

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke Erlangen

## **Massentrennung durch Diffusion reagierender Gase**

Von

W. FRIE und H. MAECKER

Mit 4 Figuren im Text

(Eingegangen am 3. Dezember 1960)

Die Zusammensetzung reagierender Gase als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck wird allgemein mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes in Verbindung mit dem Daltonschen Gesetz und der Zusammensetzung im Ausgangszustand berechnet. Dies ist bei offenen Systemen mit Temperaturgradienten im allgemeinen Falle nicht mehr richtig, weil durch die Diffusionsströme, insbesondere die von Reaktionspartnern, die Gaszusammensetzung ortsabhängig wird. Ausgehend von den Überlegungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse wird ein Berechnungsverfahren für derartige Systeme angegeben und auf einige Spezialfälle angewandt, wobei besonders der Grad der Entmischung untersucht wird. Mit dieser Theorie können in Lichtbögen beobachtete Trennvorgänge gedeutet werden.

### **I. Problemstellung**

Im Jahre 1956 beobachtete der eine von uns<sup>1</sup> im zylindrischen SF<sub>6</sub>-Bogen eine Anreicherung des Schwefels in den äußeren Bogenanteilen, während das praktisch nicht ionisierende Fluor zur Achse gedrängt wurde. MASTRUP und WIESE<sup>2, 3</sup> teilten 1958 einen ähnlichen Vorgang im He-N<sub>2</sub>-Bogen mit, in dem das Edelgas in der Bogenachse angereichert wurde. Diese Beobachtungen lassen sich mit Hilfe der Thermodynamik irreversibler Prozesse als „Diffusion reagierender Gase“ erklären.

### **II. Kritische Bemerkungen zu den bisherigen Rechenmethoden**

Bevor wir auf die exakte Ableitung eingehen, wollen wir die bisher übliche Methode zur Berechnung der Teilchenzahldichten als Funktion der Temperatur einer kritischen Prüfung unterziehen. Als Beispiel wählen wir eine gegebene Mischung eines nicht ionisierenden Füllgases (z.B. He) mit einem einatomigen, ionisierenden Gas (z.B. Hg) bei konstantem Druck  $p$  mit variabler Temperatur  $T$ . Zur Bestimmung der Teilchenzahldichten als Funktion der Temperatur dachte man sich die

<sup>1</sup> MAECKER, H.: Ann. d. Physik (6), **18**, 441 (1956).

<sup>2</sup> MASTRUP, F., u. W. WIESE: Z. Astrophys. **44**, 259 (1958).

<sup>3</sup> LOCHTE-HOLTGREVEN, W.: Proceedings of an Internat. Symposium on High Temperature Technology, McGraw-Hill 1959, S. 272.

Mischung in einen mit einem Kolben abgeschlossenen Zylinder eingeschlossen und berechnete die Teilchenzahldichten als Funktion der für den ganzen Zylinder einheitlichen Temperatur nach folgenden Gesetzen:

$$p = (n_F + n_0 + n_i + n_e) k_0 T \quad (\text{Daltonsches Gesetz}) \quad (1)$$

$k_0 =$  Boltzmannsche Konstante,

$$n_i = n_e \quad (\text{Quasineutralität}), \quad (2)$$

$$\frac{n_i}{n_0} n_e = S(T) \quad (\text{Eggert-Sahasche Gleichung}), \quad (3)$$

$$\frac{n_0 m_0 + n_i m_i + n_e m_e}{n_F m_F} = \frac{Q_I}{Q_F} = \text{const} \quad (\text{Vorgegebenes Massenverhältnis}). \quad (4)$$

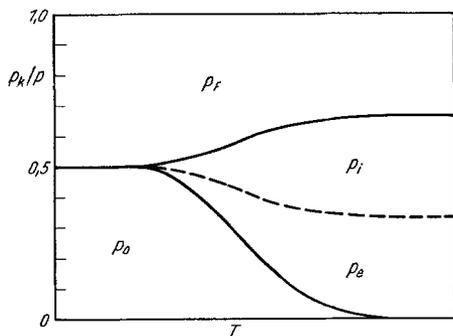


Fig. 1. Partialdrücke einer 50%-Mischung eines Füllgases mit einem ionisierendem Gas als Funktion der Temperatur, berechnet ohne Rücksicht auf Entmischungseffekte

Dies sind vier Gleichungen für die vier gesuchten Teilchenzahldichten  $n_F$ ,  $n_0$ ,  $n_i$  und  $n_e$  bei bekannten Teilchenmassen  $m_k$ . Durch Multiplikation der Teilchenzahldichten mit  $k_0 T$  gewinnt man auch die Partialdrücke  $p_k$ . Diese sind für unser Beispiel in Fig. 1 schematisch als Funktion der Temperatur im Zylinder dargestellt. Man entnimmt daraus, daß sich das anfängliche Partialdruckverhältnis 1:1 zwischen ionisierendem Gas und Füllgas durch die Teilchenzahlverdoppelung bei vollständiger Ionisation auf 2:1 verdoppelt hat. Würde man eine Probe aus der voll ionisierten Mischung entnehmen und abkühlen lassen, dann würde sich wieder das ursprüngliche Partialdruckverhältnis 1:1 einstellen, wie es das vorgegebene Massenverhältnis verlangt. — An die Stelle der Ionisation kann natürlich auch eine Dissoziation, allgemein also jede Reaktion treten; die Eggert-Sahasche Gleichung ist dann durch das Massenwirkungsgesetz zu ersetzen.

Solange man die Fig. 1 als mathematische Beschreibung der Zustände im abgeschlossenen Zylinder mit einheitlicher Temperatur auffaßt, ist die gegebene Darstellung in sich konsistent. Sobald man jedoch die Temperaturskala auf der Abszisse mit einem tatsächlich existierenden Temperaturgradienten in einem offenen System identifiziert, kann die Fig. 1 trotz der Annahme lokalen thermischen Gleichgewichts nicht mehr einen stationären Zustand beschreiben, und zwar wegen der Existenz eines Temperaturgradienten. Denn schon unterhalb des Reaktions-

Solange man die Fig. 1 als mathematische Beschreibung der Zustände im abgeschlossenen Zylinder mit einheitlicher Temperatur auffaßt, ist die gegebene Darstellung in sich konsistent. Sobald man jedoch die Temperaturskala auf der Abszisse mit einem tatsächlich existierenden Temperaturgradienten in einem offenen System identifiziert, kann die Fig. 1 trotz der Annahme lokalen thermischen Gleichgewichts nicht mehr einen stationären Zustand beschreiben, und zwar wegen der Existenz eines Temperaturgradienten. Denn schon unterhalb des Reaktions-

bereiches bewirkt der  $\text{grad } T$  Thermodiffusionsströme derart, daß meistens die schwerere Komponente zu Gebieten tieferer Temperatur, die leichtere zu solchen höherer Temperatur fließt. Stationäres Gleichgewicht wird erst dann erreicht, wenn die aufgebauten Partialdruckgradienten den Thermokräften die Waage zu halten vermögen und daher keine Diffusionsströme mehr fließen. Dieser Zustand weicht prinzipiell — wenn auch nicht sehr stark — von der aus Gl. (4) resultierenden Forderung nach Konstanz der Partialdrucke unterhalb des Reaktionsbereiches ab.

Innerhalb des Reaktionsbereiches liefert die obige Rechenmethode kräftige Partialdruckgradienten der Reaktionspartner und auch des Füllgases. Letzterer würde einen Diffusionsstrom des Füllgases nach höheren Temperaturen hin verursachen, bis der Partialdruckgradient und damit der Diffusionsstrom des Füllgases verschwunden ist. Entnimmt man nun dem Gebiet vollständiger Ionisation eine Probe und läßt sie abkühlen, dann ist in unserem Beispiel das Massenverhältnis um den Faktor 2 im Sinne einer Anreicherung des Füllgases gestiegen. Dabei haben wir die Thermodiffusion vernachlässigt und angenommen, daß das Reaktionsgas keine Kräfte auf das Füllgas ausübt.

Die weiterhin andauernden Diffusionsströme der Reaktionspartner erzeugen und vernichten sich gegenseitig durch Rekombination bzw. Trennung (Dissoziation oder Ionisation), ohne daß ein resultierender Massenstrom des Reaktionsgases übrig bleibt. Von den Einzelströmen kann aber derjenige mit der stärkeren Reibungskraft das Füllgas in seine Richtung drängen, was gegebenenfalls bei der Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen in Rechnung gestellt werden muß. Auf jeden Fall aber unterscheidet sich auch dieser Gleichgewichtszustand prinzipiell von dem, wie er durch Gl. (4) beschrieben wird.

Daraus ist zu folgern, daß zur Berechnung der Teilchenzahldichten einer Mischung reagierender Gase in einem offenen System nicht die Konstanz der Massenverhältnisse gemäß Gl. (4), sondern die Stationaritätsbedingungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse heranzuziehen sind. Eine Mischung in diesem Sinne ist ein Gas, das verschiedenartige Konstituenten enthält. Nicht als Mischung zu bezeichnen sind demnach zweiatomige Molekülgase mit gleichartigen Konstituenten (z. B.  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , usw.) und einatomige, ionisierende Gase, weil die durch Ionisation entstandenen Ladungsträgerpärchen ambipolar diffundieren. Dagegen sind Gase von zweiatomigen Molekülen mit verschiedenen Konstituenten (z. B. HD, NO usw.), ferner Mischungen aus einem nicht-reagierenden und einem reagierenden Gas (z. B. He— $\text{N}_2$ , Ne—Hg usw.) echte Mischungen im obigen Sinne.

### III. Berechnungsmethode nach der Thermodynamik irreversibler Prozesse

Zur Berechnung des stationären Zustandes in einer Mischung gehen wir aus von dem Massenerhaltungssatz, angewandt auf jede Komponente<sup>4-8</sup>:

$$\frac{\partial \varrho_i}{\partial t} = - \operatorname{div}(\varrho_i \mathbf{v}_i) + I_i' \quad (5a)$$

Dabei ist  $\mathbf{v}_i$  die mittlere Geschwindigkeit der  $i$ -ten Komponente im Laborsystem und  $I_i'$  die pro Volumen- und Zeiteinheit durch eine Reaktion erzeugte Masse der Sorte  $i$ . Besteht die  $i$ -te Komponente aus Anteilen mehrerer Konstituenten, dann ist:

$$\varrho_i = \sum_k \varrho_{i,k} \quad \text{und} \quad I_i' = \sum_k I_{i,k}'$$

mit

$$\varrho_{i,k} \stackrel{\text{Def}}{=} n_i v_{i,k} m_k \quad \text{und} \quad \frac{\varrho_{i,k}}{\varrho_i} = \frac{I_{i,k}'}{I_i'} = \frac{v_{i,k} m_k}{\sum_j v_{i,j} m_j}$$

$v_{i,k}$  = Anzahl der Teilchen des Konstituenten  $k$  im Molekül der Komponente  $i$ ,

$m_k$  = Masse des Konstituenten  $k$ ,

$n_i$  = Anzahl der Teilchen/Volumeneinheit der Komponente  $i$ .

Der Index  $k$  durchläuft dabei die einzelnen Konstituenten des Systems. Damit kann man die Gl. (5a) umschreiben:

$$\frac{\partial \varrho_{i,k}}{\partial t} = - \operatorname{div}(\varrho_{i,k} \mathbf{v}_i) + I_{i,k}' \quad (5b)$$

Die Massenerhaltung jedes Konstituenten fordert jetzt:

$$\sum_i I_{i,k}' = 0 \rightarrow \sum_i I_i' = 0 \quad (6a)$$

oder

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_i \varrho_{i,k} \right) + \operatorname{div} \left( \sum_i \varrho_{i,k} \mathbf{v}_i \right) = 0. \quad (6b)$$

Addiert man die Gln. (5a), so resultiert in bekannter Weise:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} = - \operatorname{div} \varrho \mathbf{v}. \quad (7)$$

<sup>4</sup> MEIXNER, J.: Ann. d. Physik **43**, 244 (1943).

<sup>5</sup> MEIXNER, J., u. H. G. REIK: Handbuch der Physik, Bd. III/2, S. 421. 1959.

<sup>6</sup> HIRSCHFELDER, J. O., C. F. CURTISS and R. B. BIRD: Molecular Theory of Gases and Liquids, S. 497. New York: John Wiley & Sons, Inc.; London: Chapman & Hall Ltd. 1954.

<sup>7</sup> MAECKER, H., u. TH. PETERS: Z. Physik **144**, 586 (1956).

<sup>8</sup> FINKELNBURG, W., u. H. MAECKER: Handbuch der Physik, Bd. XXII, S. 315 ff. 1956.

Im stationären Falle verschwinden natürlich die  $\partial \varrho_{i,k}/\partial t$  und damit auch  $\partial \varrho/\partial t$ . Dennoch können Ströme reagierender Komponenten fließen, die in Reaktionen entstehen und versiegen. Dabei muß der resultierende Strom jedes Konstituenten unabhängig davon, ob er allein oder in Verbindung mit anderen diffundiert, verschwinden:

$$\sum_i \varrho_{i,k} v_i = 0 \rightarrow \sum_i n_i v_{i,k} v_i = 0. \quad (8)$$

Zur Berechnung der Diffusionsströme  $\varrho_i v_i$  setzen wir der Anschaulichkeit halber anstelle der phänomenologischen Gleichungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse die ihnen gleichwertigen<sup>9</sup> Einzelkraftgleichungen in der ergänzten Schlüterschen Form an<sup>7, 8, 10</sup>:

$$\varrho_i \frac{dv_i}{dt} + \sum_j n_i n_j \varepsilon_{ij} (v_i - v_j) = \varrho_i \mathfrak{F}_i - \text{grad } p_i - \varrho_i (Q_i^* - h_i) \frac{\text{grad } T}{T} \quad (9a)$$

mit

$$\varepsilon_{ij} = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi} k_0 T \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}} Q_{ij}. \quad (9b)$$

(s. dazu z.B.<sup>7</sup>, S. 596/597 und <sup>6</sup>, S. 508)

$\mathfrak{F}_i$  = Kraft/Masseneinheit,

$p_i$  = Partialdruck,

$Q_{ij}$  = Wirkungsquerschnitt.

In einem System von  $m$  Konstituenten und  $n$  Komponenten sind von den  $n$  Gleichungen (9a) nur  $n-1$  unabhängig voneinander. Die im Anlaufvorgang fließenden Diffusionsströme bauen solange Partialdruckgradienten auf oder ab, bis die An- oder Abreicherungslieder  $\partial \varrho_i/\partial t$  in den Erhaltungsgleichungen und die Beschleunigungsglieder  $\partial v_i/\partial t$  in den Schlüterschen Gleichungen verschwunden sind und damit der stationäre Zustand erreicht ist. Für die Berechnung der  $v_i$  und  $n_i$  als Funktion der Temperatur bei gegebenem Druck im stationären Zustand stehen also die  $n-1$  Schlüterschen Gleichungen (9a), die  $m$  Stationaritätsbedingungen (8), die  $n-m$  Massenwirkungsgesetze und das Daltonsche Gesetz zur Verfügung. Mit diesem System lassen sich auch Massentrennungen unter dem Einfluß äußerer Kräfte (elektrische oder magnetische Felder, Gravitations- und Zentrifugalfelder), von Strömungs- und Druckfeldern und von reiner Thermodiffusion berechnen.

Bei konstantem Gesamtdruck könnte man das Thermodiffusionsglied mit dem Partialdruckgradienten  $\text{grad } p_i = (\partial p_i/\partial T)_p \cdot \text{grad } T$  zusammenfassen. In dieser Abhandlung wollen wir uns jedoch auf die Massentrennung durch gewöhnliche Diffusion reagierender Gase beschränken

<sup>9</sup> FRIE, W.: Z. Physik 162, 61—68 (1961).

<sup>10</sup> SCHLÜTER, A.: Z. Naturforsch. 5a, 72 (1950); 6a, 73 (1951).

und die Thermodiffusion sowie die Trägheitsglieder als höhere Ordnungen in der Geschwindigkeit vernachlässigen. In diesem Falle läßt sich aus den  $n-1$  unabhängigen Kraftgleichungen die Ortsabhängigkeit eliminieren. Man verliert dadurch eine Gleichung. Mit den  $m$  Stationaritätsbedingungen für die Massenströme hat man dann  $n-2+m$  in den Geschwindigkeiten homogene lineare Gleichungen, also  $m-2$  mehr als Geschwindigkeiten da sind. Zur Berechnung dieser  $n$  Geschwindigkeiten stehen demnach wahlweise  $m-1$  Gleichungssysteme zur Verfügung, deren Determinanten alle verschwinden müssen. Diese  $m-1$  Gleichungen treten an die Stelle der bei der bisherigen Rechenmethode geforderten Konstanz der  $m-1$  Massenverhältnisse.

#### IV. Das Drei-Komponenten-System Füllgas—Reaktionsgas

Nach der Gibbsschen Phasenregel hat das System bei zwei unabhängigen Konstituenten und einer Phase drei Freiheitsgrade. Legt man den Gesamtdruck und das Massenverhältnis für eine Temperatur  $T_0$  fest, so bleibt noch ein Freiheitsgrad. Man kann hier entweder die Temperatur oder einen Partialdruck als freie Variable wählen. Im letzteren Falle gewinnt man unter der Voraussetzung, daß die Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte temperaturunabhängig sind, eine gewöhnliche Differentialgleichung zwischen zwei Partialdrucken, die sich elementar integrieren läßt.

##### a) Die Dissoziation gleichatomiger Moleküle

Der Index  $F$  bezeichne das Füllgas, 1 das Atom und 2 das Molekül. Das System wird dann beschrieben durch:

1. Das Daltonsche Gesetz:

$$p_F + p_1 + p_2 = p \quad p = \text{Gesamtdruck} = \text{const.} \quad (10a)$$

2. Das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{p_1^2}{p_2} = K(T). \quad (10b)$$

3. Die Gleichgewichtsbedingungen für die Massenströme gemäß Gl.(8):

$$v_F = 0; \quad p_1 v_1 + 2p_2 v_2 = 0. \quad (10c)$$

4. Die Kraftgleichungen mit  $p_j = n_j k_0 T$ :

$$\left. \begin{aligned} p_F p_1 \varepsilon_{F1} (v_F - v_1) + p_F p_2 \varepsilon_{F2} (v_F - v_2) &= - (k_0 T)^2 \text{grad } p_F, \\ p_1 p_F \varepsilon_{1F} (v_1 - v_F) + p_1 p_2 \varepsilon_{12} (v_1 - v_2) &= - (k_0 T)^2 \text{grad } p_1, \\ p_2 p_F \varepsilon_{2F} (v_2 - v_F) + p_2 p_1 \varepsilon_{21} (v_2 - v_1) &= - (k_0 T)^2 \text{grad } p_2. \end{aligned} \right\} (10d)$$

Von den Gln. (10d) sind zwei unabhängig.

b) Die Ionisation

Das Füllgas habe wieder den Index  $F$ , das nicht-ionisierte Atom den Index 2 und das ambipolar diffundierende Paar Ion-Elektron den Index 1. Ist die Anzahl dieser Paare pro Volumeneinheit  $n_1$ , die der Atome  $n_2$  und die des Füllgases  $n_F$ , dann lauten die Gleichgewichtsbedingungen für die Massenströme zunächst:

$$v_F = 0; \quad n_1 v_1 + n_2 v_2 = 0. \quad (11a)$$

In den Kraftgleichungen treten die inneren elektrischen Kräfte pro Gramm ( $\mathfrak{F}_i$  und  $\mathfrak{F}_e$ ) auf:

$$\left. \begin{aligned} n_1 n_F \varepsilon_{iF} (v_1 - v_F) + n_1 n_2 \varepsilon_{i2} (v_1 - v_2) &= -\text{grad } p_i + \varrho_i \mathfrak{F}_i, \\ n_1 n_F \varepsilon_{eF} (v_1 - v_F) + n_1 n_2 \varepsilon_{e2} (v_1 - v_2) &= -\text{grad } p_e + \varrho_e \mathfrak{F}_e, \\ n_F n_1 (\varepsilon_{Fi} + \varepsilon_{Fe}) (v_F - v_1) + n_F n_2 \varepsilon_{F2} (v_F - v_2) &= -\text{grad } p_F, \\ n_2 n_F \varepsilon_{2F} (v_2 - v_F) + n_2 n_1 (\varepsilon_{2i} + \varepsilon_{2e}) (v_2 - v_1) &= -\text{grad } p_2. \end{aligned} \right\} (11b)$$

Durch Addition der beiden ersten Gleichungen kann man die inneren elektrischen Kräfte eliminieren, da sie entgegengesetzt gleich sind. Setzt man:

$$p_i = p_e = n_1 k_0 T \stackrel{\text{Def}}{=} \frac{1}{2} p_1; \quad \varepsilon_{2i} + \varepsilon_{2e} \stackrel{\text{Def}}{=} 2 \varepsilon_{12}, \quad \varepsilon_{Fi} + \varepsilon_{Fe} \stackrel{\text{Def}}{=} 2 \varepsilon_{F1}, \quad (12)$$

dann bekommt man schließlich außer

$$\frac{p_1^2}{p_2} = 4K(T) \quad (13)$$

dieselben Gleichungen wie im Falle der Dissoziation: (10a), (10c) und (10d). Deshalb kann man den Fall der Dissoziation und der Ionisation gemeinsam behandeln.

c) Lösung der Differentialgleichung

Durch Einsetzen der Gln. (10a) und (10c) in (10d) kann man die Gradienten eliminieren und erhält die Differentialgleichung:

$$p_F (\varepsilon_{F2} - 2 \varepsilon_{F1}) \frac{d p_1}{d p_F} = 2 p_F (\varepsilon_{F1} - \varepsilon_{12}) + \varepsilon_{12} (2 p - p_1) \quad (14a)$$

mit der Lösung

$$p_1 = 2 p + 2 k_1 p_F + \text{const } p_F^{+1/k_2} \quad (14b)$$

oder implizit geschrieben:

$$(2 p + 2 k_1 p_F - p_1) p_F^{-1/k_2} = \text{const} \quad (14c)$$

mit

$$k_1 = \frac{\varepsilon_{F1} - \varepsilon_{12}}{\varepsilon_{12} + \varepsilon_{F2} - 2 \varepsilon_{F1}}, \quad k_2 = \frac{2 \varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2}}{\varepsilon_{12}}, \quad (14d)$$

wenn man die Verhältnisse der Wirkungsquerschnitte als temperatur-unabhängig betrachtet.

Die Konstante  $k_2$  bestimmt die wesentlichen Züge des Verhaltens der Lösung. Es ist deshalb zweckmäßig, sich ihre anschauliche Bedeutung klarzumachen. Die resultierende Reibungskraft/Volumeneinheit, die das Reaktionsgas auf das Füllgas ausübt, ist

$$\begin{aligned} \text{bei der Dissoziation: } & \frac{1}{2} n_1 n_F (2 \varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2}) v_1, \\ \text{bei der Ionisation: } & n_1 n_F (2 \varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2}) v_1. \end{aligned}$$

Nach Division durch  $n_F$  bekommt man die Reibungskraft/Füllgasteilchen:

$$\mathfrak{R}_F \stackrel{\text{Def}}{=} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} n_1 (2 \varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2}) v_1 \quad (\text{Dissoziation}) \\ n_1 (2 \varepsilon_{F1} - \varepsilon_{F2}) v_1 \quad (\text{Ionisation}). \end{array} \right\} \quad (15 a)$$

Die Reibungskraft/Volumeneinheit, die die freien Teilchen des Reaktionsgases auf die gebundenen ausüben, ist:

$$\begin{aligned} \text{bei der Dissoziation: } & \frac{1}{2} n_1 (n_1 + 2n_2) \varepsilon_{12} v_1, \\ \text{bei der Ionisation: } & 2n_1 (n_1 + n_2) \varepsilon_{12} v_1. \end{aligned}$$

Es sei nun die Anzahl der Konstituenten des Reaktionsgases/Volumeneinheit  $n_{Re}$  eingeführt. Bei der Dissoziation ist dies die Anzahl der Atome des Reaktionsgases unabhängig von der Bindungsart, bei der Ionisation die Anzahl der Ionen und Elektronen, wieder über beide Zustände summiert. Es sei also:

$$n_{Re} \stackrel{\text{Def}}{=} \left\{ \begin{array}{l} n_1 + 2n_2 \quad (\text{Dissoziation}) \\ 2(n_1 + n_2) \quad (\text{Ionisation}). \end{array} \right\} \quad (15 b)$$

Bildet man nun durch Division durch  $n_{Re}$  auch für die Reibungskraft der Reaktionspartner untereinander eine Reibungskraft/Konstituent:

$$\mathfrak{R}_{12} \stackrel{\text{Def}}{=} \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} n_1 \varepsilon_{12} v_1 \quad (\text{Dissoziation}) \\ n_1 \varepsilon_{12} v_1 \quad (\text{Ionisation}), \end{array} \right\} \quad (15 c)$$

dann ist das Verhältnis der beiden Reibungskräfte  $\mathfrak{R}_F$  und  $\mathfrak{R}_{12}$  gerade gleich  $k_2$ :

$$\mathfrak{R}_F = k_2 \mathfrak{R}_{12}. \quad (15 d)$$

Nun bedeuten  $k_2 = 0$  ( $\mathfrak{R}_F = 0$ ) und  $k_2 = 1$  ( $\mathfrak{R}_F = \mathfrak{R}_{12}$ ) Spezialfälle, die zunächst behandelt werden sollen.

1. Aus der aus (14b) umgeschriebenen Lösung

$$(\rho_1 - 2\rho - 2k_1 \rho_F)^{k_2} = \text{const } \rho_F \quad \text{folgt für } k_2 = 0: \quad \rho_F = \text{const.} \quad (16 a)$$

Dies ist der reine Teilchenverdoppelungs-Effekt, bei dem keine resultierende Reibungskräfte auf das Füllgas ausgeübt werden.

2. Für  $k_2=1$  bekommt man:

$$\frac{\dot{p}_F}{2p - p_1} = \text{const} \rightarrow \frac{\dot{p}_F}{p_1 + 2p_2} = \text{const.} \quad (16b)$$

Dies ist aber genau die Formulierung der Konstanz des vorgegebenen Massenverhältnisses nach Gl. (4). Die Behandlung des Problems nach der bisherigen Methode führt also zu richtigen Ergebnissen, wenn die Reibungskräfte pro Teilchen  $\mathfrak{R}_F$  und  $\mathfrak{R}_{12}$  einander gleich sind. Dieser Spezialfall ist jedoch nur unter der Bedingung realisierbar, daß der Wirkungsquerschnitt  $Q_{12}$  klein ist gegen  $Q_{F1}$ .

Nun sollen über das allgemeine Verhalten der Lösung einige Aussagen gemacht werden. Bei kleinen Temperaturen  $T_0$  (klein gegen die Reaktionstemperatur) ist  $\dot{p}_F = \dot{p}_{F0}$ ,  $\dot{p}_1 = 0$ ; bei großen Temperaturen (groß gegen die Reaktionstemperatur) ist  $\dot{p}_F = \dot{p}_{F\infty}$ ,  $\dot{p}_2 = 0$ ,  $\dot{p}_1 = \dot{p} - \dot{p}_{F\infty}$ .

Für den Maximaleffekt gilt dann:

$$\left(\frac{\dot{p}_{F\infty}}{\dot{p}_{F0}}\right)^{\frac{1}{k_2}} = \frac{1 + (2k_1 + 1) \frac{\dot{p}_{F\infty}}{\dot{p}}}{2 \left(1 + k_1 \cdot \frac{\dot{p}_{F0}}{\dot{p}}\right)}. \quad (17)$$

Definiert man einen *Trennfaktor*:

$$\mu \stackrel{\text{Def}}{=} \frac{\left(\frac{\text{Dichte des Füllgases}}{\text{Dichte des Reaktionsgases}}\right)_T}{\left(\frac{\text{Dichte des Füllgases}}{\text{Dichte des Reaktionsgases}}\right)_{T_0}}, \quad (18a)$$

dann wird dessen Maximalwert:

$$\mu_\infty = 2 \frac{\dot{p}_{F\infty}}{\dot{p}_{F0}} \cdot \frac{\dot{p} - \dot{p}_{F0}}{\dot{p} - \dot{p}_{F\infty}}. \quad (18b)$$

Außerdem liest man noch ab:

$$\left. \begin{aligned} \mu_\infty \left(\frac{\dot{p}_{F0}}{\dot{p}} \rightarrow 0\right) &= 2^{1-k_2} \\ \mu_\infty \left(\frac{\dot{p}_{F0}}{\dot{p}} \rightarrow 1\right) &= 2 - k_2 \frac{\varepsilon_{12}}{\varepsilon_{F1}} = \frac{\varepsilon_{F2}}{\varepsilon_{F1}} \\ \mu_\infty \left(k_1 = -\frac{1}{2}\right) &= \frac{2 \left(1 - \frac{\dot{p}_{F0}}{\dot{p}}\right)}{\left(2 - \frac{\dot{p}_{F0}}{\dot{p}}\right)^{k_2} - \frac{\dot{p}_{F0}}{\dot{p}}}. \end{aligned} \right\} \quad (18c)$$

#### d) Diskussion der Ergebnisse

Auf Grund der Überlegungen des vorangegangenen Abschnittes kann man die folgenden Fälle des Massentrennverhaltens des Systems unterscheiden:

1.  $k_2 < 0$ ;  $\mu_\infty > 2$ .

Es überwiegt der Anteil der gebundenen Reaktionspartner zur Reibungskraft auf das Füllgas. Die Teilchenverdoppelung bei der Reaktion und die Reibungskräfte wirken gleichsinnig in Richtung auf eine Anreicherung des Füllgases bei hohen Temperaturen.

2.  $k_2 = 0$ ;  $\mu_\infty = 2$  [Gl. (16a)].

Die resultierende Reibungskraft auf das Füllgas verschwindet. Die Teilchenverdoppelung bei der Reaktion bewirkt eine Anreicherung des Füllgases bei hohen Temperaturen um den Faktor 2.

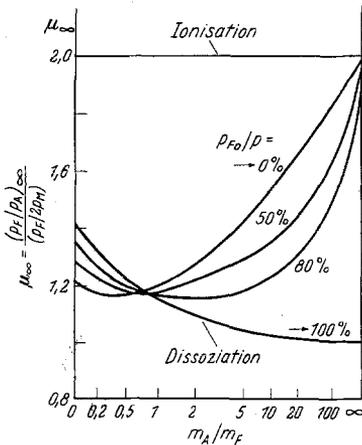


Fig. 2. Maximaler Trennfaktor  $\mu_\infty$  als Funktion des jeweils verwendeten Massenverhältnisses  $m_A/m_F$  mit anfänglichem Partialdruckverhältnis als Parameter

3.  $0 < k_2 < 1$ ;  $2 > \mu_\infty > 1$ .

Es überwiegt der Anteil der freien Reaktionspartner zur Reibungskraft auf das Füllgas. Teilchenverdoppelung und Reibungskräfte wirken entgegengesetzt. Es bleibt jedoch eine Anreicherung des Füllgases bei hohen Temperaturen übrig.

4.  $k_2 = 1$ ;  $\mu \equiv 1$  [Gl. (16b)].

Durch die Reibungskraft, die das Reaktionsgas auf das Füllgas ausübt, wird das Füllgas so weit nach tieferen Temperaturen mitgenommen, daß die Massen-anreicherung durch die Teilchenverdoppelung gerade kompensiert wird. Es bildet sich ein Partialdruckgradient des Füllgases aus, wie er sich nach der

bisherigen Rechenmethode unter Zuhilfenahme der Konstanz des Massenverhältnisses [Gl. (4)] auch ergeben würde. Es tritt kein Massentrenneffekt auf.

5.  $k_2 > 1$ ;  $\mu_\infty < 1$ .

Die Reibungskraft der freien Komponente des Reaktionsgases auf das Füllgas ist so stark, daß der Teilchenverdoppelungseffekt überkompensiert wird und eine Verarmung des Füllgases bei hohen Temperaturen resultiert. Dieser Fall ist genau wie der Fall 4 nur unter der Bedingung  $Q_{12}$  klein gegen  $Q_{F1}$  realisierbar.

Setzt man alle Wirkungsquerschnitte einander gleich und nimmt nur die Massenabhängigkeit der Reibungskonstanten mit, dann kann man für die verschiedenartigen Mischungen den Trennfaktor  $\mu_\infty$  als Funktion des Massenverhältnisses  $m_A/m_F = \text{Atommasse des Reaktionsgases}/\text{Masse des Füllgasteilchens}$  in einem Diagramm darstellen mit der Anfangs-

konzentration des Füllgases  $p_{F0}/p$  als Parameter (Fig. 2). Man erkennt folgendes:

a) Bei der Ionisation sind die Reibungskräfte von Atom und Ion-Elektron-Paar gegenüber dem Füllgas entgegengesetzt gleich, die resultierende Reibungskraft verschwindet, der Trennfaktor  $\mu_\infty$  hat den Wert 2.

b) Bei der Dissoziation überwiegt der Anteil der Atome zur Reibungskraft auf das Füllgas. Der Trennfaktor  $\mu_\infty$  ist kleiner als 2.

c) Wie eine Diskussion der Gln. (9b) und (15a) zeigt, nehmen die Reibungskräfte sowohl der Atome wie der Moleküle auf das Füllgas mit abnehmender Masse des Füllgasteilchens auf Null ab, aber die der Moleküle schneller als die der Atome. Die resultierende Reibungskraft hat daher ein Maximum, der Trennfaktor  $\mu_\infty$  ein Minimum. Bei dem extremen Massenverhältnis  $m_A/m_F \rightarrow \infty$  verschwinden die Reibungskräfte auf das Füllgas, und der Trennfaktor erreicht den Wert 2.

Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den in der Einleitung erwähnten Messungen von MASTRUP und WIESE<sup>2, 3</sup>. Bei den von CLUSIUS<sup>11</sup> benutzten sehr strömschwachen Bögen ist der Effekt gegenläufig. Dort spielt die Dissoziation offenbar noch keine Rolle, sondern nur die Thermodiffusion.

Zusammenfassend kann man sagen:

Obwohl die Reibungskräfte, die das Reaktionsgas auf das Füllgas ausübt, bestrebt sind, eine Verarmung des Füllgases bei hohen Temperaturen zu erzeugen (der Partialdruck des Füllgases ist bei hohen Temperaturen kleiner als bei tiefen), resultiert dennoch eine Massen-anreicherung bei hohen Temperaturen, weil die Massenverarmung des Reaktionsgases, bedingt durch die bei der Reaktion erfolgende Expansion unter konstantem Druck, größer ist als die des Füllgases.

## V. Massentrennung durch Dissoziation im System Wasserstoff—Deuterium

Das System HD, H, D, H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> wird durch 11 Gleichungen beschrieben: die Druckbilanz (Daltonsches Gesetz), 3 chemische Gleichgewichtsbeziehungen (Massenwirkungsgesetze), 2 Stationaritätsbedingungen für die Massenströme und 5 Kraftgleichungen — vier davon sind unabhängig. Diese zehn Gleichungen gestatten die Berechnung der fünf Partialdrucke und der fünf Diffusionsgeschwindigkeiten als Funktion der Temperatur. Das Gleichungssystem soll zuerst durch geeignete Indizierung auf eine handliche Gestalt gebracht werden. Wegen seiner Symmetrie bekommt das Molekül HD den Index Null. Die übrigen vier

<sup>11</sup> CLUSIUS, K., E. SCHUMACHER, u. A. FISCHER: Z. phys. Chem. N.F. 15, 14 (1958).

Komponenten werden doppelt indiziert. Der erste Index bezeichnet das Element (Wasserstoff = 1, Deuterium = 2), der zweite die Bindungsart (Atom = 1, Molekül = 2). In Tabelle 1 sind die indizierten Größen zusammengestellt.

Tabelle 1

HD	H	D	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
$p_0$	$p_{11}$	$p_{21}$	$p_{12}$	$p_{22}$
$v_0$	$v_{11}$	$v_{21}$	$v_{12}$	$v_{22}$

In dieser Darstellung lauten:

1. Das Daltonsche Gesetz:

$$p = p_0 + \sum_{i,j} p_{ij}. \quad (19a)$$

2. Die Massenwirkungsgesetze:

$$\frac{p_{11} p_{21}}{p_0} = K_0(T); \quad \frac{p_{11}^2}{p_{12}} = K_1(T); \quad \frac{p_{21}^2}{p_{22}} = K_2(T). \quad (19b)$$

3. Die Stationaritätsbedingungen für die Massenströme jedes Konstituenten [s. Gl. (8)]:

$$p_0 v_0 + p_{i1} v_{i1} + 2 p_{i2} v_{i2} = 0 \quad i = 1, 2. \quad (19c)$$

4. Die Kraftgleichung der Indizes  $ij$ :

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{r=1}^2 \sum_{s=1}^2 p_{ij} p_{rs} \varepsilon_{ij,rs} (v_{ij} - v_{rs}) + p_{ij} p_0 \varepsilon_{ij,0} (v_{ij} - v_0) \\ & = - (k_0 T)^2 \text{grad } p_{ij}; \quad i, j = 1, 2. \end{aligned} \right\} \quad (19d)$$

Setzt man die Kraftgleichungen zu der mit dem Index 11 ins Verhältnis, dann bekommt man mit den Gln. (19c) fünf Gleichungen, die linear, homogen in den Geschwindigkeiten sind, deren Determinante also verschwinden muß. Benutzt man das Kronecker-Symbol

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{für } i=j \\ 0 & \text{für } i \neq j \end{cases} \quad (20a)$$

und die Abkürzung

$$a_{rs,ij} \stackrel{\text{Def}}{=} - p_{rs} \varepsilon_{ij,rs} + \delta_{ir} \delta_{js} (p_0 \varepsilon_{rs,0} + \sum_{n,m} p_{nm} \varepsilon_{rs,nm}), \quad (20b)$$

dann bekommt sie nach einigen Umformungen die Gestalt:

$$\left| \begin{aligned} & \frac{d \ln p_{ij}}{dT}; \quad 2 \frac{a_{11,ij}}{p_{11}} - \frac{a_{12,ij}}{p_{12}}; \quad 2 \frac{a_{21,ij}}{p_{21}} - \frac{a_{22,ij}}{p_{22}}; \quad \varepsilon_{ij,0} + \frac{a_{11,ij}}{p_{11}} + \frac{a_{21,ij}}{p_{21}} \\ & i, j = 1, 2. \end{aligned} \right| = 0 \quad (21)$$

Die Gln. (19a), (19b) und (21) legen nun die fünf Partialdrücke fest. Außerdem interessiert das im Gegensatz zu Gl. (4) variable Verhältnis:

$$x = \frac{\text{Dichte des Deuteriums}}{\text{Df Dichte des Wasserstoffs}} = 2 \frac{p_0 + p_{21} + 2p_{22}}{p_0 + p_{11} + 2p_{12}} \quad (22)$$

Tabelle 2

rs \ ij	ij			
	11	12	21	22
0	1	1,59	1,615	2,40
11		2,212	0,944	1,331
12			1,479	2,12
21				1,707

Tabelle 3

T °K	$K_0(T)$ [kg/m sec <sup>2</sup> ]	$K_1(T)$ [kg/m sec <sup>2</sup> ]	$K_2(T)$ [kg/m sec <sup>2</sup> ]
1000	$2,11 \cdot 10^{-13}$	$5,62 \cdot 10^{-13}$	$3,23 \cdot 10^{-13}$
2000	$1,29 \cdot 10^{-1}$	$2,84 \cdot 10^{-1}$	$2,41 \cdot 10^{-1}$
3000	$1,29 \cdot 10^3$	$2,71 \cdot 10^3$	$2,53 \cdot 10^3$
4000	$1,37 \cdot 10^5$	$2,84 \cdot 10^5$	$2,75 \cdot 10^5$
5000	$2,33 \cdot 10^6$	$4,76 \cdot 10^6$	$4,84 \cdot 10^6$
6000	$1,57 \cdot 10^7$	$3,23 \cdot 10^7$	$3,22 \cdot 10^7$
7000	$6,22 \cdot 10^7$	$1,28 \cdot 10^8$	$1,28 \cdot 10^8$
8000	$1,77 \cdot 10^8$	$3,61 \cdot 10^8$	$3,62 \cdot 10^8$
9000	$3,99 \cdot 10^8$	$8,01 \cdot 10^8$	$8,25 \cdot 10^8$
10000	$7,76 \cdot 10^8$	$1,58 \cdot 10^9$	$1,60 \cdot 10^9$

$p = 1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ [kg/m sec}^2\text{]}$

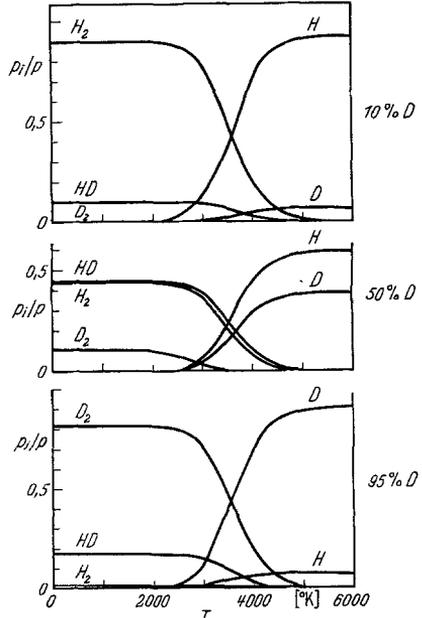


Fig. 3. Partialdrücke von H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-Gemischen als Funktion der Temperatur

Als Anfangsbedingungen für die Integration seien die Anfangskonzentrationen von Deuterium

$$\left( \frac{x}{1+x} \right)_0 = 95\%, 50\% \text{ und } 10\%$$

vorgegeben.

Zur Festlegung der Verhältnisse der Reibungskonstanten [s. Gl. (9b)] sei für die Wirkungsquerschnitte angesetzt:

$$Q_{ij} = (r_i + r_j)^2 \pi \quad \text{mit} \quad r_{\text{Mol}}^3 = 2r_{\text{Atom}}^3$$

Die sich daraus ergebenden reduzierten Reibungskonstanten

$$\varepsilon'_{ij,rs} = \frac{\varepsilon_{ij,rs}}{\varepsilon_{11,0}} \quad \text{und} \quad \varepsilon'_{ij,0} = \frac{\varepsilon_{ij,0}}{\varepsilon_{11,0}}$$

sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Tabelle 3 zeigt die Funktionen  $K_0(T)$  und  $K_i(T)$ . Die numerische Integration wurde mit einem S.u.H.-Digitalrechner 2002 durchgeführt\*. Die Fig. 3 zeigt die fünf Partial-

\* Die Ausführung der numerischen Rechnungen verdanken wir Herrn WAGNER von der TS 12 N.

drucke für die angegebenen drei Anfangskonzentrationen, die Fig. 4 den zugehörigen Trennfaktor

$$\mu_{\text{Di}} = \frac{\left( \frac{\text{Dichte des Deuteriums}}{\text{Dichte des Wasserstoffs}} \right)_T}{\left( \frac{\text{Dichte des Deuteriums}}{\text{Dichte des Wasserstoffs}} \right)_{T_0}}$$

Der Grenzwert  $\mu_{\infty}$  für die verschiedenen Anfangskonzentrationen ist in Tabelle 4 noch einmal zusammengestellt. Wie man sieht, wird das

Deuterium bei hohen Temperaturen angereichert, und zwar um so stärker, je kleiner die Anfangskonzentration ist.

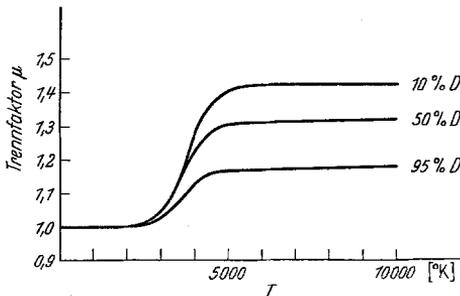


Fig. 4. Trennfaktor  $\mu$  als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Anfangskonzentrationen

Tabelle 4

$(e_{D_2}/e)_{T_0}$	$\mu_{\infty}$
10 %	1,42
50 %	1,32
95 %	1,18

## VI. Zusammenfassung

Nach einigen kritischen Betrachtungen über die bisherigen Verfahren zur Berechnung der Zusammensetzung reagierender Gase bei offenen Systemen mit einem Temperaturgradienten wird auf Grund der Thermodynamik irreversibler Prozesse ein Gleichungssystem angegeben, das alle Partialdrucke und Diffusionsgeschwindigkeiten eines solchen Systems zu berechnen gestattet. Unter vereinfachenden Annahmen wird die neue Methode auf ein Drei-Komponenten-System aus einem nicht-reagierenden Füllgas und einem reagierenden Gas (Dissoziation eines Molekül-gases aus zwei gleichen Atomen und Ionisation eines Atomgases) sowie auf das Fünf-Komponenten-System Wasserstoff-Deuterium in bezug auf die Dissoziation angewandt. Die Ergebnisse sind im wesentlichen die folgenden:

Bei der Ionisation im Drei-Komponenten-System bleibt der Partialdruck des Füllgases längs des Temperaturgradienten näherungsweise konstant, weil die Reibungskräfte, die das reagierende Gas auf das Füllgas ausüben, entgegengesetzt gleich sind, die resultierende Reibungskraft also verschwindet. Wegen der Teilchenzahlverdoppelung bei der Reaktion bedeutet dies, daß das Massenverhältnis um den Faktor 2 gegenüber dem Ausgangswert im Sinne einer Anreicherung des Füllgases bei hohen Temperaturen gestiegen ist. Damit haben Beobachtungen von Massentrennungen in Lichtbögen ihre Erklärung gefunden.

Bei der Dissoziation im Drei-Komponenten-System wird das Füllgas von den diffundierenden Atomen des Reaktionsgases nach tieferen Temperaturen hin mitgenommen. Dadurch wird der Anreicherung durch die Teilchenverdoppelung entgegengewirkt, so daß der „Trennfaktor“ kleiner als 2 wird.

Im System Wasserstoff-Deuterium wird das Deuterium bei hohen Temperaturen angereichert, und zwar um so stärker, je geringer seine Ausgangskonzentration ist.

### VII. Nachtrag: Allgemeine Formulierung mit den phänomenologischen Gleichungen

Es liege ein Gasgemisch vor mit  $n$  Komponenten und  $m$  Konstituenten. Außerdem sei eine Schwerpunktschwindigkeit  $v$  und ein Gradient des Gesamtdrucks zugelassen. Im isothermen Falle hat man zur Bestimmung von  $v$  und der  $n$  Partialdrücke die folgenden Gleichungen:

a) das Daltonschen Gesetz,

b) die Kraftgleichung

$$\varrho \frac{dv}{dt} = \sum_{k=1}^n \varrho_k \mathfrak{F}_k - \text{grad } p, \quad (23)$$

c)  $n - m$  Massenwirkungsgesetze,

d)  $m - 1$  konstante Massenverhältnisse der Konstituenten.

In nicht isothermen Systemen sind die Gleichungen d) nicht gültig. An ihre Stelle treten die  $m$  Stationaritätsbedingungen:

$$\sum_{k=1}^n v_{i,k} p_i (v_i - v) = 0 \quad k = 1, \dots, m \quad (24)$$

und die Schlüterschen Gleichungen bzw. die ihnen gleichwertigen<sup>9</sup> phänomenologischen Gleichungen der Thermodynamik irreversibler Prozesse:

$$\mathfrak{F}_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathfrak{X}_j + L_{iu} \mathfrak{X}_u \quad (25 \text{ a})$$

mit:

$$\mathfrak{X}_u \equiv -\frac{\text{grad } T}{T}; \quad \mathfrak{X}_j = \mathfrak{F}_j - \frac{dv_j}{dt} - \text{grad}_T \mu_j = \mathfrak{F}_j - \frac{dv_j}{dt} - \frac{1}{\varrho_j} \text{grad } p_j. \quad (25 \text{ b})$$

Durch Einsetzen von (25 a) in (24) bekommt man wegen  $\mathfrak{F}_i = \varrho_i (v_i - v)$  in

$$\sum_{i=1}^n v_{i,k} \frac{p_i}{\varrho_i} \left( \sum_{j=1}^n L_{ij} \mathfrak{X}_j + L_{iu} \mathfrak{X}_u \right) = 0 \quad k = 1, \dots, m \quad (26)$$

$m$  Gleichungen, von denen  $m - 1$  unabhängig sind und an die Stelle der Gleichungen d) treten. — Während also die Schlüterschen Gleichungen den Vorteil der besseren Anschaulichkeit haben, gestattet die Verwendung der phänomenologischen Ansätze eine geschlossenere Darstellung.

Fehlen äußere Kräfte und vernachlässigt man die Trägheitskräfte, dann ist der Druck konstant, und man kann wegen

$$\mathfrak{X}_j = \frac{T}{\varrho_j} \frac{dp_j}{dT} \mathfrak{X}_u \quad (27)$$

die Ortsabhängigkeit eliminieren:

$$\sum_{j=1}^n \frac{dp_j}{dT} \frac{T}{\varrho_j} \left( \sum_{i=1}^n v_{i,k} \frac{p_i}{\varrho_i} L_{ij} \right) + \sum_{i=1}^n v_{i,k} \frac{p_i}{\varrho_i} L_{iu} = 0. \quad (28)$$

Die mit  $L_{iu}$  behafteten Glieder beschreiben dabei die Thermodiffusion.