

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften
zu München

1944. Heft III

Sitzungen Oktober-Dezember

München 1947

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
In Kommission beim Biederstein Verlag München

Published 1947 under Military Government Information Control License No. US-E-178

Ähnlichkeitsbetrachtungen an Gegenstromverfahren.

Die Trennschraube.

Von Klaus Clusius in München.

Vorgetragen am 15. Dezember 1944.

Mit 2 Abbildungen.

1. Wissenschaft und Technik benutzen verschiedene Verfahren, die mit dem Gegenstromprinzip arbeiten. Diese lassen sich sämtlich nach Abb. 1 von einem gemeinsamen Standpunkt aus betrachten. Für alle ist charakteristisch,

- a) daß zwei Substrate in entgegengesetzter Richtung aneinander vorbeiströmen, und
- b) daß senkrecht zu dieser Bewegungsrichtung ein Austausch von Stoff oder Energie oder beiden gleichzeitig stattfindet.

Die Bewegung erfolgt zwangsläufig unter dem Einfluß äußerer Kräfte, wobei der Strom durch den apparativen Aufbau in erwünschter Weise gelenkt wird. Der Austausch findet meist, aber nicht immer durch Flüssigkeitsoberflächen oder feste Wände statt. Am besten versteht man an Hand von Tab. 1, wie weit die

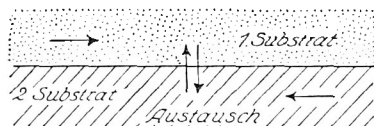


Abb. 1.

Schematisches Ersatzbild für die Vorgänge beim Gegenstromverfahren.

Grundvorgänge übereinstimmen. Hier sind sechs bekanntere Beispiele zusammengestellt und in der letzten Spalte ist noch ein siebentes neues Gegenstromverfahren angegeben, auf das weiter unten näher eingegangen werden soll. Die Zahl der Beispiele ließe sich beträchtlich vermehren. Wir verzichten darauf und erörtern lieber einige spezielle Vorgänge:

Tabelle 1. Gemeinsamkeit der Grundvorgänge

Verfahren Vorgänge	1. Liebig- kühler	2. Rektifikation	3. Linde'sche Gas- verflüssigung
I. 1. Substrat (bewegt sich im Gegenstrom zum)	Dampf	Dampf	Hochdruckgas (warm)
II. 2. Substrat	Kühlmittel (z. B. Wasser)	Kondensat	Niederdruckgas (kalt)
III. Zwischen beiden erfolgt senkrecht zu den Strömungs- richtungen Aus- tausch von	Wärme	Stoff und Wärme	Wärme
IV. Die Aus- tauschwirkung zwischen bei- den Substraten wird erzielt durch	Temperatur- gefälle durch freiwerdende Verdampfungs- arbeit	Dampfdruck- unterschied der Komponenten des Flüssig- keitsgemisches	Temperatur- gefälle (primär erzeugt durch Joule-Thom- soneffekt)
V. Vorgänge am oberen bzw. An- fangsende der Trennvorrich- tung	Zufuhr von Dampf; Abfuhr erwärmten Kühlmittels	Kondensation durch Energie- entzug	Kompression des Gases unter Ar- beitsaufwand
VI. Vorgänge am unteren bzw. Ausgangsende der Trennvor- richtung	Zufuhr kalten Kühlmittels; Abfuhr kalten Kondensates	Verdampfung durch Energie- zufuhr	Expansion des Gases ohne Ar- beitsleistung

4. Chemisches Austauschverfahren	5. Extraktion im Gegenstrom	6. Trennrohr	7. Trennschraube
Gas (z. B. NH_3)	1. Flüssigkeit	Heißes Gasgemisch	Flüssigkeit (warm)
Ionisierte Lösung des Gases (z. B. NH_4^+)	2. Flüssigkeit	Kaltes Gasgemisch	Kondensat (kalt)
Stoff	Stoff	Stoff und Wärme	Stoff und Wärme
Abweichung von der klassischen Gleichgewichtskonstanten infolge von Nullpunktsenergie	Unterschiedlicher Verteilungskoeffizient zweier Stoffe	Thermodiffusion zwischen den Komponenten	Unterschiedliche Verdampfungsgeschwindigkeit einzelner Molekeln an der Flüssigkeitsoberfläche
Chemische Absorption des Gases durch die Flüssigkeit	Überführung des Gelösten aus der 2. nach der 1. Flüssigkeit	Überströmen heiß $\rightarrow$ kalt	Kaltes Kondensat tropft ab
Chemische Freimachung des Gases aus der Lösung	Überführung des Gelösten aus der 1. nach der 2. Flüssigkeit	Überströmen kalt $\rightarrow$ heiß	Warmes Kondensat verdampft

1. Beim vielbenutzten Liebigkühler strömt der Dampf in entgegengesetzter Richtung wie das Kühlmittel. Durch die trennende Wand hindurch erfolgt senkrecht zur Strömung zwischen beiden Substraten der Austausch von Verdampfungsarbeit in Form eines Wärmestromes.

2. Bei der Rektifikation, die zur Zerlegung eines Flüssigkeitsgemisches ausgeführt wird, fließt Dampf nach oben und Kondensat nach unten. Hier findet durch die Flüssigkeitsoberfläche ein Austausch von Stoff und Energie statt.

3. Um Gase mit dem Lindeprozeß zu verflüssigen, läßt man Hochdruckgas im Gegenstrom zu entspanntem Niederdruckgas strömen, wobei durch die Rohrwandungen Wärmeenergie ausgetauscht wird.

4. Bei dem von Urey angegebenen chemischen Austauschverfahren zur Isotopentrennung strömt ein Gas seiner ionisierten Lösung entgegen; Materie wird dabei durch die Flüssigkeitsoberfläche ausgetauscht.

5. Ganz ähnlich fließen bei der Extraktion im Gegenstrom zwei nichtmischbare Flüssigkeiten aneinander vorbei und durch die Phasengrenzfläche findet der Stoffaustausch statt.

6. Beim Trennrohr schließlich strömt in vertikaler Richtung ein heißes Gasgemisch an einem kalten vorbei. Dabei fließt dauernd ein Wärmestrom vom heißen zum kalten Gas und gleichzeitig erfolgt ein Stoffaustausch durch gewöhnliche Diffusion und Thermodiffusion zwischen den Gasströmen. Eine eigentliche Wand oder Phasengrenzfläche fehlt. Sie wird offensichtlich durch die differentiale Zone einer ruhenden Gasschicht ersetzt, die sich beim laminaren Strömen zwischen dem heißen und dem kalten Gas ausbilden muß.

2. Die Vorgänge an den Enden dieser Anordnungen sind in der 5. und 6. Horizontalreihe angegeben. Es ist bemerkenswert, daß es sich hierbei um ganz verschiedenartige Prozesse handelt. Manche verlaufen einfach von selbst, wie der Stofftransport beim Trennrohr am oberen und unteren Ende oder die Expansion des Hochdruckgases beim Lindeverfahren am Ort der Kälteerzeugung. Andere sind dagegen nur auf verwickeltem und umständlichem Wege herbeizuführen. So erfordert das Lindeverfahren am „oberen“, warmen Ende Kompressoren, um das Niederdruckgas

wieder zum Hochdruckgas zu verdichten. Das chemische Austauschverfahren zur Isotopentrennung braucht am „unteren“ Ende umfangreiche Abtriebsäulen und Auskochvorrichtungen, die automatisch mit genau dosierten Flüssigkeitsmengen beschickt werden müssen, um die in der flüssigen Phase gelösten Verbindungen quantitativ in den Gaszustand zurückzuführen usw. Von der Möglichkeit der Verwirklichung solcher Vorgänge hängt es ab, ob ein Verfahren überhaupt praktisch durchführbar ist. Manche zur Isotopentrennung denkbare Anordnung scheitert an der Schwierigkeit, die notwendigen Prozesse an den Enden einwandfrei abzuwickeln. So sind zahlreiche Vorschläge zur Gas- und Isotopenscheidung mit der Ultrazentrifuge veröffentlicht worden, die an sich besonders für schwere Isotope manchen Vorteil bietet. Die technische Ausgestaltung des Gegenstromprinzips erfordert aber gerade in diesem Falle ein solches Maß von konstruktivem Geschick, daß eine befriedigende Lösung der Aufgabe noch nicht gelungen zu sein scheint.

3. Der Wert der Gegenstromverfahren beruht durchweg auf der selbsttätigen Verstärkung eines an sich meist geringfügigen Effektes. So gelingt die Kondensation und Abkühlung eines Stoffes im Liebigkühler mit einer begrenzten Kühlmittelmenge, die sich dafür bis nahe auf die Dampftemperatur erwärmt. Die Rektifikation trennt zwei Stoffe, die beim einfachen Verdampfungsschritt ihr Mischungsverhältnis nur wenig ändern. Der Lindeprozeß vervielfacht die kleine Abkühlung, die mit dem Joule-Thomsonseffekt verknüpft ist, so sehr, daß schließlich ein Teil des Gases verflüssigt wird. Beim Austauschverfahren kann der winzige Unterschied im chemischen Verhalten zweier isotoper Verbindungen zu einer weitgehenden Trennung dieser Isotope gesteigert werden. Die Extraktion im Gegenstrom ermöglicht die quantitative Entfernung eines Stoffes aus einem Lösungsmittel und das Trennrohr verstärkt den feinen und zunächst kaum nachweisbaren Unterschied in der Thermodiffusion isotoper Moleküle so weit, daß sie rein abgeschieden werden.

Es erscheint als ein nützlicher und lehrreicher Versuch, nach den besprochenen Prinzipien mit einem an sich bekannten, aber kleinen Effekt ein neues Gegenstromverfahren aufzubauen. Dieser Aufgabe wenden wir uns jetzt zu.

4. Zu den bisher noch nicht genügend gewürdigten Erscheinungen, die als Grundlage eines wirksamen Trennverfahrens für Isotope geeignet sind, gehört die Verdampfungsgeschwindigkeit. Die kinetische Theorie lehrt, daß wegen der Gleichverteilung der Energie unter denselben Umständen leichte Molekeln eine größere Wahrscheinlichkeit haben, aus einer Flüssigkeitsoberfläche in den Gasraum zu entweichen, als schwere. Dieser Effekt hat nichts mit einem etwaigen Dampfdruckunterschied zwischen den leichteren und schwereren Molekeln zu tun. Er tritt auch auf, wenn beide Molekelarten denselben Dampfdruck zeigen. Freilich kann sich dieser Vorgang, der bisweilen als ideale Destillation bezeichnet wird, nur dann voll auswirken, wenn

- a) die Verdampfung so langsam stattfindet, daß durch Diffusion innerhalb der Flüssigkeit die Oberfläche nicht merklich an leichten Molekeln verarmt;
- b) eine Rückkehr der verdampften Molekeln aus dem Gasraum in die Oberfläche unterbleibt.

Um beiden Bedingungen zu genügen, muß der Gasdruck möglichst niedrig sein. Denn dann erfolgt die Verdampfung langsam und im Dampfraum fehlen Stöße mit anderen Molekeln. Das ist notwendig, damit die verdampften Molekeln nicht wieder zur Oberfläche reflektiert werden. Weiter muß man den Dampf dauernd wirksam beseitigen, was am besten durch Kondensation geschieht. In der Praxis hat man also im Hochvakuum der geheizten Flüssigkeit, die einen niedrigen Dampfdruck besitzen muß, eine gekühlte Oberfläche in einem kleineren Abstand, als der mittleren freien Weglänge entspricht, gegenüberzustellen.

Für zwei Molekelsorten M_1 und M_2 verhalten sich die zugehörigen Verdampfungsgeschwindigkeiten

$$v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1}$$

so daß bei einer unbegrenzten Flüssigkeitsmenge unter idealen Arbeitsbedingungen die leichtere Komponente im Kondensat eben um den Faktor $\sqrt{M_2/M_1}$ angereichert wird. Dieser Faktor liegt in fast allen Fällen nahe bei 1. Z. B. beträgt er für die im Phosphortribromid zu je rund 12.5% enthaltenen Molekelsorten $P^{81}\text{Br}_3$ und $P^{79}\text{Br}_3$ gerade $\sqrt{274/268} = \sqrt{1 + 6/268} = 1.011$.

Um diesen Betrag sollte also im Kondensat die leichtere Molekel gegen die schwerere angereichert sein. Praktisch wird man dieses Ideal nur angenähert verwirklichen können, so daß die beobachtete Anreicherung noch geringer ausfällt.

Historisch sind übrigens die ersten Verschiebungen des natürlichen Mischungsverhältnisses bei Isotopen mit dem geschilderten Effekt erzielt worden. Der Trennfaktor war aber so klein, daß erst eine mehrmalige Wiederholung des Verfahrens deutliche und beweisende Wirkungen brachte. So erhielten Brönstedt und v. Hevesy beim Quecksilber zwei Fraktionen, von denen

die leichtere die Dichte 0.99974

die schwerere die Dichte 1.00023

hatte, wenn die des Ausgangsmaterials gleich 1 gesetzt wurde.¹⁾ Quecksilber besteht aus mehr als 2, nämlich 7 Isotopen; aber es ist klar, daß auch in diesem Falle das Verfahren anwendbar

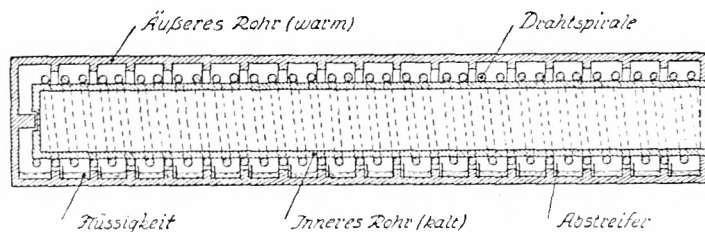


Abb. 2. Trennschraube zur Zerlegung von Gemischen, deren Komponenten verschiedene Verdampfungsgeschwindigkeit haben.

bleiben muß. Weiter hat v. Hevesy an den Kaliumisotopen solche Trennversuche mit positivem Erfolg ausgeführt.²⁾

5. Durch das Gegenstromprinzip sollte nun der an sich kleine Trennfaktor sich erhöhen, ja im Prinzip beliebig verstärken lassen. Auf Abb. 2 ist ein Weg angegeben, wie dieser Gedanke durchgeführt werden kann. Zwei Rohre sind konzentrisch ineinandergesteckt und horizontal gelagert. Der ringförmige Zwischenraum ist auf Hochvakuum entleert. Das äußere Rohr ist

¹⁾ Brönstedt u. v. Hevesy, Z. f. phys. Chem. **99** (1921) 189; s. a. 4. Bericht der Deutschen Atomgewichtskommission S. XIII. 1924.

²⁾ v. Hevesy u. Lögstrup, Z. f. anorg. u. allg. Chemie **171** (1928) 1; s. a. 9. Bericht der Deutschen Atomgewichtskommission S. 8. 1929.

auf der Innenseite mit zahlreichen an der Wand angelöteten Drahttringen versehen. Den Raum zwischen zwei solchen Ringen wollen wir eine Kammer nennen. Das innere Rohr besitzt dagegen auf der Außenseite eine Spiralnute, oder es ist mit einem spiralförmig aufgelöteten oder aufgeschweißten Draht bewickelt. Das Innenrohr trägt ferner in jeder Kammer einen Stift, der fast bis an den Spiraldraht reicht. Das flüssige Substanzgemisch, das getrennt werden soll, befindet sich im äußeren Rohr in solcher Menge, daß es eben nicht aus einer Kammer in die andere überfließt.

Wird nun das Innenrohr gekühlt, das Außenrohr beheizt und rotiert die Vorrichtung mit richtiger Geschwindigkeit langsam um die Achse, so finden folgende Vorgänge statt. Am Innenrohr bildet sich Kondensat, wobei die leichtere Molekelsorte durch ihre größere Verdampfungsgeschwindigkeit angereichert wird. Sobald genügend Flüssigkeit niedergeschlagen ist, rinnt diese an der Spirale zu Tropfen zusammen, die an ihr hängen bleiben und durch die drehende Bewegung nach rechts wandern. Ist der Tropfen genügend gewachsen, so wird er durch einen der Abstreiferstifte erfaßt und einer Kammer wieder zugeführt. Man erkennt sofort, daß die aus einer beliebig herausgegriffenen Kammer verdampften Molekeln nach der Kondensation stets in eine weiter rechts gelegene Kammer gelangen. Es findet also ein Transport der leichteren Molekeln von links nach rechts statt. Umgekehrt fließen die nach rechts gelegenen Kammern nach links über, wenn sie gefüllt sind. Der schwerer verdampfende Anteil wird dadurch ständig nach links, also entgegengesetzt wie der leichter verdampfende, bewegt. Die Arbeit der Vorrichtung, die man als eine Trennschraube bezeichnen kann, zerlegt somit den Inhalt in eine schwere und eine leichte Fraktion. Die endlich sich einstellende Konzentrationsverschiebung ist um so größer, je öfter der Einzelschritt vervielfacht wird, d. h. je länger das Rohr ist. Die drehende Bewegung besorgt nicht nur den Transport des Kondensates in der geschilderten Weise, sie unterstützt auch die Erneuerung der Flüssigkeitsoberfläche in den Kammern.

Natürlich müssen Rohrabstand, Kammerbreite, Drehzahl usw. passend aufeinander abgestimmt sein. Dazu hat man die ein-

schlägigen Eigenschaften der Flüssigkeit, wie Zähigkeit, Selbstdiffusion, Oberflächenspannung, Dichte usw. richtig zu berücksichtigen. Wir übergehen hier die entsprechenden Überlegungen ebenso wie die Erörterung verschiedener möglicher Varianten, technischer Einzelheiten und Ergänzungen des Verfahrens. Diese bieten sich von selbst, sobald der Grundgedanke erfaßt ist.¹⁾ Die charakteristischen einzelnen Schritte sind auf der Tab. 1 in der letzten Spalte zusammengestellt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Umkehrvorgänge an den Enden durch die Verdampfung bzw. das zwangsläufige Abtropfen sehr einfach und sicher gestaltet sind. Verluste an Substanz sind ausgeschlossen und die an der Zerlegung teilnehmende Stoffmenge kann auf einen dünnen Oberflächenfilm beschränkt werden, was sich günstig auf die Einstellungsgeschwindigkeit auswirkt.

6. Wir gehen zu der Frage über, welche Systeme die Trennschraube zerlegen kann. Offenbar muß das Kondensat bei der niedrigsten Arbeitstemperatur noch flüssig sein. Da zugleich ein kleiner Dampfdruck erforderlich ist, kommen nur Flüssigkeiten mit kleinem Tripelpunktsdruck bzw. weit auseinanderliegendem Schmelz- und Siedepunkt in Frage. Eine Auswahl solcher Elemente und Verbindungen ist in Tab. 2 zusammengestellt, die wir jetzt näher betrachten wollen.

Man erkennt, daß nur eine beschränkte Zahl von Elementen und Verbindungen überhaupt geeignet ist. Allerdings sind die Elemente unberücksichtigt geblieben, deren Isotope auf anderem Wege bequemer getrennt werden können; dazu gehören unter anderem die Isotope von Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff. Geringere Bedeutung haben weiter solche Verbindungen, die mehr als ein isotopes Element enthalten, wie z. B. CrO_2Cl_2 . Indessen bleibt bei manchen Elementen, wie eben beim Chrom, keine andere Wahl, da sie die einzig brauchbaren Verbindungen zu sein scheinen.

Von besonderer Bedeutung dürfte die Möglichkeit sein, manche Metalle verarbeiten zu können, z. B. Quecksilber, Kalium, Rubi-

¹⁾ So kann man unter anderem daran denken, auf die Rotationsbewegung zu verzichten und den Transport des Kondensates durch schräggestellte Auffangflächen zu erreichen u. dgl. mehr.

Tabelle 2. Zur Isotopentrennung mit der Trennschraube.

Isotope Elemente	Benutzte Verbindung	Schmelzpunkt °Cel	Dampfdruck am Schmelzpunkt mm Hg	Siedepunkt °Cel
K	Als Elemente	63.5	$2 \cdot 10^{-8}$	776
Rb		39	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$	713
Pb		327.4	$1 \cdot 4 \cdot 10^{-9}$	1750
Hg		-38.8	$1 \cdot 7 \cdot 10^{-6}$	357
Cd		321	$1 \cdot 0 \cdot 10^{-1}$	765
Zn		419.4	$1 \cdot 4 \cdot 10^{-1}$	906
In?		156.4	$< 10^{-6}$	2000
Li		179	$\sim 10^{-10}$	1372
S?		118	$3 \cdot 0 \cdot 10^{-2}$	444.6
Tl		302.5	$1 \cdot 8 \cdot 10^{-3}$	1457
Se?		220	$5 \cdot 5 \cdot 10^{-3}$	685
Br	PBr ₃	-40	$2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$	172
	AsBr ₃	30.8	$> 10^{-2}$	221
Cr u. Cl	CrO ₂ Cl ₂	-96.5	$1 \cdot 0 \cdot 10^{-3}$	117
Ge u. Cl	GeCl ₃ H	-71	$10^{-1} - 10^{-2}$	75.2
S u. Cl	SOCl ₂	-104.5	$\sim 10^{-2}$	75.7
	SCl ₂	-80	$10^{-2} - 10^{-3}$	159
	SO ₂ .OH.Cl	-80	$10^{-2} - 10^{-3}$	151
S u. Br	SOBr ₂	-50	$\sim 10^{-2}$	138

dium und andere. Hier zeigt sich deutlich, daß der neue Vorschlag eine Lücke ausfüllen kann, die bei allen bisherigen Trennverfahren sehr fühlbar ist. Indessen schränken die speziellen Eigenschaften mancher Elemente auch wieder die Anwendbarkeit ein. So wird man Zinn oder Gallium kaum als Metalle verarbeiten können, da die Temperaturen, bei denen sie einen merklichen Dampfdruck erreichen, abnorm hoch, etwa bei 1000° C liegen. Wahrscheinlich hängt dieses Verhalten mit der Mehratomigkeit ihrer Dämpfe zusammen. Wenn dadurch das geschilderte Trennverfahren zwar nicht prinzipiell in Frage gestellt ist, so wird es doch wegen des verkleinerten Trennfaktors erschwert, ein Umstand, der vermutlich auch bei manchen Metalloiden wie Schwefel und Selen zu beachten bleibt. An sich ist also die Voraussetzung eines niedrigen Schmelz- und hohen Siedepunkts notwendig, aber für die praktische Verwertung noch nicht

hinreichend. Immerhin bleiben einige Elemente, meist Metalle, die mit der Trennschraube zu verarbeiten sein sollten.

Das Verfahren ist nicht auf die Isotopentrennung beschränkt. Es muß bei allen Stoffen vorteilhaft sein, die sonst durch Molekulardestillation gereinigt oder geschieden werden. Seine volle Stärke dürfte es gerade erst bei dieser Aufgabe zeigen, die zur Trennung öligter Gemische u. dgl. von großer und dauernd zunehmender Bedeutung ist.

Wenn oben betont wurde, daß ein Dampfdruckunterschied für die Anwendung der Trennschraube nicht notwendig ist, so müssen noch einige Worte über den Fall gesagt werden, daß doch das leichte und schwere Isotop gleichzeitig einen unterschiedlichen Dampfdruck besitzen. Es ist von vornherein klar, daß die beschriebene Anordnung wirksamer wird, wenn die leichtere (schwerere) Molekülsorte den größeren (kleineren) Dampfdruck hat. Das ist glücklicherweise nach der Theorie im Gebiet kleiner Dampfdrucke der Fall, eine Voraussage, die durch die praktische Erfahrung immer bestätigt wurde. Die Trennung wird dann entsprechend verbessert. Sie bleibt sogar bestehen, wenn bei einem vorhandenen Dampfdruckunterschied zweier Isotope der Arbeitsdruck so hoch liegt, daß der Effekt der Verdampfungsgeschwindigkeit unwirksam wird. Die Anordnung arbeitet dann wie eine gewöhnliche Rektifikationskolonne, von der sie sich nur in der Art der Aufstellung unterscheidet.

7. Es ist der Wunsch des Verfassers, diese Ausführungen eines Tages durch Versuche ergänzen zu können. Nur der Umstand, daß die Zerstörung seiner alten Arbeitsstätte dieses Vorhaben vereitelt hat, rechtfertigt in seinen Augen die Veröffentlichung in der gegenwärtigen, notwendig unvollkommenen Form.