = Z = \text{Trennrohränge wählen}$ ,  $c(Z) = ac_0$  setzen und weiter zur Abkürzung  $e^{z/l} = A$  (größtmöglicher Anreicherungsfaktor), und dann (22) nach  $\tau$  auflösen:

$$\tau = \tau_0 \cdot \frac{A-a}{A-1}. \quad (23)$$

Das ist der gesuchte Zusammenhang zwischen Anreicherungsfaktor  $a$  und Transport  $\tau$ . Je näher man mit  $a$  an die maximale Anreicherung  $A$  geht, um so kleiner wird  $\tau$ ; der größtmögliche Wert von  $\tau$  ist  $\tau_{0,c_0}$  ( $a = 1$ , gar keine Anreicherung). Der Zusammenhang bei größeren Konzentrationen bzw. Konzentrationsverschiebungen ist wesentlich verwickelter. Wir geben ihm hier nur an: dazu müssen wir wieder eine Abkürzung einführen:

$$\gamma = \frac{c - \frac{1}{2}(1 - \sqrt{1 - \frac{4\tau}{\tau_0}})}{\sqrt{1 - \frac{4\tau}{\tau_0}}}. \quad (24a)$$

und damit wird die Lösung von (19) bei vorgegebenem festen  $\tau$ :

$$\frac{\gamma}{1-\gamma} = \frac{\tau_0}{1-\tau_0} e^{\frac{z}{l} + \frac{1}{l} \sqrt{1-4\tau/\tau_0}}. \quad (24b)$$

Wegen des Faktors  $\sqrt{1-4\tau/\tau_0}$  (der kleiner als 1 ist!) im Exponenten wird die Konzentrationsverschiebung bei bestimmter Länge des Trennrohrs wieder um so kleiner, je größer  $\tau$  ist [vgl. (23)].

Abbildung 3a.  
Verlauf der vertikalen Konzentrationsverteilung in Abhängigkeit von der abgezapften Menge  $\tau$  (vgl. 20, 21 und 24).  
Ordinate: Höhe  $z$  im Rohr in Einheiten  $l$ . Der Nullpunkt von  $z$  wurde der Symmetrie halber an die Stelle gelegt, wo beide Komponenten dieselbe Konzentration haben.  
Abscisse: Konzentration  $c$  (Molenbruch)  
Kurve I:  $\tau=0$  Endzustand im geschlossenen Rohr  
Kurve II:  $\tau=0,05 \tau_0$   
Kurve III:  $\tau=0,11 \tau_0$   
Kurve IV:  $\tau=0,18 \tau_0$

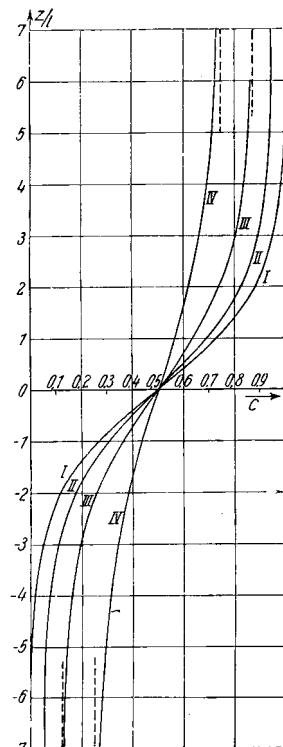


Abbildung 3a.  
Konzentrationsverlauf.

Koordinaten wie in Abb. 3a, nur mit logarithmischen Maßstab der Abscisse. Die Kurve bezieht sich auf den Endzustand im geschlossenen Rohr ( $\tau = 0$ )

kann man andererseits in (19) zweckmäßig  $c(1-c)$  durch den Mittelwert  $c(1-c)$  ersetzen; dann ergibt sich die einfache lineare Gleichung:

$$\frac{dc}{dz} = \frac{c(1-c)}{c_0} - \frac{\tau}{\tau_0}, \text{ mit } c(1-c) \approx 0,22. \quad (25)$$

und die integrierte Gleichung:

$$\frac{1}{z} (c - c_0) = \frac{c(1-c)}{c_0} - \frac{\tau}{\tau_0}. \quad (25a)$$

Setzen wir wieder  $z = Z$ ,  $c(Z) = ac_0$ , und speziell für  $\tau = 0$   $a = A$ , so erhalten wir durch leichte Umformungen aus (25a):

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{Z} c_0 (A-a) \text{ und } (A-1) = \frac{c_0 (1-c)}{c_0} \cdot \frac{Z}{1} \quad (25b)$$

oder schließlich in enger Analogie zu (23):

$$\tau = \tau_0 \cdot \frac{c(1-c)}{A-1}. \quad (25c)$$

Die hierdurch bestimmten Konzentrationsverläufe stimmen fast innerhalb der Zeichengenauigkeit (wenige Prozent) mit denen der Abb. 3 überein.

Einstelldauer im geschlossenen Rohr. Schließlich ist noch beim geschlossenen Rohr der zeitliche Verlauf des Einstellvorganges zu berechnen (den wir ja auch beim kontinuierlich arbeitenden Rohr kennen müssen, da sich auch hier erst die gewünschte Anreicherung einstellen muß, ehe wir mit dem Abzapfen beginnen können!), wobei wir uns zunächst wieder auf den Fall kleiner  $c$  beschränken wollen. Unten sei wieder ein sehr großes Reservoir; die gesamte Gasmenge im oberen Reservoir sei  $M$  (in g). Dann strömt pro Sekunde die Menge  $\tau$  des leichten Isotops ins obere Reservoir ein<sup>21</sup>). Die zeitliche Änderung der Konzentration im Reservoir ist dann durch die Gleichung gegeben<sup>22</sup>:

$$\frac{dc(Z)}{dt} = c, \text{ da } \frac{d\tau}{dt} = \frac{\tau}{M} = \frac{\tau_0}{M} \frac{c_0 (A-a)}{A-1} \quad (26)$$

und die Lösung dieser Gleichung (mit der Aufangsbedingung  $a = 1$  bei  $t = 0$ ) lautet:

$$\frac{A-a}{A-1} = e^{-\tau_0 t} \text{ mit } t_0 = \frac{A-1}{\tau_0} \cdot M \quad (27)$$

Der Separationsfaktor  $a$  strebt also asymptotisch der Endseparation  $A$  zu. Die Relaxationszeit  $t_0$  wird um so größer, je größer die aufzuarbeitende Menge  $M$ , die Endseparation  $A$  und je kleiner der Transportfaktor ist. Auch diese Beziehung ist experimentell gut bestätigt, sie gilt nach Debyes genaueren Rechnungen<sup>23</sup>) auch für den Fall, daß das Rohr oben kein Vorratsvolumen trägt, wenn man in (27) für  $M$  ungefähr  $1/10$  der im Rohr befindlichen Gasmenge einsetzt. Nur für Zeiten, die sehr klein gegen  $t_0$  sind, ist hier der zeitliche Verlauf des Einstellvorgangs anders, weil dann die für unsere Rechnung wesentliche Bedingung (12) noch nicht erfüllt ist (die nur im stationären oder fast stationären Fall gilt [vgl. den Text bei Gl. (12)]; für diese kurzen Zeiten ergaben die strenge Rechnung Debyes und auch schon eine einfache Überlegung von Clusius, daß  $a$  proportional zu  $\sqrt{t}$  ansteigt, was die experimentellen Untersuchungen von Clusius u. Dicke<sup>1</sup> auch bestätigten).

Für das Gebiet größerer Konzentrationen —  $0,2 < c < 0,8$  — ist gemäß Gl. (25a) auf der rechten Seite von (26) zu setzen:

$$c_0 \frac{da}{dt} = \frac{\tau}{M} = \frac{\tau_0}{M} \cdot c (1-c) \cdot \frac{A-a}{A-1} \quad (28)$$

und an Stelle von (27) tritt deshalb als Gleichung für den zeitlichen Verlauf des Einstellvorgangs:

$$\frac{A-a}{A-1} = e^{-\tau_0 t} \text{ mit } t_0 = \frac{c_0}{c(1-c)} \cdot M \cdot \frac{A-1}{\tau_0} \quad (29)$$

Wärmeverbrauch. Zur Beurteilung des Energieaufwandes bei der Trennung wollen wir zum Schluß noch ein paar einfache Formeln herleiten. Wir beziehen uns auf den Fall einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur und beschränken uns wieder auf die Anreicherung eines seltenen Isotops von der Konzentration  $c_0$  auf die Endkonzentration  $ac_0$ . Für den maximalen Anreicherungsfaktor  $e^{z/l}$  schreiben wir wieder  $A$ .

Die Dichte des Wärmestromes vom heißen inneren Rohr nach außen ist  $\lambda \text{ grad } T = \lambda \cdot \Delta T / \Delta x$  ( $\lambda$  = Wärmeleitvermögen des Gases); dieses multipliziert mit der Rohroberfläche  $Z \cdot U$  ( $Z$  = Rohrlänge,  $U$  = Rohrumfang) ergibt die pro Sekunde abgegebene Wärmemenge:

$$Z \cdot U \cdot \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

Das Verhältnis dieser Wärmemenge zur Menge des pro Sekunde

<sup>21</sup>) Die Auflösung des Molenbruchs der leichten Komponente ist natürlich gleich der hinaufgezogenen Menge, dividiert durch die gesamte im oberen Vorratsbehälter befindliche Gasmenge, also pro Zeiteinheit gleich  $\tau/M$ . Mit  $A$  bezeichnen wir wieder den maximalen Anreicherungsfaktor expl.  $(z/l)$  und mit  $a$  den zeitlich veränderlichen Anreicherungsfaktor  $a = c(Z)/c_0$ , vgl. Gl. (23).

nach oben beförderten leichten Isotops  $\tau$  [vgl. Gl. (23) und Fußnote <sup>21)</sup>] wollen wir  $q$  nennen:

$$q = \frac{Z \lambda}{\tau} \Delta x = \frac{1}{c_0} \cdot \frac{\lambda}{\tau_0/U} \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot \frac{A-1}{A-a} \cdot \log A, \quad (30)$$

wobei wir noch  $Z = l \cdot \log A$  gesetzt haben<sup>27)</sup>, was aus der Definition von  $A$  folgt. Einsetzen von  $l$  und  $\tau_0$  aus den Gl. (20) ergibt:

$$q = 1,42 \left[ 1 + 2 \left( \frac{\Delta x_0}{\Delta x} \right)^6 \right] \frac{\lambda}{\rho D} \cdot \frac{T}{\alpha^2} \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{A-1}{c_0} \cdot \frac{A-a}{A-a} \cdot \log A \quad (31)$$

Man sieht, daß cet. par. der Wärmeverbrauch um so geringer ist, je größer der Rohrabstand  $\Delta x$  ist, weil dann der zweite Term in der eckigen Klammer (der von der Rückdiffusion herrührt) immer kleiner wird. Dafür wird aber die erforderliche Rohrlänge [vgl. Gl. (20a)] immer größer. Aus konstruktiven Gründen wird man deshalb zugunsten eines möglichst kurzen Rohres i. allg. einen größeren Wärmeverbrauch in Kauf nehmen.

Um ein Mol Gas zu gewinnen, in dem das leichtere Isotop von  $c_0$  auf  $a c_0$  angereichert ist, müssen wir die Menge  $G = (a-1)c_0$  vom leichten Isotop nach oben schaffen ( $G$  = Molekulargewicht in Gramm). Wenn wir  $q$  aus Gl. (31) mit diesem Faktor multiplizieren, erhalten wir also die Wärmemenge  $Q$ , die zur Erzeugung eines Mols  $a$ -fach angereicherten Gases erforderlich ist:

$$Q = 1,42 \frac{\lambda G}{\rho D \alpha^2} \frac{T}{\Delta T} \left[ 1 + 2 \left( \frac{\Delta x_0}{\Delta x} \right)^6 \right] (a-1) \frac{A-1}{A-a} \log A \quad (32)$$

Für praktische Rechnungen benutzt man noch zweckmäßig die aus der kinetischen Gastheorie folgende Relation  $\lambda/\rho D \sim 1,3 C_v/G$  ( $C_v$  = spezifische Wärme pro Mol des Gases,  $G$  = Molekulargewicht) und erhält:

$$Q = C_v T \frac{T}{\Delta T} \frac{1,85}{\alpha^2} \left[ 1 + 2 \left( \frac{\Delta x_0}{\Delta x} \right)^6 \right] (a-1) \frac{A-1}{A-a} \log A \quad (33)$$

Es ist von Interesse, diese Wärmemenge zu vergleichen mit der nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik erforderlichen Wärmemenge zur reversiblen Isotopenanreicherung:

$$Q_{rev} = \frac{T}{\Delta T} F \quad (34)$$

worin  $F$  die Vergrößerung der freien Energie (maximale Arbeit) bei der Anreicherung bedeutet:

$$F = RT \left\{ c \log \frac{c}{c_0} + (1-c) \log \frac{1-c}{1-c_0} \right\} \quad (34a)$$

Aus dem Auftreten von  $\alpha^2$  im Nenner von (33) erkennt man, daß  $Q$  um viele Zehnerpotenzen größer ist als  $Q_{rev}$ , d. h. auch noch beim Clusius-Rohr ist der Nutzeffekt vom thermodynamisch größtmöglichen weit entfernt.

Bei größeren Konzentrationen muß man in (30)  $Z$  und  $\tau$  aus Gl. (25b) und (25c) entnehmen und erhält dann einen zu (31) und (33) sehr ähnlichen Zusammenhang. Für eine Anreicherung, die von sehr kleinen Konzentrationen bis zu solchen, die nahe bei 1 liegen, führt, ist eine geschlossene Darstellung entsprechend zu (24a) und (24b) recht verwickelt; man führt die Berechnung dann zweckmäßig schrittweise durch.

Die bei den wirklich durchgeführten Trennversuchen aufgewandten Wärmemengen sind in der Größenordnung der theoretischen, sie sind natürlich größer, weil in (30)–(33) Strahlungsverluste ganz außer acht gelassen worden sind. Als Beispiel sei die vollständige Trennung des Chlors durch Clusius u. Dickel<sup>1)</sup> genannt. Der Wärmeverbrauch zur Trennung eines Mols betrug bei diesem Versuch  $3,7 \cdot 10^{10}$  cal, was der Verbrennungswärme von etwa 5 t Steinkohle entspricht. Der Nutzeffekt ist etwa  $10^{-8}$ . Es ist dazu aber zu betonen, daß ein ähnlich hoher Nutzeffekt bisher nur bei der elektrolytischen Trennung der Wasserstoffisotopen erreicht ist, wo der Trennfaktor des Elementarprozesses wesentlich günstiger liegt als bei der Thermodiffusion.

### Anhang.

I. Große Temperaturdifferenzen. Wir wollen noch zum Schluß die in den zitierten amerikanischen Arbeiten durchgeführten Überlegungen kurz skizzieren, aus denen hervorgeht, daß die Gl. (19) und (20) auch gültig bleiben, wenn der Temperaturunterschied von innerem und äußerem Rohr so groß ist, daß die Veränderlichkeit der Wärmeleitung  $\lambda$ , der Viscosität  $\eta$ , der Diffusionskonstante  $D$  usw. berücksichtigt werden müssen. Die Rechnung läßt sich in diesem Fall fast ebenso einfach durchführen wie oben,

<sup>27)</sup> log ist der natürliche Logarithmus, aus  $A = e^Z/l$  folgt  $Z = l \cdot \log A$ .

wenn man durchgängig die Temperatur an Stelle von  $x$  als Integrationsvariable einführt. Diese Transformation ergibt sich aus der Überlegung, daß der Wärmestrom  $\lambda \operatorname{grad} T = \lambda dT/dx$  konstant sein muß, auch wenn  $\lambda$  temperaturabhängig ist, d. h. es gilt  $dx = \text{const. } \lambda dT$ , und die Konstante bestimmt man durch Integration und Division durch  $\Delta T$ , also  $\Delta x/\Delta T = \text{const. } / \lambda dT/\Delta T = \text{const. } \bar{\lambda}$ , worin  $\bar{\lambda}$  die mittlere Wärmeleitfähigkeit darstellt. Damit läßt sich die Konstante eliminieren, und man erhält

$$dx = \frac{\Delta x}{\Delta T} \frac{\lambda}{\bar{\lambda}} dT. \quad (A, 1)$$

Diese Substitution führt man durchgängig ein. Wenn wir im folgenden annehmen, daß  $\lambda$  proportional zu  $T$  ist, was in einem weiten Temperaturbereich eine sehr brauchbare Näherung ist, so ist  $\bar{\lambda}$  identisch mit dem Wert von  $\lambda$  bei der mittleren Temperatur. Nun lautet z. B. die Bedingung, daß kein Gastransport im Trennrohr stattfindet, d. h. Gleichung (5), wenn man die Transformation (A, 1) einführt:

$$\int \rho v_z dx = \frac{\Delta x}{\Delta T} \cdot \int \frac{\rho \lambda}{\bar{\lambda}} v_z dT = 0 \quad (A, 2)$$

Das Produkt  $\rho \lambda$  ist aber temperaturunabhängig, wenn  $\lambda$  proportional zu  $T$  ist, so daß man es vor das Integralzeichen ziehen und dann seinen Wert bei irgendeiner Temperatur einsetzen kann, zweckmäßigerweise natürlich bei der mittleren Temperatur; dann hebt sich  $\bar{\lambda}$  wieder ganz heraus, und es bleibt als Faktor die Dichte  $\rho$ , genommen bei der mittleren Temperatur.

Ganz entsprechend erhält man an Stelle der Transportgleichung (8):

$$\tau = \rho \frac{\Delta x}{\Delta T} \cdot \int cv dT - \rho \cdot D \frac{dc}{dx} \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad (A, 3)$$

Zur Durchführung der partiellen Integration (10) führt man natürlich als Hilfsfunktion an Stelle von (9) den Ausdruck ein:

$$\Phi(T) = \frac{\Delta x}{\Delta T} \cdot \int_T^{T-\Delta T/2} v dT \quad (A, 4)$$

Bei der partiellen Integration tritt jetzt an Stelle von (11a) die Größe  $\partial c / \partial T$  auf, und damit erhält in (11a)  $\Im_x$  den Faktor  $\lambda / \rho D$ . Dieser ist weder nach einem allgemeinen gaskinetischen Satz temperaturunabhängig, und dementsprechend bleiben (14) und (15) gültig, wobei natürlich wieder systematisch  $\Delta x \cdot / \rho D dT / \Delta T$  und Entsprechendes für das Integral über  $\Phi^2$  zu schreiben ist. Schließlich läßt sich auch in der Behandlung des hydrodynamischen Problems konsequent die Temperatur an Stelle von  $x$  als Variable einführen, wobei wegen der Veränderlichkeit der inneren Reibung für die durch die Viscosität verursachte Volumenkraft  $d/dx(\eta dv/dx)$  zu setzen ist. Bei der Substitution (A, 1) tritt dann die Größe  $\eta / \lambda$  auf, die wieder temperaturunabhängig ist. Es zeigt sich dann, daß  $v(T)$  um die mittlere Temperatur symmetrisch liegt, ebenso wie  $v(x)$  in Gl. (17) um die Stelle  $x = 0$ ; d. h. Gl. (17) gilt streng, wenn im letzten Term  $x / (\Delta x / 2)$  ersetzt wird durch  $(T - \bar{T}) / (\Delta T / 2)$  und das hat zur Folge, daß in Gl. (18) bis (20) sogar die Zahlenfaktoren auch bei großen Temperaturdifferenzen richtig bleiben. Freilich mit einer ganz geringfügigen Einschränkung; nämlich im Rückdiffusionsterm in (A, 3) steht der Mittelwert von  $D$  und nicht der Wert von  $D$  bei der mittleren Temperatur, und weil  $D$ , bei unserer Annahme über die Temperaturabhängigkeit von  $\lambda$ , proportional zu  $T^2$  ist, liegt der Mittelwert von  $D$  etwas höher. Das hat schließlich zur Folge, daß der Ausdruck (20c) für  $\Delta x_0$  noch zu multiplizieren ist mit  $\sqrt[T^2]{T^2}$ , was aber für alle in Frage kommenden Temperaturintervalle praktisch gleich 1 ist.

Wenn wir für die Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitung usw. eine andere Annahme als Temperaturproportionalität machen, werden die Rechnungen etwas komplizierter. In der zitierten Arbeit der amerikanischen Autoren ist noch der Fall  $\lambda \sim \sqrt[T]{T}$  durchgerechnet; wegen der in diesem Fall an den Gl. (18) bis (20) anzubringenden kleinen Modifikationen sei auf die Originalarbeit verwiesen.

II. Drahtgeheiztes Clusius-Rohr. Während wir bisher die Annahme gemacht haben, daß die Radien von innerem und äußerem Rohr wenig voneinander verschieden seien und deshalb die Diffusions- und Strömungsprozesse im Raum zwischen den beiden Rohren wie in einem ebenen Problem (Abb. 1) zu behandeln waren, ist es aus konstruktiven Gründen häufig zweckmäßig, das innere Rohr durch einen geheizten Draht zu ersetzen<sup>28)</sup>. In diesem Fall ist natürlich auch in der theoretischen Behandlung der Zylindersymmetrie des ganzen Problems Rechnung zu tragen. Auch in diesem Fall läßt sich — freilich unter etwas größerem Rechenaufwand — die Theorie des Trennrohres nach der im vorliegenden Aufsatz entwickelten Methode durchführen.

<sup>28)</sup> Vgl. dazu Clusius u. Kowalski, Chem. Fabrik 13, 304 [1940], wo Vorteile und Nachteile beider Konstruktionsarten besprochen sind.

Nach unveröffentlichten Rechnungen des Verfassers<sup>29)</sup> bleibt auch in diesem Fall die Gl. (19) bestehen, und nur die Konstanten [Gl. (20a) bis (20c)] sind abzuändern. Die Rechnungen sind freilich nur streng durchzuführen für den Fall, daß 1. der Drahtradius  $r$  klein gegen den Rohrradius  $R$  ist und 2. das Temperaturintervall so klein ist, daß wieder von der Veränderlichkeit von  $\lambda$  usw. abgesehen werden kann.

An Stelle von (20c) führt man wieder zweckmäßig einen „charakteristischen Rohrradius“  $R_o$  ein<sup>30)</sup>:

$$R_o = 5,57 \cdot \sqrt[3]{\frac{\log \frac{R}{r} - 1}{\log \frac{R}{r} - 1,88}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\eta D}{gp} \cdot \frac{T}{\Delta T}} \quad (20c')$$

Dann ergibt sich mit dieser Abkürzung für die Trennlänge  $l$  an Stelle von (20b) die Beziehung:

$$= \log \frac{R}{r} \frac{\log \frac{R}{r} - 1,88}{\log \frac{R}{r} - 2} \cdot \frac{0,373}{\alpha} \cdot \frac{R_o}{\Delta T} \cdot \left\{ \left( \frac{R}{R_o} \right)^4 + 2 \left( \frac{R_o}{R} \right)^3 \right\} \quad (20b')$$

Für den Transportfaktor  $\tau_0$  aus (20a) ergibt sich jetzt der Wert:

$$\tau_0 = 2\pi R \cdot \frac{0,67}{\log \frac{R}{r}} \cdot \frac{\log \frac{R}{r} - 2}{\log \frac{R}{r} - 1,88} \cdot \rho D \cdot \alpha \cdot \frac{\Delta T}{T} \cdot \left( \frac{R}{R_o} \right)^3 \quad (20a')$$

Die Ausdrücke (20a')–(20c') sind eine brauchbare Näherung für  $R/r \geq 20$ . Wie man sieht, ist, abgesehen von Zahlfaktoren, die vom Radienverhältnis abhängen, die Abhängigkeit von Viscosität,

<sup>29)</sup> Auch Herr Waldmann ist in ebenfalls unveröffentlichten Rechnungen unabhängig und nach einer anderen Methode zu denselben Ergebnissen gekommen.

<sup>30)</sup> Im folgenden ist unter log immer der natürliche Logarithmus zu verstehen.

Dichte usw. die gleiche. Wählt man den „günstigsten Rohrradius“  $R = R_o$ , entsprechend zu  $\Delta x = \Delta x_o$  im ebenen Fall, so ist es von Interesse, die „optimalen Trennlängen“ zu vergleichen. Aus (20b) und (20b') folgt nachstehende Tabelle:

$R/r$	1	20	50	100
$\frac{l_{\text{cyl}}}{l_{\text{eben}}}$	1	1,93	2,42	2,89

Die für eine bestimmte Trennung erforderlichen Längen sind also erheblich größer. — Für Radienverhältnisse  $< 20$ , die außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Gl. (20a') bis (20c') liegen, kann man einfach graphisch bis zu  $R/r = 1$  (ebener Fall) interpolieren. — Aus (20c) und (20c') folgt in gleicher Weise, daß der Transportfaktor  $\tau_0$  gegenüber dem ebenen Fall herabgesetzt ist, um so mehr, je größer  $R/r$  ist. — Das drahtgeheizte Rohr ist also sowohl in der Trennschärfe als auch im Transport (Einstelldauer) der Anordnung mit zwei konzentrischen Rohren unterlegen. Es hat jedoch den großen Vorzug einfacherer Konstruktion, außerdem lassen sich damit leichter große Temperaturunterschiede erreichen<sup>28)</sup>.

Wie gesagt, gelten die Gl. (20a') bis (20c') nur für den Fall kleiner Temperaturdifferenzen; die Veränderlichkeit von  $D$ ,  $\eta$ ,  $\rho$  läßt sich nicht so einfach einbeziehen wie im ebenen Fall, sondern würde mühsame numerische Rechnungen erfordern. Man überlegt sich aber leicht, daß wegen des im wesentlichen logarithmischen Abfalls der Temperatur zwischen Draht und äußerem Rohr in (20c') die temperaturabhängigen Größen bei einer etwas niedrigeren als der mittleren Temperatur zu nehmen sind. Aus dem Vergleich mit den Clusius-Dickelschen Werten über die Druckabhängigkeit des Trennfaktors beim Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch folgt z. B. beim Radienverhältnis 40 und den Temperaturen  $T_2 \sim 1000^\circ$  abs.,  $T_1 \sim 400^\circ$  abs., daß die Werte  $D$ ,  $\eta$  usw. bei einer um etwa 30% kleineren als der mittleren Temperatur zu nehmen sind.

Eingeg. 4. März 1941. [A. 20.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Bunsen-Gesellschaft im NSBDT.

Die Tagung war von über 600 Teilnehmern besucht und wurde eröffnet mit einer Sitzung im Bürgersaal des Römers. Nach einleitenden Wörtern des Vorsitzenden, Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. phil. Dr. med. h. c. Schenck, Marburg, sprachen begüßende Worte für den Gauleiter und Reichsstaatsthalter zugleich im Namen von Reichsminister Dr. Tiedt und damit des NSBDT und der ihm angeschlossenen Verbände, Gauamtsleiter Direktor Dr. Kränzlein, Wehrkreisbeauftragter beim Reichsminister für Bewaffnung und Munition, und Staatsrat Dr. Krebs, Oberbürgermeister der Stadt Frankfurt.

Es folgte, unterbrochen durch musikalische Darbietungen, ein Vortrag von Prof. Dr. W. Platzhoff, Frankfurt a. M.: *Die Krisis des britischen Weltreiches*.

Im Anschluß daran verkündete der Vorsitzende der Bunsen-Gesellschaft die Verleihung der Ehrenmitgliedschaft an Prof. Dr. Dr.-Ing. Dr. sc. h. c. Max Bodenstein, Berlin-Wannsee, dem zugleich die Otto-von-Guericke-Gedenkmünze seiner Geburtsstadt Magdeburg überreicht wurde. Außerdem konnte er ein Festheft der Zeitschrift für physikalische Chemie entgegennehmen.

Die Hauptvorträge der Hauptversammlung standen im Zeichen des Forschungsgebietes, welches Max Bodensteins Namen besonders bekannt gemacht hat, der chemischen Reaktionskinetik.

Bodenstein, der bekanntlich am 15. Juli seinen 70. Geburtstag feierte<sup>31)</sup>, begann dann nach Dankesworten für die Ehrungen seinen Vortrag „50 Jahre chemische Reaktionskinetik“). Mit der Führerung und den Liedern der Nation schloß die Eröffnungssitzung.

#### Hauptthema: Kinetik chemischer Reaktionen.

#### Hauptvorträge.

H.-J. Schumacher, Frankfurt a. M.: *Die Kinetik chemischer Gasreaktionen*.

Die Theorie der Gasreaktionen ist heute bereits zu einem gewissen Abschluß gelangt. Die Systematik dieser Reaktionen ist verhältnismäßig einfach; man kann ihre Gesamtheit zunächst in einfache und zusammengesetzte Reaktionen einteilen, die einfachen Reaktionen wiederum nach der Anzahl der Moleküle, die an ihnen beteiligt sind, in mono- oder uni-, bi- und trimolekulare. Reaktionen höherer Molekularität sind nicht bekannt.

Die Anzahl der bis heute festgestellten unimolekularen Reaktionen beträgt etwa 100. Es sind Zerfallsreaktionen instabiler anorganischer Moleküle wie  $N_2O_6$ ,  $N_2O_5$ ,  $N_2O$ ,  $NO_2Cl$  und  $F_2O$

<sup>31)</sup> Vgl. den Begrüßungsaufsatz auf S. 329 dieser Ztschr.

#### 46. Hauptversammlung, Frankfurt a. M., vom 10.—12. Juli 1941

sowie Zerfalls- oder Umlagerungsreaktionen organischer Moleküle, z. B. cis-trans-Umlagerungen. Charakteristisch für die unimolekularen Reaktionen ist der Abfall ihrer Geschwindigkeitskonstante bei niedrigen Drucken, der den Ausgangspunkt aller theoretischen Behandlungen der unimolekularen Reaktionen darstellt.

Unter bimolekularen Reaktionen gibt es solche, die wieder zu mehreren Molekülen führen, neben Austauschreaktionen und Assoziationen.

Trimolekulare Reaktionen im eigentlichen Sinne, d. h. Reaktionen, bei denen drei Moleküle in einem Akt miteinander reagieren, sind nicht mit Sicherheit bekannt. Man kennt nur die sogenannten Dreierstoßreaktionen, bei denen es sich meist um Atomrekombinationen handelt und bei denen das dritte Atom oder Molekül gar nicht chemisch reagiert, sondern nur anwesend sein muß, um die überschüssige Energie aufzunehmen oder die erforderliche Energie aufzubringen.

Die einfachen Reaktionen sind heute über eine quantitative Beschreibung ihres Verlaufes hinaus weitgehend ergänzt, so daß es in einfachen Fällen möglich ist, aus gewissen physikalischen Daten der Moleküle bzw. aus dem Atommodell Reaktionsgeschwindigkeiten absolut zu berechnen. Ihrer theoretischen Behandlung bieten sie nur noch wenige Schwierigkeiten, wie etwa noch bei der quantitativen Berechnung von Aktivierungsenergien.

Die zusammengesetzten Reaktionen, die sich ihrerseits wieder aus einfachen Reaktionen aufbauen, kann man in Reaktionen mit offenen und mit geschlossenen Reaktionsfolgen einteilen; letztere sind unter der Bezeichnung Kettenreaktionen geläufig. Um zu entscheiden, ob eine Reaktion einfacher oder zusammengesetzter Natur ist, verfügt man über eine Reihe von Kriterien, von denen das eine oder andere in einem fraglichen Fall immer anwendbar sein wird. So deutet Beeinflussbarkeit einer Reaktion durch geeignet gewählte Zusatzreaktionen, gebrochene Reaktionsordnung, Einflüsse von Gefäßwandung oder -dimension oder eine praktisch vollständige Unterdrückung der Reaktion durch geringe Zusätze irgend einer Substanz stets auf zusammengesetzte Reaktionen, in den beiden letzten Fällen speziell auf Kettenreaktionen hin. Bei den zusammengesetzten Reaktionen genügt es nicht, irgendeine plausible Reaktionsfolge anzunehmen und durchzurechnen, da sich meist mehrere Mechanismen angeben lassen, die alle mit den experimentellen Bruttoergebnissen nicht im Widerspruch stehen. Es ist vielmehr erforderlich, jeden einzelnen Schritt des angenommenen Reaktionsschemas näher zu begründen und, wenn möglich, experimentell zu verifizieren, ehe man ein Schema als bewiesen ansehen kann.