

Das entsprechende *Morpholino*-Derivat IXc konnte nach dieser Methode mit etwa 40% Ausbeute dargestellt werden, das *Piperidin*-Derivat IXb mit etwa 60% Ausbeute.

Die Mikroanalysen wurden durch unser Mikroanalyt. Laboratorium (Leitung Dr. E. HÄBERLI) ausgeführt.

Zusammenfassung

Es wurde eine Reihe von Alkylkohlen säure- und Carbaminsäure-Estern heterocyclischer Aminoalkohole der allgemeinen Formel $C_6H_5CH(OH)-CH_2-N \begin{smallmatrix} \curvearrowright \\ R \end{smallmatrix}$ hergestellt. Diese Verbindungen besitzen im allgemeinen eine nur schwache lokalanästhetische Wirkung. Bei gleicher lokalanästhetischer Wirkung zeichnen sich die Pyrrolidinderivate vor allen anderen hergestellten heterocyclischen Derivaten (mit Ausnahme von V c) durch geringe Giftigkeit aus.

Forschungsabteilung

SIEGFRIED AKTIENGESELLSCHAFT, Zofingen

208. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXV. Weitere Rektifikationsversuche mit Stickoxyd¹⁾

von K. Clusius und M. Vecchi

(30. VII. 59)

1. Die kürzlich beschriebenen Versuche²⁾ zur Anreicherung von schwerem Stickstoff durch Rektifikation von $^{14}NO/^{15}NO$ wurden mit einer Füllkörperkolonne grösseren Durchmessers wiederholt.

Während früher mit einem Apparat von 10 mm lichter Weite gearbeitet wurde, hatte die neue gläserne Säule 20 mm Durchmesser. Als Füllkörper dienten «Braunschweiger Wendeln» 2×2 mm aus 0,1 mm starkem V4-A-Draht von enger Wicklung, die in die Säule auf eine Länge von 620 mm eingerüttelt wurden. Alle übrigen Einrichtungen blieben ungeändert. Zur Erhöhung der Messgenauigkeit wurde wiederum an ^{15}NO angereichertes Material benutzt. Es standen insgesamt 20 l reinstes Stickoxyd mit 1,78% ^{15}NO zur Verfügung.

2. Die Ergebnisse sind in der Tab. zusammengestellt. Die Versuche 1–16 liegen in der Nähe von 112°K mit 4 verschiedenen Heizleistungen, die Versuche 17–25 bei etwa 119°K mit 2 Heizleistungen. Diese belaufen sich auf 1,1 bis 7,2 Watt, was einer Verdampfungsrate von 0,3 bis 1,9 Mol/Std. entspricht, wenn man die Verdampfungswärme zu 3293 cal/Mol am Siedepunkt ansetzt³⁾. Es erscheint im Augenblick nicht nötig noch grössere Apparatedimensionen zu prüfen, weil die hier benutzten Abmessungen im Dauerbetrieb die tägliche Verarbeitung von 10–50 l Stickoxyd in einer Abstreiferkolonne gestatten würden. Die laufende Bereitstellung noch grösserer Gasmengen verlangt in einem Laborbetrieb schon halbtechnische Massnahmen und ist erst für später vorgesehen.

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXIV. Molwärme der Isotope $^{14}N_2$ und $^{15}N_2$, Z. f. Naturforschg. 14a, im Druck.

²⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 42, 232 (1959).

³⁾ H. L. JOHNSTON & W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. 51, 3194 (1929).

Auf der Fig. sind die beobachteten Bodenhöhen in Abhängigkeit von der Heizleistung für totalen Rücklauf dargestellt. Die Kurven 2 bzw. 3 geben nach der Tab. die mit der Säule von 20 mm \varnothing erhaltenen Ergebnisse wieder und beziehen sich auf durchschnittliche Arbeitsdrucke von 230 bzw. 550 mm Hg. Zum Vergleich ist noch auf Kurve 1 das Verhalten der früher untersuchten Säule von 10 mm \varnothing angegeben, wobei die Ergebnisse der damaligen Versuche 17–20 eingetragen sind²⁾. Sie gehören zu einem Druck von etwa 210 mm Hg und können mit Kurve 2 unmittelbar verglichen werden.

Rektifikation von Stickoxyd mit 1,78% ^{15}NO . Füllkörperkolonne von 20 mm \varnothing mit Braunschweiger Wendeln 2×2 mm, effektive Länge 620 mm

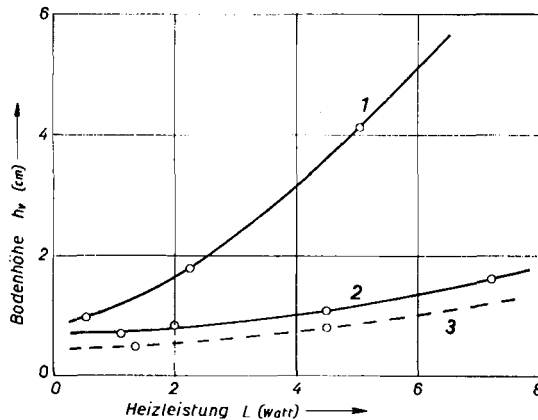
Nr.	T°K	p (mm Hg)	L Watt	$\gamma\%$ ^{15}NO		Trennfaktor \varnothing	Bodenzahl n maximal	Versuchsdauer Std.	Bemerkungen
				Kopf	Blase				
1	111,9	228	1,13	0,15	2,21	15,1		9	$\bar{T} = 111,8^\circ\text{K}$ $q = 1,031$
2	111,2	208	1,13	0,16	2,34	15,0		24	
3	112,0	230	1,13	0,16	2,35	15,1		33	
4	112,1	235	1,13	0,15	2,42	16,5	88	52	
5	111,9	230	2,0	1,07	2,16	2,0 ₅		5,5	$\bar{T} = 111,8_5^\circ\text{K}$ $q = 1,031$
6	112,3	240	2,0	0,36	3,56	10,2		21	
7	111,3	210	2,0	0,39	3,63	9,6		30	
8	111,9	230	2,0	0,39	3,95	10,5	80	44	
9	112,1	235	4,5	0,45	2,44	5,53		8,5	$\bar{T} = 112,4^\circ\text{K}$ $q = 1,031$
10	112,0	230	4,5	0,45	2,48	5,62		24	
11	112,1	235	4,5	0,47	2,48	5,38		32,5	
12	113,2	275	4,5	0,42	2,50	6,07	56	47	
13	112,5	250	7,2	1,12	2,66	2,40		9,5	$\bar{T} = 112,5^\circ\text{K}$ $q = 1,031$
14	112,6	255	7,2	0,77	2,63	3,48		27	
15	112,3	240	7,2	0,74	2,41	3,31		35	
16	112,5	250	7,2	0,71	2,36	3,38	40	50	
17	118,6	550	1,36	0,14	2,42	17,7		6,5	$\bar{T} = 119,0^\circ\text{K}$ $q = 1,028$
18	118,5	540	1,36	0,08	2,13	27,3		23,5	
19	119,1	585	1,36	0,09	2,53	28,8		32,5	
20	119,3	595	1,36	0,09	2,73	31,2		56,5	
21	119,6	545	1,36	0,09	2,74	31,3	126	70	
22	118,6	550	4,5	0,81	2,24	2,80		4	$\bar{T} = 118,6_5^\circ\text{K}$ $q = 1,028$
23	118,8	555	4,5	0,36	3,09	8,84		21	
24	118,6	550	4,5	0,34	2,99	9,0 ₃		30	
25	118,6	545	4,5	0,34	2,95	8,91	80	46	

Man erkennt beim Vergleich von Kurve 1 und 2, dass bei derselben Heizleistung die beobachtete Bodenhöhe h_v für das Rohr mit dem vierfachen Querschnitt, d. h. mit der viermal kleineren Dampfgeschwindigkeit, erheblich geringer ist. Dieser

günstige Einfluss einer kleinen Dampfgeschwindigkeit zeigt sich auch bei der Betrachtung von Kurve 2 und 3. Letztere hat eine noch geringere Bodenhöhe, obwohl der für die Trennung massgebende Ausdruck $\delta = \ln q \approx (q - 1)$ rund 10% tiefer liegt als bei Kurve 2. Die Dampfgeschwindigkeit ist bei 3 annähernd im Verhältnis

$$p_2 T_1 / p_1 T_2 = 550 \cdot 112 / 230 \cdot 119, \text{ d. h. } 2,25\text{mal}$$

kleiner als bei 2. Diese Beobachtung entspricht ganz den in der früheren Arbeit²⁾ mit der 10-mm-Kolonne bei Kupferdrahtnetz-Füllkörpern gemachten Erfahrungen, wenn man die damaligen Versuche 10 und 11 mit 14 und 15 vergleicht.



Experimentelles h_v - I -Diagramm für zwei Kolonnendurchmesser und verschiedenen Druck bei der Rektifikation von $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Gemischen:

Kurve 1 \varnothing 10 mm; $p = 210$ mm Hg

Kurve 2 \varnothing 20 mm; $p = 230$ mm Hg

Kurve 3 \varnothing 20 mm; $p = 550$ mm Hg

Die gefundene optimale Höhe in der 20-mm-Kolonne von nur 5–8 mm für einen idealen Boden ist ein zufriedenstellendes Ergebnis. Es erscheint jedoch richtig, in der Laborpraxis zu Säulen noch grösseren Durchmessers überzugehen, wenn es sich um die Konstruktion von Abstreiferkolonnen handelt. Für die bei höherer Konzentration arbeitenden Endstufen wird man dagegen eine Säule mit geringerem Durchmesser bevorzugen, weil hier die Netzmenge (hold up) auf die Einstellzeit des ganzen Systems entscheidenden Einfluss gewinnt und ohnehin mit kleinen Durchsätzen gearbeitet werden darf. Bei diesen nähert sich aber die Kurve 1 den Kurven 2 und 3 so weit, dass die Verwendung grösserer Kolonnendurchmesser kaum noch einen Vorteil bietet.

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

Zusammenfassung

Die Rektifikationsversuche mit Stickoxyd zur Trennung von $^{14}\text{NO}/^{15}\text{NO}$ -Gemischen werden auf eine Kolonne von 20 mm Durchmesser ausgedehnt. Dabei werden noch günstigere Betriebsverhältnisse als bei dem früher untersuchten Apparat von 10 mm Durchmesser angetroffen. Bei Durchsätzen von etwa 1 Mol/Std. wurden ideale Bodenhöhen von nur 5–8 mm gefunden.

Physikalisch-Chemisches Institut der
Universität Zürich