

46. Über die Anreicherung des leichten Argonisotops ^{36}A in den Visper Restgasen der Ammoniaksynthese

von K. Clusius, H. Meyer, H. H. Bühler und E. Schumacher.

(10. I. 53.)

I. Atmosphärisches Argon ist das Gemisch dreier Isotope, deren Häufigkeit nach *Nier* folgenden Prozentgehalten entspricht¹⁾:

0,337% ^{36}A ; 0,063% ^{38}A ; 99,600% ^{40}A .

Argon, das aus Salzlagern, Bohrlöchern und Fumarolen entweicht, scheint durchweg einen kleineren Gehalt an ^{36}A (und wohl auch an ^{38}A) aufzuweisen²⁾. Die Ursache für diese auffällige Erscheinung ist in der ständigen Neubildung des schweren Isotops ^{40}A in kaliumhaltigen Bodenschichten zu erblicken³⁾. Ein Teil des radioaktiven Kaliumisotops ^{40}K geht unter β -Emission in ^{40}Ca , ein anderer jedoch durch Kerncinfang eines Elektrons der K-Schale in ^{40}A über, das sich den Erdgasen beimischt.

Der umgekehrte Prozess, eine Anreicherung der leichten Argonisotope, ist in der Natur nie beobachtet worden und nicht zu erwarten. Dagegen muss ^{36}A bei der Rektifikation der flüssigen Luft unter bestimmten Bedingungen merklich angereichert werden. Schreibt man die Sdp. von Stickstoff, Argon und Sauerstoff für die Molekelsorten hin, soweit sie häufiger als $10^{-2}\%$ sind, so erhält man folgende Anordnung:

$$\begin{array}{cccccccc} {}^{14}\text{N}_2 & {}^{14}\text{N}^{15}\text{N} & {}^{36}\text{A} & {}^{38}\text{A} & {}^{40}\text{A} & {}^{16}\text{O}_2 & {}^{16}\text{O}^{17}\text{O} & {}^{16}\text{O}^{18}\text{O} \\ \text{Tk: } & 77,35 < 77,38 < 87, \dots < 87, \dots < 87,29 < 90,19 < 90, \dots < 90, \dots \end{array}$$

Obwohl die genauen Sdp. für die seltenen isotopen Molekeln noch unbekannt sind, besteht über ihre Reihenfolge wegen des bekannten Einflusses von Masse und Nullpunktenergie kein Zweifel. Die Sdp. der Isotope dieser Elemente liegen innerhalb von $0,1^\circ$ beieinander, so dass zu einer einigermaßen erheblichen Trennung eines Isotopengemisches eine rund 100mal grössere Bodenzahl in der Rektifikations säule notwendig ist als für die Zerlegung der flüssigen Luft selbst.

Die Dampfdrucke von gewöhnlichem Stickstoff und einem Stickstoff mit 34,6 Atom-% ^{15}N , der im Hochtemperatur-Gleichgewicht einer Mischung von 42,8% $^{14}\text{N}_2$, 45,3% $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ und 11,9% $^{15}\text{N}_2$ entspricht, sind von *Kirshenbaum & Urey* gemessen worden⁴⁾. Extrapolierten die Autoren den Dampfdruck der Mischung auf den von reinem $^{15}\text{N}_2$, so erhielten sie die normalen Sdp. für $^{14}\text{N}_2$ zu $77,352^\circ\text{K}$ und für $^{15}\text{N}_2$ zu $77,404^\circ\text{K}$.

¹⁾ A. O. Nier, Phys. Rev. **77**, 789 (1950).

²⁾ L. T. Aldrich & A. O. Nier, Phys. Rev. **74**, 876 (1948); M. Pohl, J. Hiby, F. Smits & W. Gentner, Z. Naturforschung **5a**, 404 (1950); G. Boato, G. Careri & M. Santangelo, Nuovo Cimento **9**, 1 (1952).

³⁾ C. F. v. Weizsäcker, Phys. Z. **38**, 623 (1937).

⁴⁾ J. Kirshenbaum & H. C. Urey, J. Chem. Physics **10**, 706 (1942).

Der Sdp. des reinen $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ sollte bei linearer Interpolation bei $77,378^\circ\text{K}$ liegen, einem Wert, der abgerundet in obiger Reihe angegeben ist. Es scheint in Anbetracht der Zusammensetzung der ^{15}N -haltigen Mischung zulässiger zu sein, eine Extrapolation auf den Sdp. des $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ als auf den des $^{15}\text{N}_2$ vorzunehmen, wenn man die Dampfdruckbeobachtungen von *Johns & London*¹⁾ an $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ berücksichtigt. Man muss danach für die unsymmetrische Molekel $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ einen relativ grösseren Dampfdruckunterschied gegenüber $^{14}\text{N}_2$ als für die symmetrische Molekel $^{15}\text{N}_2$ erwarten.

2. Bei den üblichen technischen Anlagen wird also der Trenneffekt immer geringfügig bleiben; trotzdem scheint sein Nachweis unter günstigen Verhältnissen möglich. Dies trifft in der obigen Reihe für das leichte Argonisotop ^{36}A zu, dessen Sdp. an den des Stickstoffs grenzt. Rektifiziert man Luft unter Bedingungen, bei denen ein möglichst vollständiger Rücklauf in bezug auf Argon herrscht, d. h. möglichst argonfreier Stickstoff erhalten wird, so sollte die geringe dann noch in den Stickstoff übertretende Argonmenge das Isotop ^{36}A angereichert enthalten.

Solcher Stickstoff wird für die Ammoniaksynthese hergestellt. Da das komprimierte Wasserstoff-Stickstoffgemisch einen Kreislauf vollführt, dem das gebildete Ammoniak laufend entzogen wird, reichert sich im Hochdruckteil allmählich Argon an, das auf seine isotope Zusammensetzung untersucht werden kann. An sich könnte dazu der die Zerlegungsanlage verlassende Stickstoff unmittelbar dienen. Sein Argongehalt ist aber sehr klein, und es ist vorteilhafter, das argonreichere Restgas der Ammoniaksynthese zu analysieren. Dank dem Entgegenkommen der Direktion der Lonza AG., Basel, waren wir in der Lage, eine derartige Gasprobe genauer zu untersuchen. Die Visper-Anlage wurde dafür im letzten Frühjahr so lange betrieben, bis die Syntheseleistung infolge der Anreicherung von Inertgas merklich sank, worauf eine Gasprobe in eine Stahlflasche abgefüllt wurde.

Man darf den Effekt natürlich nicht in Ammoniakfabriken suchen, die im wesentlichen auf Kohlebasis arbeiten. In diesen wird aus einem Generator-Wassergasgemisch durch Konvertieren mit Wasserdampf ein Stickstoff-Wasserstoffgemisch gewonnen, das durch Zusatz einer relativ kleinen Menge Dosierstickstoff aus einer Rektifikationsanlage genau auf das Verhältnis $\text{N}_2 : \text{H}_2 = 1 : 3$ eingestellt wird. Das Kreislaufgas solcher Synthesenanlagen enthält von vornherein atmosphärisches Argon, das mit dem Generatorgas eingeführt wird. Eine Anreicherung des leichten Isotops findet in solchen Anlagen nicht in nennenswertem Umfang statt. Dagegen wird in Visp ausschliesslich Stickstoff aus der Rektifikation von flüssiger Luft neben Elektrolytwasserstoff zur Ammoniaksynthese herangezogen.

3. Das angelieferte Restgas wurde durch mehrere Spiralwaschflaschen mit 5-n. H_2SO_4 bekannten Gehalts, darauf durch ein mit CuO beschicktes, auf 350° geheiztes Glasrohr, dann durch einen Kühler mit auf 0° gehaltener Vorlage, anschliessend durch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle und ein Bullerventil in zwei Kolben von 3 und 22 l Inhalt geleitet. Die absorbierte Ammoniakmenge wurde titriert, das gebildete Wasser gewogen und die Edelgas-Stickstoffmischung volumenometrisch bestimmt. Dieses Ge-

¹⁾ *T. F. Johns & H. London*, A. E. R. E. Report 1951, Harwell.

misch wurde in einer Vakuumapparatur bei 200 bis 300° teils über Lithium, teils über Calcium in Spanform¹⁾ umgepumpt. Das zurückbleibende Edelgas enthielt neben Argon noch Helium und Neon. Diese Gase wurden spektroskopisch nachgewiesen und durch Adsorption des Argons an Aktivkohle abgetrennt. Dazu passierte das aus 120 l Gemisch gewonnene Rohargon nochmals ein mit glühendem Kupferoxyd gefülltes Glasrohr, eine in flüssigem Sauerstoff liegende Ausfrierfalle und ein mit erhitztem Lithium beschicktes Stahlrohr, worauf es zum grössten Teil mit flüssigem Stickstoff in fester Form ausgefroren wurde. Das über dem Kondensat sich ansammelnde Neon-Heliumpolster wurde von Zeit zu Zeit durch ein in flüssigem Sauerstoff liegendes Rohr mit Aktivkohle abgepumpt, wobei mitgehendes Argon adsorbiert wurde.

4. Die quantitative Analyse des Gemisches führte zu folgenden Zahlen:

H₂ 71,0%; N₂ 21,3%; NH₃ 5,3%; A 2,2%; (Ne + He) 0,2%

Auf den auffallend hohen Gehalt an Neon und Helium kommen wir weiter unten zurück.

Das erhaltene Argon zeigte das Molgewicht 39,490. Diese Unterschreitung der Dichte des gewöhnlichen Argons, dem das Atomgewicht 39,949 zukommt, war zu gross, als dass sie durch ³⁶A allein verursacht sein konnte. Sie rührte wohl von Spuren leichterer Edelgase her. Wir unterwarfen das Gas daher in einer kleinen Rektifiziersäule²⁾, die in einer Mischung von 70% O₂ und 30% N₂ (Sdp. 84—85°K) steckte, dicht oberhalb des Argontripelpunktes einer Feinreinigung. Der Tripelpunktendruck p_T konnte zur Kontrolle genau gemessen werden³⁾. Die Menge von 3 cm³ flüssigem Argon wurde zunächst in 4 Fraktionen zerlegt. Die beiden vereinigten Mittelfractionen wurden nochmals rektifiziert und die anfallende neue Mittelfraktion (Fraktion 6 im Schema) von 0,75 cm³ flüssigem Argon als endgültiges Präparat betrachtet:

3 cm ³ Argon (flüssig)			
1. Fraktion (Vorlauf)	2. Fraktion	3. Fraktion	4. Fraktion (Rest)
p _T = 510 mm	p _T = 516,8 mm	nicht	p _T = 515 mm
M = 39,93	M = 39,97	gemessen	M = 39,76
verworfen			verworfen
1,5 cm ³ Mittelfraktion			
5. Fraktion (Vorlauf)	6. Fraktion	7. Rückstand	
verworfen	Reinargon (0,75 cm ³)	verworfen	
	p _T = 517,0 mm		
	M = 39,941		

Der beobachtete Tripelpunktendruck der 6. Fraktion stimmte mit früheren Beobachtungen (516,8₅ mm⁴⁾) gut überein. Der Unterschied ihres besonders sorgsam gemessenen

Molgewichts (6. Fraktion)	39,941 At.G.E.
gegen das Molgewicht von gewöhnlichem Argon	39,949 At.G.E.
	ΔM = - 0,008 At.G.E.

liegt in der erwarteten Richtung. Trifft man jedoch nicht extreme Massnahmen, so sind die Ergebnisse der Gaswaage mit einem mittleren

¹⁾ In vorzüglicher, reaktionsfähiger Qualität von der *Chemischen Fabrik Fluka*, St. Gallen, erhältlich.

²⁾ Siehe z. B. *K. Clusius & G. Wolf*, *Z. Naturforschg.* **2a**, 497 (1947).

³⁾ *K. Clusius & A. Frank*, *Z. physikal. Ch. (B)* **34**, 420 (1936).

⁴⁾ *K. Clusius & L. Staveley*, *Z. physikal. Ch. (B)* **49**, 1 (1941).

Fehler von 1:10000 behaftet, was $\pm 0,004$ Atomgewichtseinheiten oder $\pm 0,1\%$ ^{36}A entspricht. Daher kann auf Grund der Gasdichtemessung allein ein endgültiges Urteil über eine etwaige Anreicherung nicht gefällt werden.

Auf unsere Bitte hat Herr Dr. *P. Baertschi* von der Physikalisch-chemischen Anstalt der Universität Basel eine massenspektroskopische Bestimmung vorgenommen, wofür wir auch hier vielmals danken, und uns folgende Ergebnisse mitgeteilt:

$$(0,37 \pm 0,01)\% \text{ } ^{36}\text{A}; (0,065 \pm 0,003)\% \text{ } ^{38}\text{A}.$$

Die beobachtete Anreicherung von 0,337 auf 0,370% ^{36}A entspricht einem Trennfaktor von $0,370/0,337 = 1,10$. Bei einem Dampfdruckverhältnis der Isotope von $p_{36}/p_{40} = 1,005$ verlangt dieser Trennfaktor etwa 20 ideale Böden. Dies liegt durchaus in der für eine technische Luftverflüssigung in der Mitteldruckkolonne zu erwartenden Grössenordnung.

5. Wir überlegen noch, dass das Rücklaufverhältnis in der Kolonne für Argon sehr gross, sicher grösser als 100, ist. Dies folgt nämlich unmittelbar aus der starken Anreicherung des Neons und Heliums. Berücksichtigt man die Häufigkeiten der drei leichtesten Edelgase in der Atmosphäre (He $0,52 \cdot 10^{-3}\%$; Ne $1,8 \cdot 10^{-3}\%$; A $0,93\%$), so beträgt das Verhältnis $\text{A}/(\text{He} + \text{Ne}) = 0,93/2,32 \cdot 10^{-3} = 400$ in der Luft, während das von uns untersuchte Restgas der Ammoniaksynthese ein Verhältnis $2,2/0,2 = 11$ zeigt. Selbst wenn man annimmt, dass die gesamte in der zerlegten Luft enthaltene Neon-Heliummenge in die Ammoniaksynthese gerät, was sicher nicht zutrifft, so gelingt es nur dem $400/11 = 36$ ten Teil des Argons, zum Stickstoff durchzubrechen. In Wirklichkeit wird jedoch die Hauptmenge der leichten Edelgase im Stickstoffkondensator gasförmig abgeblasen, so dass in den flüssigen Waschstickstoff nur ein Bruchteil des Neons und Heliums nach Massgabe der Löslichkeit übertritt. Die zum Stickstoff durchbrechende Argonmenge ist also sicher um ein Mehrfaches kleiner als der 36. Teil des in der Luft enthaltenen Argons, was einem sehr hohen Rücklaufverhältnis für dieses Element entspricht.

Abgesehen von dem Extremfall der Wasserstoffisotope bietet das leichte Argonisotop ^{36}A eines der wenigen Beispiele für eine messbare und relativ sehr erhebliche Isotopenanreicherung, die in einem kontinuierlichen technischen Prozess stattfindet.

Zusammenfassung.

Technischer Stickstoff, der durch Rektifikation flüssiger Luft gewonnen wird und zur Ammoniaksynthese dient, enthält kleine Mengen Argon mit $(0,37 \pm 0,01)\%$ ^{36}A , während im atmosphärischen Argon dieses Isotop nur zu $0,337\%$ auftritt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.