

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM  
KARLSRUHE**

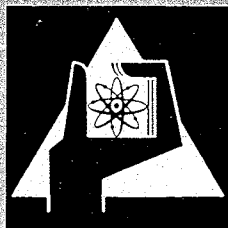
Oktober 1967

KFK 694

Institut für Kernverfahrenstechnik

Messungen des Thermodiffusionsfaktors und Bestimmung des molekularen  
Wechselwirkungspotentials von gasförmigem Uranhexafluorid

P. Kirch, R. Schütte



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE



## Messungen des Thermodiffusionsfaktors und Bestimmung des molekularen Wechselwirkungspotentials von gasförmigem Uranhexafluorid

P. KIRCH und R. SCHÜTTE

## Messungen des Thermodiffusionsfaktors und Bestimmung des molekularen Wechselwirkungspotentials von gasförmigem Uranhexafluorid

P. KIRCH und R. SCHÜTTE

Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule und des Kernforschungszentrums  
Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 22 a, 1532–1537 [1967]; eingegangen am 3. Juni 1967)

Messungen der Thermodiffusion von gasförmigem Uranhexafluorid in einem Thermodiffusionsrohr aus konzentrischen Nickelrohren zeigen, daß der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  zwischen 328 °K und 452 °K negativ ist und bei 384 °K einen Extremwert von  $-2,9 \cdot 10^{-5}$  erreicht. Unterhalb 328 °K und oberhalb 452 °K besitzt  $\alpha$  positives Vorzeichen. Die gemessene Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors von  $\text{UF}_6$  kann unter Annahme eines Wechselwirkungsgesetzes vom Typ des modifizierten BUCKINGHAM-Potentials quantitativ beschrieben werden, wenn für die Potentialparameter die Werte  $s=14,75$  und  $\varepsilon^*/k=582$  °K verwendet werden. Unter Verwendung eines experimentellen Zähigkeitswertes wurde der dritte Potentialparameter  $r_m=5,44$  Å bestimmt. Mit dem so festgelegten molekularen Wechselwirkungspotential können die Absolutwerte und die Temperaturabhängigkeiten sämtlicher Transportkoeffizienten, sowie des zweiten Virialkoeffizienten in Übereinstimmung mit allen neueren Meßwerten theoretisch beschrieben werden.

Uranhexafluorid ( $\text{UF}_6$ ) ist das Arbeitsgas bei der Uranisotopen-Trennung und ein Zwischenprodukt bei vielen Herstellungs- und Aufbereitungsverfahren für Kernbrennstoffelemente. Vor allem im Zusammenhang mit der Verwendung des Uranhexafluorids in Isotopentrennanlagen ist eine möglichst genaue Kenntnis seiner gaskinetischen Eigenschaften erwünscht. Es ist daher nicht verwunderlich, daß viele Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Zähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit und der Selbstdiffusion von gasförmigem Uranhexafluorid vorliegen, die auch gewisse Aufschlüsse über das molekulare Wechselwirkungspotential geliefert haben<sup>1</sup>. Dagegen sind bisher keine erfolgreichen Untersuchungen über die Thermodiffusion in gasförmigem Uranhexafluorid bekannt geworden, obwohl diese Transportgröße besonders stark vom Wechselwirkungspotential abhängt und ihre Kenntnis daher einen besonders guten Einblick in die molekularen Kraftverhältnisse verspricht<sup>2</sup>. Versuche von NIER<sup>3</sup> und von GROTH<sup>4</sup> in einem Trennrohr nach CLUSIUS und DICKEL<sup>5</sup> eine nachweisbare Isotopenverschiebung in gasförmigem Uranhexafluorid durch

Thermodiffusion zu erhalten, blieben erfolglos. Es scheint, daß auf Grund dieser Ergebnisse eine weitere Suche nach der Thermodiffusion in gasförmigem Uranhexafluorid bisher unterblieben ist.

Ein Thermodiffusionseffekt in flüssigem Uranhexafluorid ist seit langem bekannt. Er wurde während des 2. Weltkrieges in den USA zeitweise zur Voranreicherung von Uran 235 benutzt<sup>6</sup>.

Die Entwicklung von Massenspektrometern hoher Meßgenauigkeit für Uranhexafluorid ließ es aussichtsreich erscheinen, erneut nach einer Thermodiffusion im gasförmigen  $\text{UF}_6$  zu suchen. Unmittelbarer Anlaß war die Tatsache, daß bei dem in unserem Institut entwickelten Trenndüsenverfahren neben der Druckdiffusion auch die Thermodiffusion an dem Entmischungsvorgang beteiligt sein kann<sup>7</sup>.

In der vorliegenden Arbeit konnte unter Verwendung eines Trennrohres ein Thermodiffusionseffekt in gasförmigem  $\text{UF}_6$  nachgewiesen werden. Der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  durchläuft im untersuchten Temperaturbereich (mittlere Gastemperaturen zwischen 309 °K und 463 °K) einen Extremwert im Bereich negativer  $\alpha$ -Werte. Außerdem konnten beide

<sup>1</sup> Siehe z. B. R. DE WITT: Uraniumhexafluoride, A Survey of the Physico-Chemical Properties, Goodyear Atomic Corporation, Portsmouth, Ohio, USA, USAEC-Report GAT 280 (1960).

<sup>2</sup> Eine zusammenfassende Darstellung theoretischer und experimenteller Untersuchungen über die Transporteigenschaften in Gasen, einschließlich der Thermodiffusion findet man z. B. bei L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, Handbuch der Physik, Bd. XII, S. 433, Springer-Verlag, Heidelberg 1958.

<sup>3</sup> A. O. NIER, Univ. Minneapolis Rep. A-41 (1941, Declass. 1947).

<sup>4</sup> W. GROTH, Z. Elektrochem. 54, 5 [1950].

<sup>5</sup> K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Z. Phys. Chem. B 44, 397 [1939].

<sup>6</sup> P. H. ABELSON u. J. J. HOOVER, Proc. Intern. Symp. on Isotope Separation, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1958, S. 483.

<sup>7</sup> E. W. BECKER, W. BEYRICH, K. BIER, H. BURGHOFF u. F. ZIGAN, Z. Naturforschg. 12 a, 609 [1957].

Nulldurchgänge beobachtet werden. Daher lassen sich aus den experimentellen Ergebnissen verhältnismäßig genaue Aussagen über das Wechselwirkungspotential der  $\text{UF}_6$ -Molekeln gewinnen<sup>8</sup>.

### 1. Die Apparatur

Das in Abb. 1 schematisch dargestellte Trennrohr besteht aus zwei konzentrischen Nickelrohren 2 und 3, die durch vernickelte V2A-Flansche am Kopf- und Fußende abgeschlossen sind. Die wirksame Trennrohrlänge beträgt  $Z = 293,2$  cm. Die Durchmesser der Nickelrohre sind  $2 R_i = (19,84 \pm 0,02)$  mm bzw.  $2 R_a = (28,1 \pm 0,1)$  mm. Das innere Nickelrohr 2 wird durch 10 sternförmige Distanzstücke aus Nickel zentriert, die in Abständen von 30 cm angebracht sind. Das äußere Nickelrohr 3 wurde vor dem Verlöten mit dem Abschlußflanschen um 1 mm thermisch gedehnt. Dadurch steht es nach dem Erkalten gegenüber dem Wassermantel 4 unter ständiger Zugbelastung, durch die das Rohr gerichtet wird. In der Rohrmitte wird das äußere Nickelrohr 3 mit 3 in 10 mm Abstand angebrachten Distanzstücken 9 gegen den Mantel 4 zentriert. Das Trennrohr wird auf einer U-Schiene an beiden Enden fest montiert und in der Rohrmitte mit Hilfe einer Lünette abgestützt und unter optischer Kontrolle ausgerichtet. Die senkrechte Aufstellung im Labor erfolgt durch Auslotung an einer zur Rohrachse parallelen Außenmarkierung. Das innere Nickelrohr 2 wird durch einen von unten aufsteigenden Ölstrom geheizt. Dieser kann durch das ebenfalls zentrierte Kupferrohr 1 abfließen. Als Wärmewiderstand zwischen dem heißen Nickelrohr 2 und dem kalten Trennrohrfuß wird ein 30 mm langes und 0,5 mm starkes vernickeltes Neusilberrohr 5 verwendet.

In den Trennrohrzuleitungen wird unmittelbar hinter den Probeentnahmeventilen 11 durch die Ventile 12 jeweils ein Schleusenvolumen 10 von ca.  $15 \text{ cm}^3$  abgesperrt, aus dem die  $\text{UF}_6$ -Proben über Abzweigventile 13 in die Probenpipetten 14 mit flüssigem Stickstoff übergefroren werden können. Die Schleusen befinden sich auf Raumtemperatur. Die in einer Schleuse enthaltene Gasmenge entspricht etwa 2% des Rohrinhaltes, wenn die mittlere Gastemperatur im Trennrohr  $110^\circ \text{C}$  beträgt. Der Druck im Trennrohr wird mit Hilfe eines Kondensator-Druckmeßgerätes 6 bestimmt<sup>9</sup>, das am Fuße des Trennrohres über das Ventil 15 angeschlossen ist. Die Empfindlichkeit dieses Gerätes beträgt im empfindlichsten Bereich  $1,2 \cdot 10^{-2}$  Torr/Skt. Die obere Grenze des Meßbereiches liegt bei einer Druckdifferenz von 4 Torr. Zur Eichung und Messung größerer Druckdifferenzen wird der Kondensator als Nullanzeigegerät betrieben, wobei die durch den  $\text{UF}_6$ -Druck aus ihrer Ruhelage entfernte  $80 \mu$  starke Silbermembrane durch

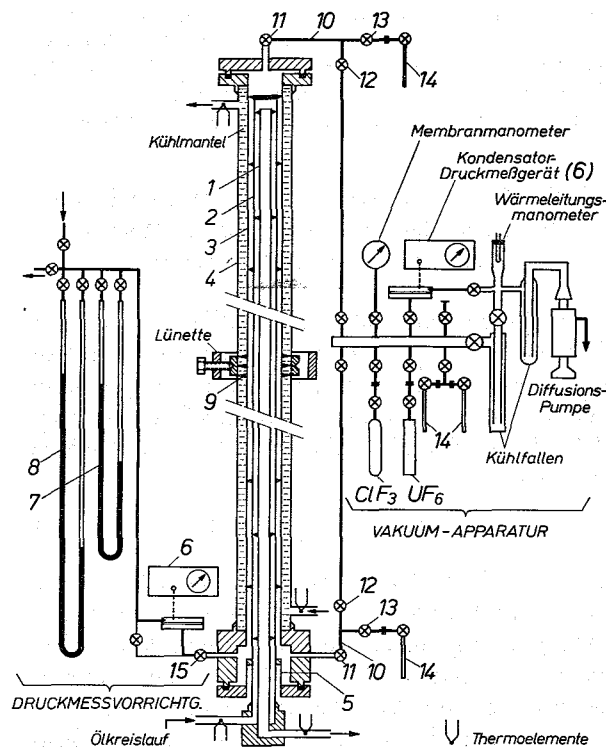


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung.

einen äquivalenten Inertgasdruck auf der Vergleichsdruckseite in die Nulllage zurückgeführt wird. Der Vergleichsdruck kann mit dem Quecksilber-Manometer 7 oder dem Öl-Manometer 8 gemessen werden.

Das innere Nickelrohr wird durch den Ölkreislauf eines Colora-Hochtemperaturthermostaten HT 17 beheizt. Das Außenrohr 3 wird durch einen Wasserkreislauf gekühlt, dessen Temperatur mit einem Haake-Ultra-Thermostaten geregelt wird. Als Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  der kalten bzw. der heißen Trennrohrwand werden die Mittelwerte aus den mit Thermoelementen gemessenen, nur um maximal 2 Grad verschiedenen Ein- und Austrittstemperaturen der Thermostatenflüssigkeiten angegeben.

Vor dem Zusammenbau wurden alle mit dem Versuchsgas in Berührung kommenden Teile sorgfältig gereinigt und entfettet. Das fertigmontierte Trennrohr wurde etwa 140 Stunden unter Hochvakuum ausgeheizt und anschließend etwa 75 Stunden mit  $\text{ClF}_3$  unter einem Druck von 100–200 Torr behandelt. Dadurch werden letzte Spuren von Feuchtigkeit und von organischen Rückständen beseitigt und die Oberfläche der Apparatur in gewissem Maße gegen  $\text{UF}_6$  passiviert. Bei anschließenden Dichtigkeitsprüfungen war mit dem

<sup>8</sup> Vgl. P. KIRCH u. R. SCHÜTTE, J. Chem. Phys. 42, 3729 [1965].

<sup>9</sup> Es wird eine korrosionsfeste Ausführung des von E. W. BECKER und O. STEHL (Z. Angew. Phys. 4, 20 [1952]) beschriebenen elektrostatischen Membranmanometers benutzt.

Kondensator-Druckmeßgerät bei abgesperrten Ventilen 11 auch nach 20 Stunden noch kein Druckanstieg festzustellen. Mit der angegebenen Empfindlichkeit des Kondensator-Druckmeßgerätes ergibt sich daraus eine obere Grenze der Undichtigkeit von  $10^{-7}$  Torr l/sec.

## 2. Die Isotopieverschiebung im Trennrohr als Funktion des Gasdrucks und der Wandtemperaturen im Trennrohr

Zur Bestimmung des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  als Funktion der Temperatur wurden 14 Meßreihen mit verschiedener Kombination der Temperaturen von Innen- und Außenrohr durchgeführt. Bei jeder Meßreihe wurde die Abhängigkeit des stationären Trenneffektes

$$\varepsilon_A = \frac{n_o(1-n_u)}{(1-n_o)n_u} - 1 \quad (1)$$

( $n_o$ ,  $n_u = \text{U}^{235}\text{F}_6$ -Molenbruch am oberen bzw. unteren Trennrohrende) vom Gasdruck  $p$  bestimmt. Abbildung 2 zeigt einige der Meßreihen als Beispiel. Die Trenneffekte wurden mit einem Spezial-Massenspektrometer gemessen, der hierbei auftretende Fehler liegt unter  $\pm 5\%$  der Meßwerte<sup>10</sup>. Die zur Einstellung der Endanreicherung benötigten Versuchsdauern wurden mit der von DEBYE angegebenen Näherungsformel<sup>11</sup> für die Einstellfunktion eines abgeschlossenen Trennrohres abgeschätzt, nachdem in Vorversuchen die Übereinstimmung mit dem Zeitverhalten des Trennrohres überprüft worden war.

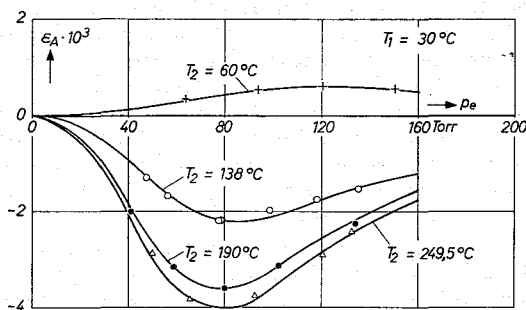


Abb. 2. Einige repräsentative Meßreihen des stationären Trenneffektes  $\varepsilon_A$  in Abhängigkeit vom Gasdruck  $p_0$  für verschiedene Temperaturen  $T_2$  der heißen Trennrohrwand. In den gezeigten Beispielen betrug die Temperatur der kalten Trennrohrwand  $T_1 = 30$  °C.

Bei allen Anreicherungsversuchen zeigte sich im Lauf der Versuchsdauer (bis zu 50 Stunden) eine schwache Abnahme des  $\text{UF}_6$ -Druckes, deren Ursache in der Reaktion des  $\text{UF}_6$  mit den auf hoher Temperatur befindlichen Trennrohrteilen lag. Die relative Druckabnahme betrug jedoch auch im ungünstigsten Fall weniger als 5% des für die Auswertung benutzten Druckes  $p_0$  bei Versuchsende.

Die ausgezogenen Kurven in Abb. 2 geben den aus der Trennrohrtheorie folgenden Zusammenhang zwischen dem stationären Anreicherungsfaktor  $A = \varepsilon_A + 1$  und dem Gasdruck  $p$  im Trennrohr wieder<sup>12</sup>:

$$\ln A = \ln A_{\max} \cdot \frac{2}{(p/p_0)^2 + (p_0/p)^2} \quad (2)$$

Hierin bedeutet  $p_0$  den sogenannten Optimaldruck, bei dem der maximale Anreicherungsfaktor  $A_{\max}$  im Trennrohr erzielt wird. Die beiden Konstanten  $p_0$  und  $A_{\max}$  wurden für jede Meßreihe durch Anpassen der Funktion (2) an die Meßergebnisse gewonnen. Sie sind zusammen mit den verwendeten Wandtemperaturen  $T_1$  und  $T_2$ , der Temperaturdifferenz  $\Delta T$  und der mittleren Temperatur  $\bar{T}$  in Tab. 1 aufgeführt. Für die weitere Auswertung der Messungen wurden die für eine ebene Thermodiffusionsanordnung gültigen Formeln verwendet, da bei dem Radienverhältnis  $R_a/R_i = 1,42$  die für die Zylindergeometrie notwendigen Korrekturen praktisch vernachlässigbar sind<sup>13</sup>. Zur Kontrolle ausgeführte Absolutberechnungen der Optimaldrucke  $p_{0, \text{theor}}$  lieferten, wie Tab. 1 zeigt, eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten  $p_{0, \text{exp}}$ <sup>14</sup>. Nach der Trennrohrtheorie<sup>12</sup> ergibt sich der gesuchte Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  ohne Benutzung sonstiger gaskinetischer Daten des Versuchsgases aus dem gemessenen Wert  $\varepsilon_{A, \max}$  und aus den Versuchsbedingungen mit Hilfe der Beziehung

$$\alpha = 2,378 \cdot \varepsilon_{A, \max} \cdot \frac{\bar{T}}{\Delta T} \cdot \frac{\text{Wandabstand } (R_a - R_i)}{\text{Trennrohrlänge } Z} \quad (3)$$

Für  $\bar{T}$  wurde dabei der arithmetische Mittelwert der beiden Wandtemperaturen eingesetzt. Die so erhaltenen  $\alpha$ -Werte werden dieser Temperatur  $\bar{T}$  zugeordnet, so daß sich als Auswertungsergebnis die in

<sup>10</sup> Massenspektrometer Typ 21-220 A der Consolidated Electro-dynamics Corp., Pasadena (USA). Bezüglich der Meßtechnik, der Auswertung und der Fehlerrechnung vgl. E. W. BECKER u. R. SCHÜTTE, Z. Naturforschg. 15 a, 336 [1960].

<sup>11</sup> P. DEBYE, Ann. Physik 56, 284 [1939].

<sup>12</sup> Vgl. z. B. R. FLEISCHMANN u. H. JENSEN, Ergebn. exakt. Naturw. 20, 121 [1942].

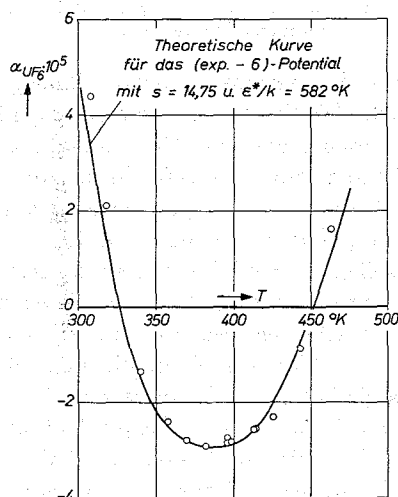
<sup>13</sup> R. C. JONES u. H. W. FURRY, Rev. Mod. Phys. 18, 152 [1946].

<sup>14</sup> Die Berechnung wurde mit den in <sup>1</sup> angegebenen Werten  $\rho D = 1,33 \cdot \eta$  und  $\eta_{\text{UF}_6} = 0,566 \cdot T$  [°K] [ $\mu$ -Poise] ausgeführt.

$T_1$ °C	$T_2$ °C	$\bar{T}$ °K	$\Delta T$ °K	$P_{0,theor.}$ Torr	$P_{0,exp.}$ Torr	$\varepsilon_{A,max} \cdot 10^3$	$\alpha(\bar{T}) \cdot 10^5$
11,0	61,0	309,0	50,0	80,5	—	+2,14 <sup>16</sup>	+4,40
30,0	60,0	318,0	30,0	112,0	120,0	+0,60	+2,12
30,0	104,0	340,0	74,0	84,2	98,0	-0,86	-1,35
30,5	138,2	357,5	107,7	79,0	85,0	-2,20	-2,40
30,0	162,0	369,0	132,0	77,6	79,3	-2,94	-2,78
30,6	190,0	383,5	159,4	77,2	77,0	-3,62	-2,91
30,6	214,0	395,5	183,4	77,8	76,0	-3,80	-2,74
30,0	215,0	395,5	185,0	77,8	71,0	-3,98	-2,85
30,0	249,5	413,0	219,5	79,7	77,0	-4,05	-2,55
89,4	161,5	398,6	72,1	128,0	127,0	-1,52	-2,82
89,5	192,5	414,0	103,0	118,1	116,0	-1,90	-2,54
89,7	214,5	425,3	124,8	113,5	100,0	-2,02	-2,30
89,6	249,5	442,8	159,9	111,0	106,0	-0,95	-0,88
89,8	290,0	463,0	200,2	111,2	103,0	+2,10	+1,62

Tab. 1. Zusammenfassung der Auswertungsergebnisse.  $\alpha(\bar{T})$  = Thermoeffusionsfaktor.

Abb. 3 dargestellte Temperaturabhängigkeit des Thermoeffusionsfaktors  $\alpha_{UF_6}$  des gasförmigen Uranhexafluorids ergibt<sup>15</sup>. Der bei  $T = 384$  °K liegende Extremwert beträgt  $-2,9 \cdot 10^{-5}$ , der Vorzeichenwechsel der Thermoeffusion erfolgt bei den Temperaturen  $T = 328$  °K und  $T = 452$  °K.



### 3. Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Thermoeffusionsfaktors des UF<sub>6</sub> mit theoretischen Ergebnissen für verschiedene Modelle der molekularen Wechselwirkung

Von den Potentialansätzen, die bezüglich der Temperaturabhängigkeit einen zweimaligen Nulldurchgang des Thermoeffusionsfaktors liefern, wurden bisher für das LENNARD-JONES (12-6)-Potential und für das modifizierte BUCKINGHAM-Potential numerische Berechnungen der Transportkoeffizienten ausgeführt<sup>17</sup>.

In den analytischen Darstellungen der beiden Potentiale

LENNARD-JONES-Potential:

$$\varphi(r) = \varepsilon^* \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right], \quad (4)$$

modifiziertes BUCKINGHAM-Potential<sup>2</sup>:

$$\varphi(r) = \frac{\varepsilon^*}{1-6/s} \left\{ \left( \frac{6}{s} \right) e^{s(1-r/r_m)} - \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right\}$$

← Abb. 3. Der Thermoeffusionsfaktor  $\alpha$  des gasförmigen UF<sub>6</sub> in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur  $T$ .

<sup>15</sup> Die Zuordnung des (mit der praktisch ebenen Thermoeffusionsanordnung) im Temperaturintervall  $T_1, T_2$  in dieser Weise bestimmten Thermoeffusionsfaktors zur arithmetisch gemittelten Temperatur  $\bar{T}$  kann nach den Abschätzungen von JONES und FURRY<sup>13</sup> als gute Näherung angesehen werden. Das in der vorliegenden Arbeit angewandte Meß- und Auswertungsverfahren wurde mit dem natürlichen Gemisch der Argonisotope erprobt. Bei Wandtemperaturen  $\bar{T}_1 = 285$  °K und  $\bar{T}_2 = 488$  °K, d. h.  $T = 386,5$  °K ergab sich  $\alpha_{Argon} = 1,80 \cdot 10^{-2}$  in guter Übereinstimmung mit dem aus Messungen von STIER nach der Zweigefäßmethode für diese mittlere Temperatur folgenden Thermoeffusionsfaktor  $1,77 \cdot 10^{-2}$  (L. G. STIER, *Phy. Rev.* **62**, 548 [1962]).

<sup>16</sup> Zur Bestimmung des Thermoeffusionsfaktors bei  $\bar{T} = 309$  °K wurden die Messungen nur bei  $p = 35$  Torr durchgeführt, da der Dampfdruck des festen UF<sub>6</sub> bei 11 °C nur 44 Torr<sup>1</sup> beträgt und bei Drucken unterhalb 30 Torr die aus dem Trennrohr entnommenen Gasmengen nicht mehr zur massenspektrometrischen Bestimmung des Anreicherungsfaktors ausreichen. Der Versuch wurde zweimal wiederholt und die Mittelwerte von  $p_e$  und  $\varepsilon_A$  zur Bestimmung von  $\varepsilon_{A,max}$  nach Gl. (2) verwendet, wobei für den Optimaldruck der theoretische Wert  $p_0 = 80,5$  Torr verwendet wurde.

<sup>17</sup> vgl. z. B. J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., New York 1954.

charakterisieren  $\epsilon^*$  die Tiefe des Potentialtopfes und  $r_m$  den Molekülabstand im Potentialminimum. Die im modifizierten BUCKINGHAM-Potential zusätzlich auftretende Größe  $s$  ist ein Maß für die Steilheit des abstoßenden Potentialterms.

Beide Potentialansätze sind unabhängig von der relativen Orientierung zweier Moleküle zueinander, setzen also kugelsymmetrische Moleküle voraus<sup>18</sup>. Sie besitzen gemeinsam den die klassischen Dispersionskräfte beschreibenden  $(r_m/r)^6$ -Anziehungsterm. Das BUCKINGHAM-Potential dürfte gegenüber dem LENNARD-JONES-Potential physikalisch besser gerechtfertigt sein, da für den Abstoßungsterm an Stelle des beim LENNARD-JONES-Potential aus mathematischen Gründen benützten willkürlichen  $(r_m/r)^{12}$ -Ausdruckes ein aus der quantenmechanischen Theorie folgender exponentieller Term verwendet wird. Durch Anpassung der theoretischen Kurven an die Meßwerte der Thermodiffusion ergeben sich allerdings nur die Potentialparameter  $\epsilon^*$  und  $s$ . Der Parameter  $r_m$ , der in die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors nicht eingeht, muß aus einem anderen Transportkoeffizienten bzw. aus dem zweiten Virialkoeffizienten ermittelt werden.

VON SAXENA und MASON<sup>19</sup> ist sowohl für das LENNARD-JONES (12-6)-Potential wie für das modifizierte BUCKINGHAM-Potential der reduzierte Thermodiffusionsfaktor

$$\alpha_0 = \alpha \cdot (m_1 + m_2) / (m_1 - m_2)$$

( $m_1$  und  $m_2$  sind die Massen der schweren bzw. leichten Komponente des Isotopengemisches) als Funktion der reduzierten Temperatur  $T^* = (kT)/\epsilon^*$  ( $k$  = BOLTZMANN-Konstante) berechnet worden. Abbildung 4 zeigt als gestrichelte Kurve den Verlauf von  $\alpha_0(T^*)$  für das LENNARD-JONES (12-6)-Potential. Die zwei schwach ausgezogenen Kurven gelten für das BUCKINGHAM-Potential mit Werten des Steilheitsparameters  $s = 14$  bzw.  $s = 15$ . Außerdem sind in dieses Diagramm die reduzierten Meßwerte  $\alpha_{0,UF_6}$  unter Benutzung eines Wertes  $\epsilon_{UF_6}^*/k = 582^\circ K$  eingezeichnet. Man erkennt, daß die mit dem LENNARD-JONES-Potential berechneten Werte im Bereich des Minimums dem Betrage nach um fast eine Größenordnung zu hoch sind. Da der einzige hier wählbare Parameter ( $\epsilon^*$ ) des LENNARD-JONES-Potentials nur den Temperaturmaßstab verändert, ist eine Anpas-

sung der aus der Theorie abgeleiteten Thermodiffusionsfaktoren an die Meßergebnisse nicht möglich. Das LENNARD-JONES-Potential ist also zur quantitativen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors von gasförmigem  $UF_6$  nicht geeignet.

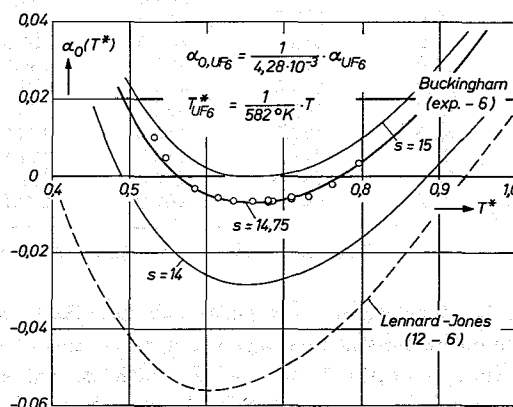


Abb. 4. Vergleich der reduzierten experimentellen Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha_{0,UF_6}$  mit den nach dem modifizierten BUCKINGHAM-Potential (ausgezogene Kurven) bzw. nach dem LENNARD-JONES (12-6)-Potential (gestrichelte Kurve) berechneten Werten von  $\alpha_0$ .

Für das BUCKINGHAM-Potential hingegen wird durch Wahl des Steilheitsparameters  $s = 14,75$  die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment fast vollständig. Hierzu wurde die in Abb. 4 durch größere Strichstärke hervorgehobene Kurve durch lineare Interpolation zwischen den für  $s = 14$  und  $s = 15$  tabellierten Funktionswerten  $\alpha_0$  ermittelt. Es erscheint bemerkenswert, daß nach Anpassung der beiden Parameter an den Absolutwert von  $\alpha_0$  im Minimum ( $s = 14,75$ ) und an die Lage des Minimums bezüglich der Temperaturskala ( $\epsilon^*/k = 582^\circ K$ ) die Temperaturen beider Nulldurchgänge durch den theoretischen Ansatz innerhalb der Meßgenauigkeit richtig wiedergegeben werden. Dies ist besonders deutlich in Abb. 3 zu erkennen, in die ebenfalls die theoretische Kurve eingezeichnet wurde. Dieses Ergebnis zeigt, daß in dem untersuchten Temperaturbereich der Thermodiffusionsfaktor des  $UF_6$  bei Zugrundelegung eines modifizierten BUCKINGHAM-Potentials mit den angegebenen Werten für die Potentialparameter  $\epsilon^*/k$  und  $s$  mit Hilfe der gaskinetischen Theorie offensichtlich sehr gut beschrieben werden kann.

<sup>18</sup> Für  $UF_6$  ist wegen seines hohen Symmetriegrades diese Voraussetzung sicher weitgehend erfüllt.

<sup>19</sup> S. C. SAXENA u. E. A. MASON, J. Chem. Phys. **28**, 623 [1958].



#### 4. Die Darstellung der übrigen gaskinetischen Transportkoeffizienten und des zweiten Virialkoeffizienten des $UF_6$ mit Hilfe des aus der Thermodiffusion abgeleiteten Potentials

Um die Gültigkeit des ermittelten Potentialansatzes für die molekulare Wechselwirkung zweier  $UF_6$ -Moleküle zu prüfen, soll der Vergleich zwischen Theorie und Experiment auch bei anderen Transportkoeffizienten durchgeführt werden. Dazu ist die Kenntnis des dritten Potentialparameters  $r_m$  erforderlich. Er wurde durch Anpassung an einen experimentellen Zähigkeitswert<sup>20</sup> zur  $r_m = 5,44 \text{ \AA}$  bestimmt. Mit dem nun vollständig festgelegten Potential wurden die Transportkoeffizienten als Funktion der Temperatur berechnet<sup>21</sup>.

In Abb. 5 erfolgt zunächst der Vergleich der berechneten Zähigkeits- und Wärmeleitkoeffizienten<sup>22</sup> mit den von verschiedenen Autoren gemessenen Werten. Innerhalb der Streuung der Meßwerte ergibt sich Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment, wenn man die Zähigkeitsmessungen von FOWLER (1942) unberücksichtigt läßt.

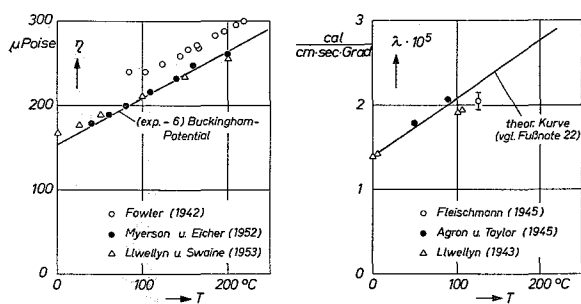


Abb. 5. Vergleich experimenteller und theoretischer Werte für die Zähigkeit  $\eta$  und für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  von gasförmigem  $UF_6$ .

Experimentelle Werte für das Produkt  $\rho D$  aus der Gasdichte  $\rho$  und der Diffusionskonstanten  $D$  von  $UF_6$  wurden von NEY und ARMISTEAD<sup>23</sup> sowie von BROWN und MURPHY angegeben<sup>24</sup>. Die Meßpunkte

sind zusammen mit der theoretischen Kurve nach dem modifizierten BUCKINGHAM-Potential in Abb. 6 eingetragen. Der Vergleich zeigt auch hier eine befriedigende Übereinstimmung von Experiment und Theorie.

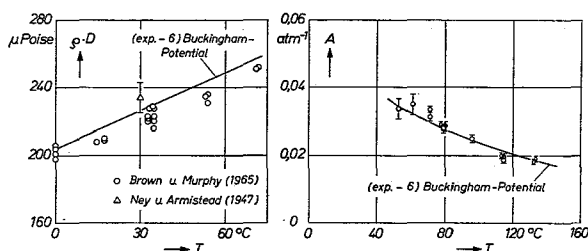


Abb. 6. Vergleich der experimentellen und der mit dem modifizierten BUCKINGHAM-Potential berechneten Temperaturabhängigkeit des Produktes  $\rho D$  und des Nichtidealitätsparameters  $A$  von gasförmigem  $UF_6$ .

Eine weitere Möglichkeit zur Prüfung eines molekularen Wechselwirkungsgesetzes bietet der Vergleich experimenteller und theoretischer Werte für den zweiten Virialkoeffizienten. RICE und HIRSCHFELDER<sup>25</sup> haben den bezüglich  $r_m$  normierten zweiten Virialkoeffizienten als Funktion von  $T^*$  und  $s$  für das modifizierte BUCKINGHAM-Potential berechnet. Die entsprechenden Experimente mit  $UF_6$  wurden von MAGNUSON<sup>26</sup> durchgeführt. Durch Messung der Dielektrizitätskonstanten von  $UF_6$  konnte er in Abhängigkeit von der Temperatur einen „Nichtidealitätsparameter  $A''$ “ bestimmen, der über die Beziehung  $B(T) = -RT A(T)$  mit dem zweiten Virialkoeffizienten  $B(T)$  verknüpft ist<sup>27</sup>. In Abb. 6 sind die experimentellen und berechneten Werte des Nichtidealitätsparameters  $A$  als Funktion der Temperatur eingetragen. Die theoretischen  $A$ -Werte stimmen praktisch mit einer von MAGNUSON angegebenen Ausgleichsfunktion überein.

Wir danken Herrn Prof. Dr. E. W. BECKER für die Anregung zu dieser Untersuchung und für sein förderndes Interesse für diese Arbeit.

<sup>20</sup>  $\eta(T=407 \text{ °K}) = 227 \text{ } \mu\text{Poise}$ .

<sup>21</sup> Die theoretischen Ausdrücke für die Transportkoeffizienten wurden entnommen aus E. A. MASON, J. Chem. Phys. **22**, 169 [1954]. Soweit nicht besonders vermerkt, wurden alle Meßwerte aus der in Fußnote <sup>1</sup> zitierten Arbeit entnommen.

<sup>22</sup> Die in Abb. 5 für die Wärmeleitfähigkeit  $\lambda$  eingezeichnete theoretische Kurve wurde mit Hilfe der EUCKENSCHEN Beziehung  $\lambda = \frac{1}{2}(9\kappa - 5) c_v \eta$  aus der Zähigkeit berechnet.  $\kappa = c_p/c_v$  ist das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und Volumen.

<sup>23</sup> E. P. NEY u. F. C. ARMISTEAD, Phys. Rev. **71**, 14 [1947].

<sup>24</sup> M. BROWN u. E. G. MURPHY, Trans. Faraday Soc. **61**, 2442 [1965].

<sup>25</sup> W. E. RICE u. J. O. HIRSCHFELDER, J. Chem. Phys. **22**, 187 [1954].

<sup>26</sup> D. W. MAGNUSON, J. Chem. Phys. **24**, 344 [1955].

<sup>27</sup> MAGNUSON benutzt die Zustandsgleichung in der Form  $PV(1 + AP) = RT$  (Druck  $P$ , Volumen  $V$ , Nichtidealitätsparameter  $A$ , Gaskonstante  $R$ , Temperatur  $T$ ). Bei der Ableitung der obigen Beziehung wurden höhere Potenzen von  $AP$  vernachlässigt.