

21. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXII. Zur Anreicherung von ^{15}N durch Rektifikation von Stickoxyd¹⁾

von Klaus Clusius und Kuno Schleich

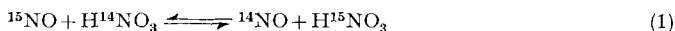
(13. XII. 58)

Problemstellung

1. Die Fabriken zur Trennung der Uranisotope ^{235}U und ^{238}U durch Gegenstromdiffusion der Hexafluoride gehören zu den grössten chemischen Anlagen, die je gebaut worden sind. Auch die Einrichtungen zur tonnenweisen Gewinnung von schwerem Wasser sind von eindrucklicher Grösse, gleichgültig welches spezielle Verfahren in ihnen ausgeübt wird. Es ist durchaus denkbar, dass sich die technische Herstellung eines dritten Isotops, nämlich des schweren Stickstoffs, der Urantrennung und Deuteriumgewinnung an die Seite stellen wird – falls sie billig genug durchgeführt werden kann.

Die U.S. Atomenergie-Kommission hat diese Möglichkeit aus folgendem Grunde mit der Zielstrebigkeit untersuchen lassen, welche alle ihre Unternehmungen auszeichnet²⁾. Gewöhnlicher Stickstoff mit 99,63% ^{14}N und 0,37% ^{15}N besitzt einen Absorptionsquerschnitt von 1,8 Barn für 0,025 Volt-Neutronen, der ausschliesslich vom leichten Stickstoff herrührt. Schwerer Stickstoff hat nämlich einen Einfangquerschnitt von nur $2,4 \cdot 10^{-5}$ Barn für thermische Neutronen. Der Bau homogener Brutreaktoren, die von einer Lösung von Thoriumnitrat ummantelt sind, würde ausserordentlich begünstigt werden, wenn schwere Salpetersäure H^{15}NO_3 zur Verfügung stände. Für jedes Megawatt an elektrischer Leistung ist die Investierung von etwa 50 kg ^{15}N erforderlich.

2. Die schönste Frucht der TAYLOR'schen Arbeitsgruppe²⁾ besteht in der Entwicklung eines neuen chemischen Austauschverfahrens zur ^{15}N -Gewinnung. Es benutzt das isotope Gleichgewicht eines $\text{NO}-\text{N}_2\text{O}_3$ -Gemisches mit Salpetersäure³⁾



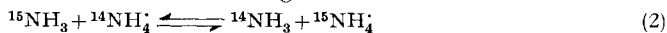
Die Einzelheiten der vorteilhaftesten Arbeitsweise wurden in sorgfältigen Versuchsreihen festgestellt. Salpetersäure hält in 10-n. Konzentration das schwere Isotop ^{15}N um 5,5% besser fest als die gasförmige Phase der Stickoxyde. Lässt man Salpetersäure in einer Füllkörpersäule herunterrieseln, in der sie mit Stickoxyden in Austausch tritt, so wird ^{15}N vorzugsweise in der Säure angereichert und abwärts transportiert. Am unteren Ende der Säule verwandelt man die Salpetersäure durch eingeblasenes Schwefeldioxyd quantitativ in Stickoxyde, die in der Austauschsäule aufwärts strömen, während Schwefelsäure unten abfließt. Für die Herstellung von 1 kg ^{15}N sind 53 Tonnen SO_2 notwendig, die 82 Tonnen Schwefelsäure als «Nebenprodukt» liefern. Der Kapitalbedarf für eine Anlage, die 0,5 kg ^{15}N täglich produziert,

¹⁾ XXI. Atom- und Elektronenwärme von Ruthen, Z. Naturforschg. **14a**, Heft 1 (1959).

²⁾ Siehe Bericht NYO 6242 vom 1. Juli 1955 von T. J. TAYLOR und Mitarbeitern.

³⁾ W. SPINDEL & T. J. TAYLOR, Journ. chem. Phys. **23**, 981 (1955); **24**, 626 (1956); Trans. N. Y. Acad. Sci. **19**, 3 (1956); T. J. TAYLOR & W. SPINDEL, Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 158.

beläuft sich auf nahezu 1 Million Dollar und der gleiche Betrag ist jährlich zur Aufrechterhaltung des Betriebes aufzuwenden. 1 kg ^{15}N kommt dann auf 4200 Dollar zu stehen, was für eine praktische Anwendung noch reichlich hoch erscheint. Indessen ist unter vergleichbaren Bedingungen der NO-HNO_3 -Prozess dem klassischen UREY-Verfahren²⁾, bei dem der Isotopenaustausch zwischen Ammoniakgas und Ammoniumion erfolgt, um den Faktor 2 wirtschaftlich überlegen.



3. Bei den chemischen Verfahren verlaufen die Vorgänge in den Austauschsäulen weitgehend reversibel. Dagegen sind die Prozesse bei der Phasenvertauschung an den Enden der Säulen gewöhnlich irreversibler Natur. Benutzt man einen Rektifikationsprozess, so lässt sich auch die Phasenumkehr annähernd reversibel gestalten. Dazu komprimiert man den am Kopf der Kolonne abziehenden Dampf unter äusserer Arbeitsleistung und benutzt seine Kondensationswärme zur Heizung der Blase. Es ist dies die von Lord KELVIN bereits 1852 vorgeschlagene reversible Heizung durch eine Wärmepumpe, deren Bedeutung für Destillationszwecke zuerst C. v. LINDE erkannt hat. Die Überlegenheit der Rektifikation gegenüber dem chemischen Austausch geht aus folgendem Beispiel hervor. Der Dampfdruckunterschied zwischen $^{14}\text{N}_2$ und $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ beträgt nur 0,38%, ist also 14,5mal kleiner als der Trennfaktor beim NO-HNO_3 -Prozess. Trotzdem könnte die Rektifikation von Stickstoff ein Kilogramm ^{15}N schon für 525 Dollar liefern, würde sich also günstiger gestalten lassen als der chemische Austausch⁴⁾.

Man muss auch beachten, dass der NO/HNO_3 -Prozess in seiner gegenwärtigen Form reines Schwefeldioxyd verlangt, das möglichst nicht durch überschüssige Luft verdünnt sein sollte. In den USA steht billiger elementarer Schwefel zur Verfügung, der mit Sauerstoff oder Luft verbrannt reines Schwefeldioxyd liefert. Die europäische Situation ist jedoch grundverschieden. Schwefeldioxyd stammt hier ganz überwiegend von Erzröstungen her, die ein viel unreineres und verdünnteres Rohprodukt liefern, das durch Verflüssigung weiter gereinigt werden müsste. Bei dem enormen Anfall von Schwefelsäure beim NO/HNO_3 -Prozess steht und fällt übrigens das Verfahren mit dem Preis der Schwefelsäure⁵⁾.

Abnorm grosse Isotopeneffekte treten beim Stickoxyd auf, wie wir kürzlich gefunden haben⁶⁾. Die Dampfdruckunterschiede zwischen $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ betragen am Sdp. 2,7%, am Smp. sogar 3,3% und sind damit sieben- bis achtmal grösser als die Werte am Sdp. des Systems $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Die Rektifikation von Stickoxyd stellt daher gegenwärtig weitaus die vorteilhafteste Quelle zur technischen Gewinnung von ^{15}N dar, wenn man berücksichtigt, dass die Arbeitsbedingungen in erster Näherung durch das Quadrat des Trennfaktors beeinflusst werden. Bei ^{18}O ist der relative Dampfdruckunterschied noch grösser als bei ^{15}N . Er beträgt für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ gegen $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ 3,8% am Sdp. und 4,7% am Smp. Für ^{17}O sind die entsprechenden Werte unbekannt, dürften aber etwa halb so gross sein. Die schweren Sauerstoffisotope ^{17}O und ^{18}O fallen daher im gleichen Prozess mit ^{15}N als erwünschte Nebenprodukte an. Eine Rektifikation von Stickoxyd liesse sich mit jeder Salpetersäure-Fabrik verbinden, ohne dass fabrikationsfremde Produkte in Kauf genommen werden müssten.

⁴⁾ H. LONDON, Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 319 ff. Unsere eigenen Messungen⁶⁾ liefern für $^{14}\text{N}_2/^{14}\text{N}^{15}\text{N}$ einen Dampfdruckunterschied von 0,39% in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den englischen Angaben.

⁵⁾ G. A. GARRET & J. SHACTER, Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 27 ff.

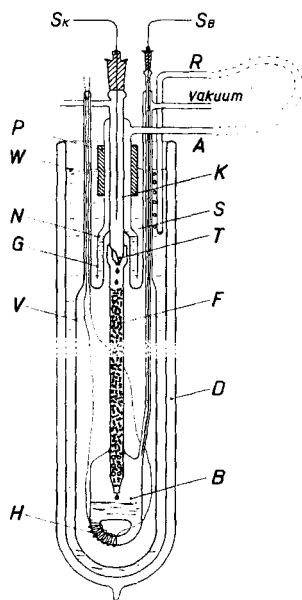
⁶⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. **41**, 1342 (1958).

4. Im folgenden berichten wir über einige Rektifikationsversuche zur Anreicherung von ^{15}N . Sie dienten im wesentlichen dazu, das Verhalten des flüssigen Stickoxyds in einer Füllkörpersäule näher kennen zu lernen und ein Urteil über die praktische Brauchbarkeit des Verfahrens zu erhalten. Die Versuche lieferten Angaben über die Bodenzahl pro Längeneinheit und die zulässige Rektifikationsgeschwindigkeit. Diese Unterlagen sind für die Konstruktion grösserer Versuchsanlagen notwendig.

Kolonnen und Apparatur

7. Eine experimentelle Schwierigkeit bei der Konstruktion einer Laboratoriumskolonnen bringt die relativ hohe Lage des Smp. mit sich. Stickoxyd wird bei $109,5^\circ\text{K}$ fest, flüssige Luft siedet aber tiefer, je nach der Zusammensetzung zwischen 77° und 90°K . Eine der üblichen, mit flüssiger Luft gekühlten Kolonnen⁷⁾ würde sich am Kondensator durch festes Stickoxyd verstopfen. Von anderen Kältebädern kommt nur flüssiges Methan in Frage, das bei 112°K siedet. Es neigt aber zu Siedeverzügen und verlangt wegen seiner Entzündlichkeit besondere Vorsichtsmassnahmen. Man muss daher doch zu flüssiger Luft greifen und eine Anordnung entwickeln, bei der an der Innenfläche des Kondensators gerade die richtige, zum Dampfdruck der flüssigen Phase gehörige Temperatur herrscht. Es ist wünschenswert, denselben Kondensationsdruck einstellen zu können, auch wenn die Destillationsgeschwindigkeit durch Änderung der Blasenheizung und damit der Wärmedurchgang am Kondensator geändert werden.

Diese Forderungen lassen sich mit einer recht einfachen und völlig betriebssicheren Einrichtung erfüllen. Sie ist auf der Figur gezeigt und wird für ähnliche Aufgaben gleichfalls nützlich sein. Die eigentliche Füllkörpersäule F von 10 mm lichter Weite ist von einem Vakuummantel V umgeben, der in flüssige Luft taucht. Am oberen Ende von F befindet sich eine Erweiterung mit einer Ablaufspitze T, um die Tropfgeschwindigkeit des Kondensats zu beobachten. Die Spitze liegt noch innerhalb des Vakuummantels, der bei S verjüngt und mit der Kolonne zusammenschmolzen ist. Eine unmittelbare Berührung von S mit der flüssigen Luft wird durch die Glocke G verhindert, in die flüssige Luft von unten nur bis zu einer gewissen Höhe eindringt, weil sie



Konstruktion von Kopf und Blase der zur Rektifikation von Stickoxyd verwendeten Kolonne. Die Verstopfung des Kondensators K mit festem Stickoxyd wird durch eine selbsttätig wirkende Niveauregung des Standes der flüssigen Luft in der Glocke G verhindert

⁷⁾ K. CLUSIUS & L. RICCOBONI, Z. phys. Chem. B **38**, 81 (1937); K. CLUSIUS & L. STAVELEY, *ibid.* B **49**, 1 (1941).

oben geschlossen ist. Es ist einleuchtend, dass die Schmelzstelle S um so stärker gekühlt werden wird, je höher die flüssige Luft in der Glocke steht. Sicherlich existiert daher ein Niveau N der flüssigen Luft in der Glocke, bei dem durch Wärmeleitung längs der Glaswand bei S und durch die Gasphase die Kondensationswärme des Stickoxyds in dem als Kondensator dienenden Rohrstück K gerade wieder abgeführt wird. Natürlich verdampft dadurch flüssige Luft bei N, und der entwickelte Dampf würde sie aus der Glocke herausdrücken, wenn man ihn nicht in dem Masse, wie er entsteht, oben abziehen liesse. Dies wird durch Verbindung des Glockenansatzes A mit dem Tauchrohr R durch einen Schlauch erreicht. Am unteren Ende von R entweicht die in N verdampfende Luft in einzelnen Blasen. Die Eintauchtiefe von R und damit das Niveau N ist durch einen nicht gezeichneten Zahntrieb stufenlos verstellbar. Dadurch lässt sich die für jeden Dampfdruck und jede Rektifikationsgeschwindigkeit passende Niveauhöhe rasch finden.

Ein wichtiger Vorzug der beschriebenen Regelung besteht darin, dass das Niveau in der Glocke vom Stand W des Badspiegels unabhängig ist, solange letzterer über N liegt. Wenn W sinkt oder steigt, so wird der statische Druck bei N in gleicher Weise beeinflusst wie am unteren Ende von R – die Lage von N in der Glocke verschiebt sich also nicht. Diese Bemerkung hat praktische Bedeutung, weil die verdampfende Luft im DEWAR-Gefäss D automatisch alle 15–20 Min. ergänzt werden muss und W daher mit dieser Periode um 5–8 cm pendelt. Ausserdem unterliegt W gelegentlich kurzzeitigen Schwankungen von 1–2 cm, wenn einmal die flüssige Luft in dem 1 m langen DEWAR-Gefäss stärker aufsieht. Diese Unregelmässigkeiten sind gleichfalls ohne Einfluss. Ein merklicher Energietransport erfolgt natürlich zwischen dem Kühlbad und dem Kondensatorrohr K durch die Wärmeleitung der Luft in der Glocke. Wenn W schwankt, wird daher der Kondensationsdruck des Stickoxyds etwas beeinflusst. Praktisch lässt sich diese geringe Störung durch einen schlecht leitenden Styroporring P beheben, der in den Grenzen der Änderungen des Badspiegels W aussen die Glocke umschliesst.

Es ist überraschend, wie genau sich das Niveau N mit dieser einfachen Anordnung einstellen lässt. Am Meniskus in der Glocke erfolgt ein regelmässiges Sieden, während kleine Schwankungen von höchstens $\pm 0,5$ mm stattfinden, deren Periode von der Bildung der Gasblasen an R bestimmt wird. Wir haben mit gutem Erfolg flüssige Luft benutzt, doch wäre flüssiger Stickstoff wegen seiner konstanten Zusammensetzung und seines gleichmässigeren Siedens noch geeigneter. Änderungen der Siedetemperatur mit dem Barometerstand werden allerdings nicht ausgeglichen. Letzterer variiert aber so langsam, dass er die Ergebnisse nicht verfälscht.

Die Füllkörpersäule F endet in der Blase B in einer Tropfspitze, während der Dampf durch seitliche Löcher eintritt. Am Boden der Blase ist ein halbkreisförmiges Glasrohr angeschmolzen, dessen eine Hälfte die Heizwicklung H trägt. Dank dieser Unsymmetrie wird das Kondensat in ständiger Zirkulation erhalten und konvektiv gut durchmischt. Durch die Kupferkapillare S_B von 2×1 mm kann Dampf aus der Blase, entsprechend durch die Kapillare S_K Dampf aus dem Kondensator für die Analyse entnommen werden. Die Kupferkapillaren leiten soviel Wärme zu, dass sich keine Kondensatnester in ihnen ausbilden. Der abgezogene Dampf hat daher wirklich die Zusammensetzung, die an der Meßstelle herrscht, besonders wenn die Rohre vor der Probenahme kurz gespült werden.

2. Das Stickoxyd befand sich in einem Vorratskolben und wurde in die Kolonne kondensiert, nachdem der Vakuummantel vorübergehend mit Wasserstoff gefüllt war. Die Gasproben wurden in 2 Pipetten von der leichten und schweren Seite her stets zugleich entnommen. Die Anordnung war auch nachts in Betrieb, so dass eine Störung des Nachschubs der flüssigen Luft unbemerkt bleiben könnte. Daher wurde ein Bullerventil eingebaut, durch das alles in der Kolonne enthaltene Stickoxyd in den Vorratskolben verdampfte, falls die Kühlung ausfiel.

3. Die Isotopenanalysen wurden mit der bandenspektroskopischen Mikromethode ausgeführt⁸⁾. Das Stickoxyd wurde dazu mit Sauerstoff unter Zusatz von Kalilauge in ein Nitrit-Nitrat-Gemisch verwandelt, das mit DEVARDA'scher Legierung quantitativ zu Ammoniak reduziert wurde, so dass der Stickstoff als Ammoniumchlorid vorlag. Bei einigen Versuchen wurde am Kopf der Kolonne der ^{15}N -Gehalt des Luftstickstoffs von 0,37% erheblich unterschritten. Um derartige Proben, deren ^{15}N -Gehalt von der photometrischen Eichkurve nicht mehr erfasst wurde, bequem zu untersuchen, wurden sie in einem bekannten Verhältnis mit 0,65% ^{15}N enthaltendem Ammoniumchlorid versetzt, in wenig Wasser gelöst, eingedampft, analysiert und umgerechnet.

⁸⁾ H. HÜRZELER & H. U. HOSTETTLER, *Helv.* **38**, 1825 (1955).

Ergebnisse

7. Bei den Versuchen wurde mit angereichertem Material gearbeitet, um die Analysen bequemer und genauer ausführen zu können. Es standen 10 l Stickoxyd mit 1,93% ^{15}N zur Verfügung. Die Verschiebung der Konzentration der schweren Sauerstoffisotope, die im Stickoxyd mit normaler Häufigkeit vorlagen, wurde nicht untersucht. Da der Inhalt der Blase stets grössenordnungsmässig der Benetzungsmenge (hold up) der Kolonne entsprach, fand in ihr nur eine geringe Anreicherung von ^{15}N statt, während eine starke Abreicherung am Kopf der Kolonne eintrat.

Verschiedene Vorversuche mit gewöhnlichem Stickoxyd dienten zur technischen Erprobung der Anlage. Dabei wurden bereits messbare ^{15}N -Anreicherungen in der Blase festgestellt. Die Hauptversuche sind in der Tab. 1 mitgeteilt. Sie enthält die Temperatur am Kolonnenkopf T, abgeleitet aus dem abgelesenen Dampfdruck p, die Heizleistung L, die isotope Zusammensetzung γ am Kopf und in der Blase, den nach der Beziehung

$$(\gamma/(1-\gamma))_{\text{Blase}}/(\gamma/(1-\gamma))_{\text{Kopf}} = Q \quad (3)$$

ermittelten totalen Trennfaktor Q, die daraus folgende Bodenzahl n und – soweit diese Angabe Interesse hat – die Versuchsdauer in Std. 20 Versuche sind in 4 Gruppen aufgeteilt. Innerhalb jeder Gruppe wurde etwa dieselbe Temperatur eingehalten, die zusammen mit dem Trennfaktor q für den Elementarvorgang in der letzten Spalte von Tab. 1 angegeben ist⁹⁾.

Für die ersten 3 Gruppen kamen als Füllkörper Dixon-Ringe von $2 \times 2,5$ mm aus feinsten oxydierter Kupferdrahtgaze zur Verwendung. Dabei konnte bei den grösseren Heizleistungen eine gewisse Neigung zur Tropfenbildung und zum ruckweisen Transport im Flüssigkeitsfilm beobachtet werden. Diese Feststellung ist wegen der relativ grossen Oberflächenspannung des Stickoxyds¹⁰⁾ von 22 Dyn/cm am Sdp. und 28 Dyn/cm am Smp. nicht unerwartet. In der 4. Versuchsgruppe wurden Wendeln aus 0,1 mm starkem nichtrostendem Stahldraht von 2×2 mm benutzt, welche bei kleinen Heizleistungen eine hervorragende Trennwirkung hatten. Die Länge der Füllung betrug stets 66 cm.

2. Die 1. Gruppe (Vers. 1–5) bei $114,2^\circ$ K diente zur Bestimmung der Einstellzeit bei einer mittleren Heizleistung. Die Halbwertszeit für die Erreichung des Gleichgewichts beträgt etwa 1 Std.; nach 4 Std. ändert sich die Konzentrationsverteilung nicht mehr merklich. Für andere Heizleistungen lassen sich danach die Einstellzeiten abschätzen.

⁹⁾ Der richtige Wert von 2,7% für den relativen Dampfdruckunterschied von ^{14}NO gegen ^{15}NO bei 120° K wurde in Vorträgen in Basel (30. 1. 58) und Zürich (30. 10. 57 und 15. 2. 58) mitgeteilt. W. KUHN, A. NARTEN & M. TÜRKHAUF kannten diese Ergebnisse und veröffentlichten (20. 2. 1958) in einer vorläufigen Mitteilung (Helv. **41**, 669 (1958)) den aus RAYLEIGH-Destillationen abgeleiteten kleineren Trennfaktor von 1,7% für 120° K ohne auf unseren abweichenden Wert Bezug zu nehmen. Im Hinblick auf die langjährige Erfahrung im Basler Institut mit RAYLEIGH-Destillationen hat eine Zürcher Arbeitsgruppe, bestehend aus den Herren M. VECCHI, A. FISCHER und U. PIESBERGEN, die Dampfdrucke der Stickoxyde nochmals eingehend überprüft. Dabei wurde für $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Mischungen die Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes festgestellt, die wir wegen des Basler Resultates angezweifelt hatten⁶⁾. Ausserdem wurden unsere alten Werte für reines ^{15}NO bestätigt. Für uns besteht kein Zweifel, dass der auf Grund von RAYLEIGH-Destillationen abgeleitete Wert von 1,7% bei 120° K für den Trennfaktor der Stickoxyde $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ um 37% zu klein ist.

¹⁰⁾ G. H. CHEESMAN, J. chem. Soc. **1932**, 899.

Tabelle 1. *Rektifikation von Stickoxyd mit 1,93% ¹⁵NO*
 Füllkörperkolonne, effektive Länge (660 mm)

Nr.	T° K	P (mm Hg)	L (Watt)	$\gamma\%$ ¹⁵ NO		Trennfaktor Q	Boden- zahl n	Versuchs- dauer	Bemerkungen
				Kopf	Blase				
(1)	114,4	325	2,24	1,54	1,98	1,29	8	nach 1 Std.	Oxydierte Kupfer- drahtnetze 2 × 2,5 mm T = (114,2 ± 0,4)° K q = 1·030
(2)	113,8	298	2,24	1,43	2,08	1,46	13	nach 2 Std.	
(3)	114,3	320	2,24	1,34	2,11	1,59	15	nach 4 Std.	
(4)	114,6	330	2,24	1,36	2,13	1,58	15	nach 7 Std.	
(5)	114,0	305	2,24	1,34	2,12	1,59	15	nach 16 Std.	
(6)	110,8	198	0,56	1,10	2,39	2,20	25	Endwert abgewartet	Oxydierte Kupfer- drahtnetze 2 × 2,5 mm T = (111,0 ± 0,3)° K q = 1·032
(7)	111,3	210	1,26	1,24	2,42	1,97	21		
(8)	110,7	195	2,24	1,37	2,35	1,73	17		
(9)	111,3	210	3,50	1,50	2,07	1,39	10		
(10)	111,2	207	5,04	1,54	2,03	1,33	9		
(11)	111,3	210	8,96	1,63	2,04	1,26	7		
(12)	120,1	655	2,24	1,34	2,01	1,51	15	Endwert abgewartet	Oxydierte Kupfer- drahtnetze 2 × 2,5 mm T = (119,8 ± 0,5)° K q = 1·027
(13)	119,3	600	3,50	1,46	2,16	1,49	14		
(14)	120,3	670	5,04	1,58	2,09	1,33	10		
(15)	119,7	625	14,0	1,53	2,04	1,34	11		
(16)	111,1	205	2,24	1,16	2,13	1,85	19	nach 7 Std.	Federn aus Stahldraht 2 × 2 mm T = (111,5 ± 0,9)° K q = 1·031 ₅ ((20) nicht vollständig eingestellt)
(17)	110,7	195	2,24	0,78	2,44	3,18	37	nach 24 Std.	
(18)	111,1	205	0,56	0,32	2,25	7,18	62	nach 33 Std.	
(19)	112,4	245	0,56	0,27	2,38	9,01	69	nach 48 Std.	
(20)	111,3	210	5,04	1,31	2,16	1,67	16	nach 56 Std.	

In der 2. Gruppe (Vers. 6–11) bei 111,0° K wurde die Heizenergie um den Faktor 16 variiert und der Endwert der Gleichgewichtseinstellung vor der Probenahme abgewartet. Man sieht, dass die Bodenzahl in diesem Bereich mit zunehmender Heizleistung von 25 auf 7 Böden, d. h. auf den 3,5. Teil, abnimmt. Eine grössere Heizleistung konnte nicht zugeführt werden, weil dann das Sieden bei 200 mm Hg stossweise erfolgte und sich die Kolonne mit Kondensat verstopfte.

Doch konnte bei einem Druck oberhalb von 600 mm Hg bei 119,8° K in der 3. Gruppe (Vers. 12–15) die Heizleistung noch um 50% gesteigert werden. Dem höheren Druck entsprechend ist die Dampfgeschwindigkeit kleiner, so dass sich die Kolonne nicht verstopft. Obwohl der elementare Trennfaktor hier kleiner als in Gruppe 2 ist, wird trotz grösseren Durchsatzes derselbe oder sogar ein besserer totaler Trennfaktor Q erreicht, wie ein Vergleich der Versuche 10 und 11 mit 14 und 15 zeigt. Diese Feststellung ist für den Betrieb von Abstreiferkolonnen (stripper) am leichten Ende der Trennanlage bedeutungsvoll.

In der 4. Gruppe (Vers. 16–20) wurde bei dem relativ kleinen Druck von etwa 200 mm entsprechend T = 111,5° K, mit den oben erwähnten Feder-Füllkörpern gearbeitet. Bei Versuch 16 ist der Endwert nach 7 Std. noch nicht erreicht, wohl aber bei Versuch 17 nach 24 Std. Die Heizleistung betrug 2,24 Watt, ebensoviel wie bei Versuch 8 mit Dixonringen. Im letzteren Falle wurden 17 ideale Böden erreicht,

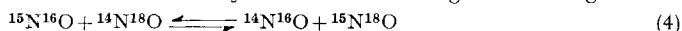
mit den Stahlfedern aber 37. Wie Versuch 18 und 19 zeigen, geht durch Herabsetzung der Heizleistung auf 0,56 Watt die Bodenzahl auf 62 und 69, d. h. fast auf den doppelten Wert hinauf, so dass hier etwa 10 mm Kolonnenlänge einem idealen Boden entsprechen. Dies ist als ein recht günstiges Ergebnis anzusehen und für die Konstruktion der Endstufe einer NO-Rektifikationsanlage von Interesse.

3. Tab. 2 ermöglicht einen Vergleich der Trennfaktoren verschiedener Verfahren und der praktisch bisher optimal erreichten Baulängen für eine e-fache Anreicherung. Ein Verfahren ist natürlich *ceteris paribus* um so höher zu bewerten, je kürzer die Baulängen ausfallen, weil dann der Kapitalbedarf für die Anlage vermindert wird. Dabei schneidet die NO-Rektifikation recht günstig ab. Über die Rektifikation von flüssigem Stickstoff scheinen keine praktischen Erfahrungen vorzuliegen. Die Angabe der Baulänge basiert hier auf der plausiblen Annahme, dass ein idealer Boden ebenfalls nur 10 mm Länge beansprucht. Es muss erwähnt werden, dass beim NO-HNO₃-Prozess in 10 mm weiten Rohren grössere Baulängen, etwa 150 cm, notwendig sind. Doch ist auch bei der Rektifikation von NO mit anderen Baulängen zu rechnen, wenn man den Rohrdurchmesser ändert. Dies soll Gegenstand weiterer Versuche sein.

Tabelle 2. Trennfaktoren und Baulängen verschiedener Verfahren zur Gewinnung von ¹⁵N

Trennverfahren	Autoren	Elementar- Trennfaktor q	Rohr- durch- messer in mm	Länge/ idealen Boden in mm	Kürzeste Baulänge für e-fache Anreiche- rung, mm
1. NO/HNO ₃ -Austausch . . .	SPINDEL & TAYLOR ²⁾³⁾ (1955)	1,055	20	28	500
2. NO-Rektifikation . . .	CLUSIUS & SCHLEICH (1958)	1,032	10	10	310
3. NH ₃ /NH ₄ -Harztaus- taucher	SPEDDING, POWELL & SVEC ¹¹⁾ (1955)	1,026	50	0,17	6,5
4. NH ₃ /NH ₄ NO ₃ -Austausch	THODE & UREY ¹²⁾ (1939)	1,023	10	79	3430
5. N ₂ -Thermoeffusion . . .	CLUSIUS ¹³⁾ (1950)	1,008	8,9	19	2390
6. N ₂ -Rektifikation . . .	LONDON ⁴⁾ (1957)	1,003 ₈	(10)	(10)	(2500)

4. Es sei noch auf eine interessante Möglichkeit hingewiesen, um die Abtrennung der leichten Isotope zu verbessern, sobald eine Anreicherung von ¹⁵N und ¹⁸O auf 30 bis 50% erreicht ist. Sie besteht in der katalytischen Einstellung des Gleichgewichts



Die auf der rechten Seite auftretenden Molekelsorten ¹⁴N¹⁶O und ¹⁵N¹⁸O sollten schätzungsweise eine Dampfdruckdifferenz von 6–8% zeigen und daher mit Leichtigkeit durch Rektifikation voneinander zu trennen sein. Auch dieser Aufgabe beabsichtigen wir nachzugehen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds sind wir für namhafte Mittel zur Durchführung der Versuche zu grossem Dank verpflichtet.

¹¹⁾ F. H. SPEEDING, J. E. POWELL & H. J. SVEC, J. Amer. chem. Soc. **77**, 1393 (1955); **77**, 6125 (1955).

¹²⁾ H. G. THODE & H. C. UREY, J. chem. Phys. **7**, 34 (1939).

¹³⁾ K. CLSIUS, Helv. **33**, 2134 (1950).

Zusammenfassung

Schwerer Stickstoff ist für homogene Brutreaktoren von Bedeutung, falls er billig genug in technischem Maßstab gewonnen werden kann. Die Rektifikation von Stickoxyd dürfte von den bisher vorgeschlagenen Verfahren vom energetischen Standpunkt aus der vorteilhafteste Prozess sein. Er lässt sich weitgehend reversibel gestalten und weist einen grossen elementaren Trenneffekt auf, der nur vom chemischen NO–HNO₃-Verfahren übertroffen wird. Diesem haftet aber der Nachteil an, dass es mit einer Produktion von Schwefelsäure aus reinem Schwefeldioxyd gekoppelt werden muss. Bei der NO-Rektifikation fehlen unerwünschte Nebenprodukte, willkommen ist dagegen die Möglichkeit, gleichzeitig die schweren Sauerstoffisotope ¹⁷O und ¹⁸O zu gewinnen.

Es werden Rektifikationsversuche mit einer gläsernen Kolonne besonderer Konstruktion beschrieben, welche die in das Verfahren gesetzten Erwartungen bestätigen. In einer 10 mm weiten Kolonne wird ein idealer Boden auf 10 mm Länge erreicht. Wegen des grossen Trennfaktors genügt daher bei einem Arbeitsdruck von 200 mm Hg bereits eine Kolonnenlänge von 31 cm zur Verschiebung des Verhältnisses der beiden Isotope um den Faktor e.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

22. Umwandlung von Cardenoliden durch Mikroorganismen

III. Umsetzung von Aglykonen und Glykosiden mit *Fusarium lini* (BOLLEY)¹⁾

4. Mitteilung über Reaktionen mit Mikroorganismen²⁾

von **Ch. Tamm** und **Alice Gubler**

(15. XII. 58)

Die Umwandlung von Steroiden mit Hilfe von Enzymen, die von Mikroorganismen gebildet werden, ist in den vergangenen Jahren in zahlreichen Arbeitskreisen eingehend studiert worden³⁾. Im Vordergrund des Interesses standen dabei, vor allem aus praktisch-technischen Gründen, die C₁₉- und C₂₁-Steroide; denn unter ihnen finden sich wichtige Hormone und Abwandlungsprodukte derselben mit interessanten biologischen Eigenschaften. Das Verhalten der herzwirksamen Glykoside und Aglykone gegenüber derartigen mikrobiellen Enzymssystemen ist unseres Wissens bisher

¹⁾ Aus der Dissertation von ALICE GUBLER, Basel 1958.

²⁾ 3. Mitt.: CH. TAMM & A. GUBLER, Helv. **41**, 1702 (1958).

³⁾ Vgl. die folgenden neueren Übersichtsartikel: J. FRIED, R. W. THOMA, D. PERLMAN, J. E. HERZ & A. BORMAN, Recent Progr. Hormone Res. **11**, 149 (1955); A. WETTSTEIN, Experientia **11**, 465 (1955); S. H. EPPSTEIN, P. D. MEISTER, H. C. MURRAY & D. H. PETERSON, Vitamines and Hormones **14**, 359 (1956); G. M. SHULL, Transact. N. Y. Acad. Sci. Ser. II **19**, 147 (1956); P. TALALAY, Physiol. Review **37**, 362 (1957); E. VISCHER & A. WETTSTEIN, Angew. Chemie **69**, 456 (1957); E. VISCHER & A. WETTSTEIN, Advances in Enzymology **20**, 237 (1958); D. H. PETERSON, Steroid-Symposium des 4. Internationalen Kongresses für Biochemie, Wien, 1.–6. September 1958.