

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden bei teichochemisch aktiven Systemen allgemeine und quantitative Beziehungen begründet zwischen den für die chemische Erzeugung von Längenänderungen erforderlichen *Stoffmengen*, dem *Elastizitätsmodul* und der *Verschiebung chemischer Gleichgewichte*, welche beim mechanischen Dehnen solcher Systeme auftritt. Die allgemeinen Beziehungen werden auf den Fall der homogenen, Polyvinylalkohol und Polyacrylsäure enthaltenden Gele (homogener pH-Muskel) spezialisiert und angewendet.

Es werden der Elastizitätsmodul solcher Gelfäden in Abhängigkeit vom Neutralisierungsgrade der im Gel enthaltenen Polyacrylsäure, sowie die pH-Änderung, welche bei der mechanischen Dehnung der teilweise neutralisierten Gelfäden im Einbettungsmedium auftritt, gemessen und mit den aus den theoretischen Betrachtungen folgenden Beziehungen verglichen.

Es zeigt sich, dass die quantitativen Beziehungen innerhalb der Messfehler für den homogenen pH-Muskel erfüllt sind, so dass auch mit Hilfe des homogenen pH-Muskels eine quantitative und reversible Verwandlung von chemischer in mechanische Energie möglich ist.

Physikalisch-chemisches Institut
der Universität Basel

43. Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXXV. Gleichzeitige Anreicherung von ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O durch Rektifikation von Stickoxyd¹⁾

von K. Clusius, K. Schleich und M. Vecchi

(15. XII. 60)

1. Die abnorm grossen Trennfaktoren bei den Dampfdrucken der isotopen Stickstoffmonoxyde $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ sind in vorangehenden Arbeiten ausführlich behandelt worden^{2–4)}. Sie rufen geradezu nach der Ausarbeitung eines Verfahrens zur gleichzeitigen Gewinnung der schweren Isotope des Stickstoffs und Sauerstoffs. Mit kleinen gläsernen Rektifikationssäulen wurde bereits eine vielversprechende Anreicherung von ^{15}N durch Tieftemperaturdestillation von Stickoxyd erreicht⁵⁾. Man durfte hoffen, dass die schweren Sauerstoffisotope sich analog verhalten würden, wofür allerdings der Beweis noch ausstand. Auch war die Frage noch nicht angeschnitten worden, ob und wie sich die verschiedenen isotopen Stickoxyde bei der Rektifikation gegenseitig stören. Will man nämlich die Isotope zweier Elemente zugleich in Form einer ihrer Verbindungen trennen, so liegt bei einer zweiatomigen Molekel ein quaternäres Gemisch vor, wenn jedes der beiden Elemente zwei

¹⁾ Tieftemperaturforschung XXXIV (irrtümlich steht dort XXXIII): Helv. 44, 98 (1961).

²⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 41, 1342 (1958).

³⁾ K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER & U. PIESBERGEN, Helv. 42, 1975 (1959).

⁴⁾ K. CLUSIUS, K. SCHLEICH & M. VECCHI, Helv. 42, 2654 (1959).

⁵⁾ K. CLUSIUS & K. SCHLEICH, Helv. 42, 232 (1959); K. CLUSIUS & M. VECCHI, Helv. 42, 1921 (1959).

Isotope besitzt. Im Falle des Stickoxyds handelt es sich sogar um ein hexanäres Gemisch, da Stickstoff zwei Isotope, Sauerstoff aber deren drei aufweist und somit ausser den oben genannten 4 Molekelsorten noch $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ und $^{16}\text{N}^{17}\text{O}$ auftreten.

Die vorliegende Arbeit ist als ein erster Vorstoss zu betrachten, um diese Fragen zu klären und die Eignung der NO-Destillation zur gleichzeitigen Trennung der Stickstoff- und Sauerstoffisotope praktisch zu erproben. Dazu wurde eine Metallkolonne weiterentwickelt, die schon früher in primitiver Form zur Anreicherung des leichten Argonisotops ^{36}Ar gedient hatte⁶⁾. Abgesehen von einer durchgreifenden wärmetechnischen Umgestaltung der Kolonne wurde eine weitgehende Automatisierung und eine erhöhte Betriebssicherheit erreicht, so dass Versuche bis zu 2 Monaten Dauer möglich waren, die programmässig verliefen und nicht etwa infolge des Versagens der Apparatur vorzeitig abgebrochen werden mussten.

2. Diese Entwicklung forderte die Lösung verschiedener Teilprobleme. So hätte wegen der hohen Trennfaktoren trotz der Kleinheit der Apparatur erst eine Gasmenge von 5 bis 10 Kubikmeter Stickoxyd zur Einstellung übersichtlicher und gut messbarer Gleichgewichtszustände ausgereicht. Es ist jedoch zumindest recht unbequem, wenn nicht gar ausgeschlossen, in einem räumlich beschränkten Hochschullaboratorium derartige Mengen reinen Stickoxyds darzustellen und sicher zu handhaben. Daher musste ein Austauschsystem entwickelt werden, um im Kreislauf mit Hilfe einer Lösung wässriger Nitrat-Ionen das an den schweren Stickstoff- und Sauerstoffisotopen verarmte Stickoxyd erneut mit diesen Isotopen zu beladen. Durch diese Massnahme kam man mit weniger als dem hundertsten Teil der sonst notwendigen Gasmenge aus. Zugleich war damit der entscheidende Schritt getan, um das Verfahren von dem Standort einer Stickoxyde produzierenden Fabrik unabhängig zu machen und ihm die billigsten Quellen für ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O zu erschliessen: Wasser und technisches Natriumnitrat.

Weiter wurde die theoretische Konzentrationsverteilung der Isotope in der Kolonne für verschiedene Arbeitsbedingungen untersucht. Als Nebenergebnis erhielt man dabei einen einfachen thermodynamischen Beweis für eine Beziehung der Dampfdrucke der eingangs erwähnten vier isotopen Stickoxyde untereinander, die wir früher empirisch gefunden hatten⁴⁾. Zur Überwachung der Trennvorgänge war noch die Ausbildung eines Analysenganges notwendig, der innert kürzester Frist zuverlässige Ergebnisse für die ^{15}N -, ^{17}O - und ^{18}O -Konzentration lieferte.

Experimenteller Teil

1. Die Einrichtung der mit flüssigem Stickstoff als Kältemittel betriebenen *Rektifikationskolonne* beschreiben wir an Hand von Fig. 1. Ihre drei funktionell verschiedenen Hauptteile, nämlich Blase, Füllkörpersäule und Kopf arbeiten nach dem Prinzip einer reinen Verstärkersäule, da im Betriebszustand eine Zu- und Abfuhr des als Ausgangsmaterial dienenden Stickoxyds lediglich am Kolonnenkopf vorgesehen ist. Die Blase *B1* besteht aus einem kalibrierten Glasrohr, das mittels einer Kupfer-Glaseinschmelzung *G* mit dem Füllkörperrohr verbunden ist. Durch den Kupferstift *C*, der am oberen Ende eine elektrische Heizwicklung *H* auf einem hohlen, mit Isopentan gefüllten, Kupferzylinder trägt, wird dem Kondensat in der Blase eine regulierbare Wärmemenge zugeführt. Ein Durchbrennen der Heizung – z. B. bei einer unvorhergesehenen Entleerung der Blase – wird durch ein Kontaktmanometer verhindert, das den Heizkreis unterbricht, wenn der Dampfdruck des Isopentans einen vorgegebenen Wert überschreitet. Die Temperatur des Heizzylinders lässt sich durch ein Thermoelement T_1 direkt ablesen. Eine Kapillare K_1 erlaubt

⁶⁾ K. CLUSIUS & H. MEYER, Helv. 36, 2045 (1953).

die Entnahme von Stickoxyddampf aus der Blase, sei es zur Analyse, sei es zur Gewinnung von angereicherterem Produkt. Ein kupferner Strahlungsschutz Z ist an der mit kaltem Stickstoffgas auf -100° gekühlten Büchse M befestigt und umgibt die Blase. Nach aussen schliesst unten die Kolonne eine gläserne, versilberte Glocke Gl ab, die auf den Flansch des Metallrings R hochvakuumdicht aufgeschliffen ist. Der Blaseninhalt kann durch Sichtstreifen in dem Schutzmantel und dem Silberbelag der Glocke beobachtet werden, wenn man von unten her beleuchtet. Der seitliche Stutzen St führt zu einer Öldiffusionspumpe mit Ölvorpumpe, welche das nötige Hochvakuum für die gesamte Kolonne erzeugt.

Die eigentliche *Füllkörpersäule* F aus nichtrostendem Stahl hat einen Innendurchmesser von 12 mm und ist auf eine Länge von 265 cm mit den schon früher verwendeten 2×2 mm Wendeln aus 0,1 mm starken nichtrostendem Stahldraht beschickt⁶⁾. Konische Nickelnetze an den Rohrenden verhindern ein Herausfallen der Füllkörper. Am unteren Rohrende sammelt eine ringförmige Nut das in der Kolonne herabrinnde Kondensat und leitet es durch die Kapillare Kp tropfenweise der Blase zu, ohne dass der aufsteigende Dampfstrom behindert wird. Die Tropfenzahl und Gleichmässigkeit des Rücklaufs bietet eine gute und doch einfache Kontrolle für den Arbeitszustand der Kolonne. Das Füllkörperrohr ist zur Herabsetzung äusserer Einstrahlung mit einem eng anliegenden versilberten und polierten dünnen Kupferband auf seine ganze Länge umwickelt. Aus demselben Grunde ist es von 2 blanken Kupferrohren Cu_1, Cu_2 umgeben, zwischen denen der am Kopf der Kolonne verdampfende flüssige Stickstoff gasförmig nach unten streicht. Eine eingelegte Asbestschnur A zwingt dem kalten Stickstoff einen spiralförmigen Weg auf, wodurch ein guter Wärmeübergang bewirkt wird. Drei in 80 cm Abstand angebrachte Messtellen T_2, T_3, T_4 , von denen zwei in Fig. 1 angegeben sind, kontrollieren die Temperaturverteilung längs des röhrenförmigen Strahlungsschutzes. Im Normalbetrieb stellen sich die Temperaturen auf etwa 110 bis 150° K ein, so dass eine sehr wirksame Verminderung der T^4 proportionalen Einstrahlung erreicht wird. Gleichzeitig nutzt diese Vorrichtung die Enthalpie des flüssigen Stickstoffs, die etwa zur Hälfte aus Verdampfungswärme, zur Hälfte aus dem Wärmeinhalt des Gases $\int C_p dT$ zwischen Siedepunkt und Zimmertemperatur besteht, ökonomisch aus. Da das ganze System im Hochvakuum hängt, gibt die Kombination von Vakuummänteln und kaltem Strahlungsschutzrohr eine hervorragende thermische Isolierung. Der noch immer -100° kalte Stickstoff verlässt die Kolonne durch ein Vakuummantelrohr R_1 , worauf seine restliche Kältekapazität anderweitig (s. u.) ausgenutzt wird.

Es ist natürlich ein gewisser Nachteil, dass längs des Schutzrohres ein Temperaturgradient herrscht. Dadurch wird strenge Adiabasie für die Kolonne nur in einem begrenzten Mittelstück erreicht, während sie nach der Blase hin einen zunehmenden Wärmeeinfall, nach dem Kopf hin einen steigenden Wärmeverlust erleidet. Deshalb nimmt das Rücklaufverhältnis von unten nach oben zu und die Höhe eines effektiven Bodens in gleicher Richtung ab. Die später angegebenen Bodenzahlen sind also Durchschnittswerte für die ganze Kolonne. Wir glaubten trotz diesem geringen Nachteil an der beschriebenen Konstruktion festhalten zu sollen, eben weil sie einfach ist und die äusserste Ausnutzung des Wärmeinhalts des flüssigen Stickstoffs gestattet. Die Füllung des Strahlungsschutzrohres mit einem flüssigen Gas, dessen Verdampfungswärme die Einstrahlung kompensiert, während sein Dampfdruck eine genaue Temperatureinstellung gestattet, wäre komplizierter und mit einem viel grösseren Aufwand an Kälteleistung verbunden gewesen⁷⁾. Als Kältemittel käme ausser Stickoxyd selbst unter 2 bis 3 Atmosphären siedendes Methan in Frage.

Der *Kolonnenkopf* enthält den Kondensator Kk für das Stickoxyd; seine wesentlichen Teile bestehen aus dem Behälter B für den flüssigen Stickstoff und dem Kühlfinger Fi . Da flüssiger Stickstoff bei $77,4^\circ$ K siedet, Stickoxyd aber bereits bei $109,5^\circ$ K fest wird, muss ein passender Wärmewiderstand zwischen Kühlbad und Kondensationsstelle eingeschaltet werden. Dies wird so erreicht, dass mit dem beweglichen Stempel Sp die Grösse der Kondensationsfläche passend eingestellt wird. Flüssiger Stickstoff kann sich nämlich nur oberhalb des Stempels befinden, er kann aber nicht zwischen Stempel und Kühlfingerwand unter den Stempel fliessen, weil sich in dem 0,1 mm engen Spalt durch Verdampfung dauernd ein Gaspolster erneuert, das die

⁷⁾ J. MÜHLENPFORDT, T. GAGER, G. SIEWERT & K. ZÜLKE, Proc. Intern. Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 408, verwendeten ein mit flüssigem Äthylen gefülltes Strahlungsschutzrohr bei der Rektifikation von Bortrifluorid zur ^{10}B -Gewinnung.

Flüssigkeitssäule trägt. Durch diese Massnahme wird ein äusserst sparsamer Stickstoffverbrauch erreicht und die am Kühlfinger abgegebene Kälteleistung gegen Niveauschwankungen des flüssigen Stickstoffs in *B* unempfindlich. Ein bestimmter Rektifikationsdruck liess sich bei vorgegebener Heizleistung in der Blase durch die Stempelstellung ganz gut einhalten. Änderungen der Siedetemperatur des Stickstoffs durch Schwankungen des Barometerstandes vollziehen sich so langsam und beeinflussen den Temperatursprung am Stempel prozentual so wenig, dass sie für den Rektifikationsverlauf belanglos sind. Die periodische Zufuhr von flüssigem Stickstoff geschah aus einem 15-l-Vorratsgefäss durch das Vakuumrohr *R*₃ und wurde mit den Niveausonden *N*₁ und *N*₂ gesteuert. Sobald das Stickstoffniveau unter einen mit der beweglichen Sonde *N*₂ einstellbaren Pegel sank, öffnete ein Servomotor ein Ventil, worauf eine bestimmte Menge des im Vorratsgefäss unter 0,2 Atü stehenden flüssigen Stickstoffs eingespritzt wurde. Die jeweiligen Flüssigkeitsstände waren an Ölmanometern ablesbar. Der verdampfende Stickstoff entwich durch die Rohre *R*₁, *R*₂ in den Ringspalt des kupfernen Strahlungsschutzrohrs; seine Menge wurde beim Austreten am warmen Ende mit einem Rotameter kontrolliert. Durch die Stahlröhrchen *K*₂ und *K*₃ wird der Kopf der Füllkörpersäule mit Stickoxyd bespült; sie dienen auch zur Abnahme von Material zu Analysenzwecken. Beide Röhrchen sind durch angelötete Kupferblechstreifen untereinander verbunden, dass ein gewisser Wärmeaustausch im Gegenstrom erzielt wird. Zur Temperaturkontrolle sind die Thermoelemente *T*₅, *T*₆ und *T*₇ angebracht.

2. *Der Stickoxyd-Kreislauf.* Der zur Wiederbeladung mit ¹⁵N, ¹⁷O und ¹⁸O notwendige Gaskreislauf des Stickoxyds lässt sich zweckmässig an Hand des Schemas Fig. 2 verfolgen. Das Gas verlässt die Kolonne durch das Stahlröhrchen *K*₂ und strömt direkt in die beiden Vorratskolben *V*_{1K} und *V*_{2K}, deren Gesamtvolumen 45 l beträgt. Über eine Zapfstelle *Z*₁ mit Hochvakuumanschluss können Analysenproben entnommen werden. Bei geschlossenem Hahn *H*₁ zirkuliert das Monoxyd durch den offenen Hahn *H*₂ weiter, um alsdann durch die beiden in Serie geschalteten U-Rohrfallen *U*₁ und *U*₂ in den Austauscher *A* unten einzuströmen. Die beiden Schenkel der Falle *U*₁ sind mit gekörntem Silicagel gefüllt, während von der Falle *U*₂ lediglich ein Schenkel lose mit Glaswatte gestopft ist.

Der *Austauscher A* besteht aus einem Glasrohr von 30 mm Durchmesser, welches auf eine Länge von 68 cm mit gläsernen RASCHIG-Ringen gefüllt ist, und einer Blase von 2 l Inhalt mit einem seitlichen Hahn *E* zum Ein- und Ausschleusen der Austauscherlösung. Eine vakuumdichte, salpetersäurefeste Kunststoffpumpe *TP*, deren Tourenzahl stufenlos regelbar ist, befördert die Lösung von der Blase nach dem oberen Ende des Füllkörpersrohrs. Das gasförmige Stickoxyd streicht im Gegenstrom von unten nach oben an der herabrieselnden Flüssigkeit vorbei,

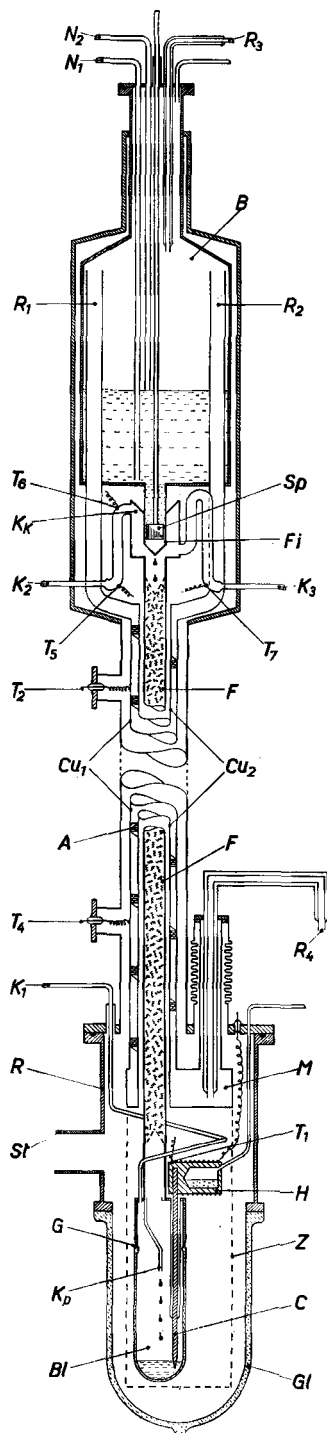


Fig. 1. Kopf und Blase der Vakuumkolonne zur gleichzeitigen Anreicherung von ¹⁵N, ¹⁷O und ¹⁸O durch Rektifikation von Stickoxyd

um wiederbeladen mit schweren Isotopen, feucht und etwas N_2O_3 enthaltend den Austauscher zu verlassen. Eine eingekühlte Glasspirale S_p bewirkt die Ausscheidung von etwa 70% des Wassergehalts, der Rest wird zusammen mit dem mitgeführten Stickstofftrioxyd in den mit Trockeneis gekühlten U-Rohrfallen U_4 und U_3 kondensiert bzw. absorbiert. Das Monoxyd durchströmt diese Fallen in der Reihenfolge: leerer Schenkel, Glaswatte, Blaugel, und verlässt sie völlig trocken und von höheren Stickoxyden befreit. Nach je 24 Betriebsstunden ist es notwendig, die Funktion der U-Rohrfallen zu vertauschen und den NO-Strom mit Hilfe der beiden Hahnbatterien HB_1 und HB_2 umzuleiten. Jetzt werden die Fallen U_1 und U_2 mit Trockeneis eingekühlt und U_3 und U_4 aufgetaut. Der aus der Kolonne kommende, umgeleitete Gasstrom ist völlig trocken und sättigt

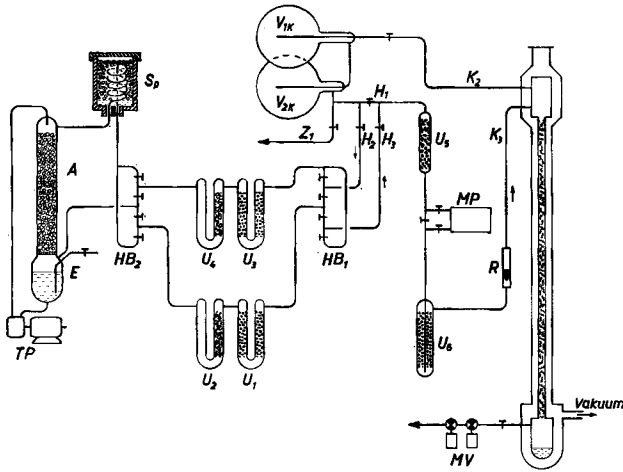


Fig. 2. Strömungsschema des Stickoxyds zur Wiederbeladung mit den schweren Isotopen des Stickstoffs und Sauerstoffs durch Austausch mit konz. Natriumnitratlösung in 1N Salpetersäure

sich in den Fallen U_4 und U_3 mit dem Kondensat, das aus verdünnter Salpetersäure und Stickoxyden besteht, die langsam in den Austauscher zurückgetragen werden, während jetzt die Fallen U_1 und U_2 zur Trocknung des Gases dienen. In dieser Weise lässt sich auf zweckmässige Art ein kontinuierlicher Betrieb einhalten, der jeglichen Verlust an Austauschersubstanz ausschliesst. Die Zusammensetzung der Austauscherlösung ist nicht gleichgültig. Die Konzentration der N-Isotope sollte so hoch wie möglich gemacht werden, so dass konz. Salpetersäure am geeignetsten wäre. Diese ist aber unverwendbar, weil sie von Stickstoffmonoxyd weitgehend zu niederen Stickoxyden reduziert wird. Wir haben daher 1N Salpetersäure verwendet, die bei Zimmertemperatur zu 95% mit Natriumnitrat gesättigt wurde. Die NO_2 -Bildung wird dadurch weitgehend hintenangewiesen, während die Konzentration an NO_3^- -Ionen nahezu so hoch liegt wie in konz. Salpetersäure und die Austauschgeschwindigkeit doch genügend gross bleibt⁸⁾.

⁸⁾ Der isotope Austausch zwischen Stickoxyd und Salpetersäure verschiedener Konzentration wurde untersucht für ^{14}N und ^{15}N von L. N. KAUDER, T. J. TAYLOR & W. SPINDEL, J. chem. Physics 31, 232 (1959); L. L. BROWN & G. M. BEGUN, *ibid.* 30, 1206 (1959), und für ^{18}O und ^{16}O von T. J. TAYLOR & J. C. CLARKE, *ibid.* 31, 277 (1959). Dagegen sind uns keine Arbeiten über Isotopenaustausch und Bildung höherer Stickoxyde bei der Reaktion von Stickoxyd mit schwach sauren Lösungen von Nitraten bekannt. Die bemerkenswert grosse Reaktionsgeschwindigkeit dieser Systeme beim isotope Austausch dürfte mit der Leichtigkeit zusammenhängen, mit der sich das Anhydratisierungsgleichgewicht der salpetrigen Säure einstellt, auch ohne dass ein bestimmter Katalysator beifügt wird. Für andere Reaktionen der salpetrigen Säure, wie die Esterbildung, ist die Eigenschaft einer glatten Anhydridbildung jedenfalls entscheidend, worauf E. CHERBULIEZ & J. P. LEBER, Helv. 35, 644 und 2589 (1952), nachdrücklich hingewiesen haben.

Nach den U-Rohrfallen folgt hinter dem Hahn H_3 ein mit Lithiumhydroxydstücken gefülltes Rohr U_6 , dann die für die Umwälzung des Stickoxyds notwendige Membranpumpe MP und schliesslich eine gekühlte Silicagelfalle U_6 und ein Rotameter R . Hierauf strömt das Gas durch die Zuführung K_3 in den Kolonnenkopf, womit der «Grosse Kreislauf» geschlossen ist. Die Funktion der Reiniger U_5 und U_6 ist besonders wichtig, wenn Hahn H_1 offen, die Hähne H_2 und H_3 aber geschlossen sind, d. h. die Kolonne ohne Austauscher mit dem sog. «Kleinen Kreislauf» betrieben wird. Das Alkalihydroxyd hat dann die Aufgabe, Spuren höherer Stickoxyde zu binden. Lithiumhydroxyd wurde gewählt, weil es die wenigsten störenden Nebenreaktionen, wie N_2O -Bildung, zeigt⁹⁾. Für die Kühlung der Falle U_6 wird der aus der Rektifikationskolonne strömende kalte Stickstoff verwendet und damit noch eine Abkühlung auf -65° erzielt.

3. *Analysen.* Stickoxyd lässt sich zwar unmittelbar im Massenspektrometer messen, doch ist nach unseren Erfahrungen das starke Gedächtnis des Instruments für vorangehende Analysen ausserordentlich störend. Bei mehreren Hundert Gasproben wäre ein jedesmaliges Ausheizen des Spektrometers zeitlich undurchführbar gewesen. Ausserdem hat diese Analysenart den grossen Nachteil, dass man für die Konzentration des seltenen ^{17}O überhaupt keine Angaben und für die anderen Isotope verfälschte Unterlagen erhält, weil $^{14}N^{17}O$ massengleich mit $^{15}N^{16}O$, und $^{15}N^{17}O$ massengleich mit $^{14}N^{18}O$ ist. Wir haben daher das Stickoxyd, wie auch schon andere Autoren, im Hochspannungslichtbogen in der auf Fig. 3 gezeigten Pipette zerstört und den entstandenen Stickstoff und Sauerstoff gemessen¹⁰⁾. Die Elektroden E sind zur gelegentlichen Reinigung eingekittet; ihre Enden bestehen aus 2 mm dickem Reinnickeldraht. Da sie etwas anlaufen, was zu einer Verfälschung der Sauerstoffwerte führen würde, werden sie nach jeder Analyse mit reinem Wasserstoff im Lichtbogen wieder reduziert. Der Zerfall des Stickoxyds ist natürlich unvollständig, es bleibt eine kleine Menge NO im thermischen Gleichgewicht zurück, die bei der Abkühlung zu N_2O_4 oxydiert wird. Damit das Tetroxyd bei der Messung nicht stört, wird die Pipette um 180° gekehrt und am Zapfen Z einige Zeit mit flüssiger Luft gekühlt, bevor der Gasinhalt in das Spektrometer gelassen wird. Dieses bequeme Verfahren gibt sehr nahe die richtigen Werte für die N- und O-Isotope, wenn stets derselbe zeitliche Arbeitsrhythmus für die einzelnen Operationen eingehalten wird. Ein gewisses Gedächtnis ist auch so noch festzustellen. Jedoch lassen sich die störenden Einflüsse ausserordentlich herabmindern, wenn für Kopf und Blase verschiedene Pipetten gebraucht werden, so dass sich zwei aufeinanderfolgende Analysen in einer Pipette nur relativ wenig in der isotopen Zusammensetzung unterscheiden. Für den Stickstoff wurde die Brauchbarkeit des Verfahrens mehrfach durch eine chemische Passage $NO-NO_2-KNO_3-NH_4Cl-N_2$ kontrolliert, wobei der zuletzt elementar vorliegende Stickstoff gemessen und somit jede Anwesenheit von Stickoxyden ausgeschaltet wurde. Alle Analysen wurden mit einem Atlas-Massenspektrometer, Typ CH4, ausgeführt.

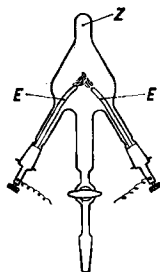


Fig. 3. Pipette zur Zersetzung von NO in N_2 und O_2 im Hochspannungslichtbogen zur Vorbereitung der Isotopen-Analyse

4. Das Stickoxyd stammte aus einer Bombe und war durch Sublimation von höheren Stickoxyden befreit worden. Dazu war eine besondere Hochvakuumapparatur vorgesehen, die Kühlfallen, Ausfrieraschen, Manometer und eine Batterie von Vorrats-Kolben umfasste, von denen

⁹⁾ E. BARNES, J. chem. Soc. 1931, 2605.

¹⁰⁾ So T. J. TAYLOR (unveröffentlicht). Siehe Fussnote¹²⁾ bei E. U. MONSE, W. SPINDEL, L. S. KAUDER & T. J. TAYLOR, J. chem. Physics 32, 1557 (1960).

die grössten 100 l Inhalt hatten. Auch waren Massnahmen getroffen, um den Kolonneninhalt beim Ausfall der Kühlung oder des Vakuums in diesen Ballons aufzufangen. Die Ausblasleitungen der Ölpumpen führten ins Freie.

Trennversuche

1. Es wurden etwa 10 Vorversuche durchgeführt, in deren Verlauf die Apparatur mehrfache Änderungen erfuhr, so dass sie allmählich die vorstehend beschriebene Gestalt annahm. Der kürzeste Vorversuch dauerte 24, der längste 364 Std. Dabei wurden verschiedene technische Einzelheiten erprobt und bereits Isotopenkonzentrate gewonnen, die beim Hauptversuch eingesetzt wurden. Auch fiel bei einem dieser Versuche an der Kopfseite der Kolonne ein Mol «leichtes» Stickoxyd an, das als $K^{14}NO_3$ aufbewahrt wurde und nur noch 0,04% ^{15}N enthielt. Wir beschreiben diese Versuche aber nicht im einzelnen.

2. Von dem Hauptversuch, der nach 1410 Std. beendet wurde, teilen wir die wichtigsten Beobachtungen im folgenden mit.

Die auf Hochvakuum ausgepumpte Rektifikationskolonne wurde zuerst durch Einfüllen von flüssigem Stickstoff aus dem Vorratsgefäss in den Kondensator *B* abgekühlt. Nach 6–8 Std. hatte sich längs des Strahlungsschutzrohrs folgende stationäre Temperaturverteilung eingestellt:

$$T_2: 119^\circ K; \quad T_3: 158^\circ K; \quad T_4: 173^\circ K$$

Das zur Füllung der Kolonne und der beiden Vorratskolben verwendete Stickstoffmonoxyd hatte bereits einen ^{18}O -Gehalt von etwa 0,4%, während die ^{15}N -Konzentration ungefähr der normalen Zusammensetzung (0,37% ^{15}N) entsprach. Das Gas wurde durch die Stahlkapillare K_1 von unten her in die Kolonne eingeblasen. Die Kondensatmenge nahm dauernd zu und breitete sich allmählich längs der Kolonne von oben nach unten aus. Dabei wurde die Flüssigkeit durch den aufsteigenden NO-Strom energisch durchwirbelt, was für die Benetzung der Füllkörper wesentlich war. Schliesslich tropfte das Kondensat in die Blase und wenn deren Inhalt 10 ml betrug, waren zur Füllung der Kolonne, die 45 l fassenden Vorratskolben ungerechnet, ca. 35–37 l Gas notwendig gewesen, was eine Netzmenge (hold up) von 25–27 ml flüssigem NO ergibt. Die Blasenheizung arbeitete mit einer Leistung von 2,5 Watt, während der gewünschte Rektifikationsdruck von 550 mm Hg mit dem beweglichen Stempel eingestellt wurde. Zur Umwälzung des Monoxyds im «Kleinen Gaskreislauf» wurde die Membranpumpe mit einer Förderleistung von 30 l Gas/Std. betrieben.

Nach 141 Betriebsstunden lieferten die Analysen folgende Werte für die isotope Zusammensetzung:

Blase:	5,38% ^{15}N ;	0,24% ^{17}O ;	3,35% ^{18}O
Vorratskolben:	0,19% ^{15}N ;	0,03% ^{17}O ;	0,17% ^{18}O

Obleich der stationäre Endzustand, wie wir aus früheren Versuchen wussten, infolge des grossen Blaseninhalts von 10 ml flüssigem NO (was mehr als einem Drittel der Netzmenge entspricht) noch nicht erreicht war, wurde jetzt der Austauscher in Betrieb gesetzt und der Gasstrom entsprechend umgeleitet. Die Austauscherblase enthielt ca. 1,2 l 1 N Salpetersäure, in welcher 0,7 kg/l Natriumnitrat gelöst waren. Das zur Lösung verwendete Wasser war bereits auf einen Gehalt von 0,61% ^{18}O angereichert¹¹⁾, während die Analyse des Nitratstickstoffs den Normalwert von 0,37% ^{15}N aufwies. Um die Wirksamkeit des Austauschers zu kontrollieren, erfolgte die zweite Probeentnahme bereits nach $1\frac{1}{2}$ Std., in welcher Zeit das Vorrats-NO im Austauscher und in den Kolben V_{1K} und V_{2K} gerade einmal umgewälzt wurde. Die Analyse lieferte:

$$\text{Vorratskolben: } 0,38\% \text{ } ^{15}N; \quad 0,06\% \text{ } ^{17}O; \quad 0,50\% \text{ } ^{18}O$$

Ein Vergleich mit den Werten der voranstehenden ersten Analyse zeigt, dass praktisch ein völliger Isotopenaustausch zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase eingetreten war¹²⁾ und beweist die

¹¹⁾ Wir sind der Firma GEBR. SULZER AG in Winterthur für die Überlassung von Wasserproben erhöhten ^{18}O -Gehalts zu grossem Dank verpflichtet.

¹²⁾ Die Minderung der ^{18}O -Konzentration von 0,61% im Lösungsmittel auf 0,50% im Gas erklärt sich aus der Einführung gewöhnlichen Sauerstoffs mit den Nitrat-Ionen.

Brauchbarkeit der gewählten Anordnung zur Wiederbeladung mit den schweren Isotopen. Es sei noch vermerkt, dass zu Kontrollzwecken die gesammelten, abgereicherten Austauschertlösungen später auf ihren ^{15}N -Gehalt hin analysiert wurden, wobei ein Wert von 0,21% ^{15}N gefunden wurde. Das Resultat stimmt gut mit den jeweils vor dem Wechsel der Lösung im Gas gemessenen ^{15}N -Konzentrationen überein.

Nach 334 Betriebsstunden war der Vorrat auf

0,20% ^{15}N ; 0,05% ^{17}O ; 0,32% ^{18}O

abgereichert. Es wurde erstmals die Austauschertlösung zu 3/4 entnommen und durch neue Lösung ersetzt. Gleichzeitig konnte eine automatische Entnahmeverrichtung eingeschaltet werden, die in Intervallen von 5 Min. über zwei Magnetventile (*MV* in Fig. 2) je 3,5 ml (20°/720 mm Hg) gasförmiges Stickoxyd aus der Blase entnahm, also in 24 Std. ca. 1 l angereichertes Produkt.

Eine nach 525 Betriebsstunden abgezogene Probe lieferte bei der Analyse in der

Blase: 7,30% ^{15}N ; 0,58% ^{17}O ; 10,49% ^{18}O und in den
Vorratskolben: 0,20% ^{15}N ; 0,05% ^{17}O ; 0,37% ^{18}O

Die Erneuerung der Austauschertlösung war angezeigt, ebenso mussten einige l normales Stickoxyd als Ersatz für das der Kolonne im Laufe des Versuchs entzogene schwere Gas nachgeschoben werden. Diese Arbeitsweise wurde weiterhin eingehalten und erst nach 933 Betriebsstunden die Produktion des Konzentrats eingestellt. Die mit dem eingehaltenen Rücklaufverhältnis und den übrigen Rektifikationsbedingungen erzielte Anreicherung ist nachstehend aufgeführt:

Blase: 4,20 ^{15}N ; 0,57% ^{17}O ; 10,30% ^{18}O
Vorratskolben: 0,19 ^{15}N ; 0,06% ^{17}O ; 0,39% ^{18}O

Um den Kolonneninhalt wieder auf höhere Isotopenkonzentrationen zu bringen, wurde vorerst die Austauschertlösung noch einmal erneuert und ohne Entnahme weitergearbeitet.

Nach 1053 Betriebsstunden betrug der Gehalt in der

Blase: 6,81% ^{15}N ; 0,78% ^{17}O ; 19,50% ^{18}O .

Darauf wurde der «Grosse Austauscherkreislauf» abgeschaltet, die Vorratskolben am Kopf der Kolonne wurden entleert und nur noch einer der beiden Ballons mit NO -Konzentrat aufgefüllt. Die Gasumwälzung erfolgte von nun an im «Kleinen Kreislauf». Wir hatten ca. 38 l angereichertes Stickoxyd gesammelt, dessen Analyse 7,12% ^{15}N , 0,46% ^{17}O und 7,94% ^{18}O ergab. Dieses Konzentrat wurde in zwei Schritten verarbeitet. Der zeitliche Verlauf der ^{15}N - und ^{18}O -Konzentration am Kopf und in der Blase der Kolonne während dieser Periode ist auf Fig. 6 zu ersehen, ebenso der Wert der sich daraus ergebenden Trennfaktoren für die Isotope. Bereits vor dieser Versuchsphase war der Blaseninhalt allmählich auf ca. 1 ml vermindert worden. Es dauerte etwa 141 Std., bis mit der ersten Füllung der stationäre Endzustand annähernd erreicht war, so dass nach total 1193 Betriebsstunden das abgereicherte Stickoxyd im Vorratskolben noch einmal durch eine zweite Füllung ersetzt werden konnte. Dieser Zeitpunkt ist in Fig. 6 durch die gestrichelte Ordinate markiert. Der Kolonneninhalt wurde erneut ins Gleichgewicht gebracht und alsdann der Versuch nach 1410 Stunden abgebrochen. Folgende Endwerte wurden in der Blase und am Kopf gefunden:

Blase: 25,32% ^{15}N ; 1,33% ^{17}O ; 47,50% ^{18}O
Vorratskolben: 0,61% ^{15}N ; 0,12% ^{17}O ; 0,23% ^{18}O

Am Ende des Versuchs wurden 5 l Stickoxyd mit 21,86% ^{15}N , 1,30% ^{17}O und 39,73% ^{18}O dem unteren Teil der Kolonne entzogen, während der 25 l betragende Rest des Inhalts mit 4,48% ^{15}N , 0,51% ^{17}O und 8,67% ^{18}O aufgefangen wurde.

Der mittlere Tagesverbrauch der Kolonne betrug während des Betriebs etwa 10 l flüssigen Stickstoff. Davon entfielen rund 2/3 auf Verdampfungsverluste der Vorratsbehälter, den Strahlungseinfall und Wärmezufuhr durch strömendes Stickoxyd u. dgl. Aus der Heizleistung berechnet sich für die Produktionsphase zwischen der 334. und 933. Betriebsstunde ein durchschnittliches Rücklaufverhältnis von 400. Der Druckabfall längs der Kolonne überstieg nie 2 mm Hg.

Theoretischer Teil

1. Bevor wir den beschriebenen Versuch analysieren, soll die Konzentrationsverteilung in dem polynären Isotopengemisch der Stickoxyde längs der Kolonne ermittelt werden. Wir verweisen allgemein auf die verschiedenen Standardwerke und Ar-

beiten, die sich mit solchen Aufgaben befasst haben¹³⁾. In unserem Fall handelt es sich um ein System mit den 6 Komponenten ¹⁴N¹⁶O, ¹⁴N¹⁷O, ¹⁴N¹⁸O, ¹⁵N¹⁶O, ¹⁵N¹⁷O und ¹⁵N¹⁸O. Die Konzentration des seltenen ¹⁷O bleibt unter allen Umständen klein. Wir haben dieses Isotop in unseren Rechnungen zwar berücksichtigt und teilen die Ergebnisse weiter unten mit, beschränken uns aber bei der folgenden Diskussion der Übersichtlichkeit und Kürze halber auf 4 Komponenten. Wir bezeichnen die Molenbrüche mit

$$\gamma_1: ({}^{14}\text{N}^{16}\text{O}); \gamma_2: ({}^{15}\text{N}^{16}\text{O}); \gamma_3: ({}^{14}\text{N}^{18}\text{O}); \gamma_4: ({}^{15}\text{N}^{18}\text{O}).$$

Es sind so die Molekelsorten berücksichtigt, welche alle bei der NO-Rektifikation auftretenden Besonderheiten verursachen. Der Indexzusatz 0 bezeichne die Zusammensetzung des Vorrats am Kopf der Rektifikationssäule, also γ_{10} , γ_{20} usw.; der Indexzusatz e deute auf die Zusammensetzung im stationären Zustand an einer beliebigen Stelle der Rektifikationssäule, besonders aber in der Blase hin, γ_{1e} ; γ_{2e} usw. Weiter sei der Trennparameter δ_{ik} zwischen zwei isotopen Molekelsorten definiert als

$$\delta_{ik} = \ln (p_i/p_k), \tag{1}$$

wobei p_i den Dampfdruck der reinen leichten, p_k den der reinen schweren Molekelsorte bezeichnet. In unserem Falle gibt δ_{12} den Trennparameter zwischen ¹⁴N¹⁶O und ¹⁵N¹⁶O an, δ_{13} gilt für ¹⁴N¹⁶O gegen ¹⁴N¹⁸O usw. Bei Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes, das für das System ¹⁴N¹⁶O/¹⁵N¹⁶O eigens nachgeprüft und bestätigt wurde³⁾, wird dann

$$\begin{aligned} \gamma_{1e} &= \frac{\gamma_{10}}{\gamma_{10} + \gamma_{20} e^{n\delta_{12}} + \gamma_{30} e^{n\delta_{13}} + \gamma_{40} e^{n\delta_{14}}} \equiv \frac{\gamma_{10}}{\eta}, \\ \gamma_{2e} &= \frac{\gamma_{20}}{\gamma_{10} e^{-n\delta_{12}} + \gamma_{20} + \gamma_{30} e^{n\delta_{23}} + \gamma_{40} e^{n\delta_{24}}} \equiv \frac{\gamma_{20}}{\vartheta}, \\ \gamma_{3e} &= \frac{\gamma_{30}}{\gamma_{10} e^{-n\delta_{13}} + \gamma_{20} e^{-n\delta_{23}} + \gamma_{30} + \gamma_{40} e^{n\delta_{34}}} \equiv \frac{\gamma_{30}}{\iota}, \\ \gamma_{4e} &= \frac{\gamma_{40}}{\gamma_{10} e^{-n\delta_{14}} + \gamma_{20} e^{-n\delta_{24}} + \gamma_{30} e^{-n\delta_{34}} + \gamma_{40}} \equiv \frac{\gamma_{40}}{\varkappa}. \end{aligned} \tag{2}$$

Unter n ist die Zahl der in der Kolonne wirksamen Trennstufen zu verstehen. Bei der Ableitung des Gleichungssystems (2) ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die Höhe eines idealen Trennbodens von der isotopen Zusammensetzung des Trennguts unabhängig ist, eine Annahme, die naheliegend aber keineswegs selbstverständlich ist. Die Nenner im System (2) werden durch die griechischen Buchstaben η , ϑ , ι , \varkappa definitionsmässig abgekürzt. Mit Berücksichtigung der Definition (1) ergeben sich dann die Identitäten

$$\begin{aligned} \delta_{ik} - \delta_{im} &= \delta_{mk} & \text{oder speziell} & \begin{cases} \delta_{13} - \delta_{12} = \delta_{23} \\ \delta_{14} - \delta_{12} = \delta_{24} \end{cases}, \\ \delta_{ik} - \delta_{im} &= \delta_{nk} - \delta_{nm} & \text{oder speziell} & \delta_{14} - \delta_{13} = \delta_{24} - \delta_{23}. \end{aligned} \tag{3}$$

Damit existieren zwischen η , ϑ , ι , \varkappa folgende einfache Beziehungen:

$$\begin{aligned} \eta &= \gamma_{10} + \gamma_{20} e^{n\delta_{12}} + \gamma_{30} e^{n\delta_{13}} + \gamma_{40} e^{n\delta_{14}}, \\ \vartheta &= \eta e^{-n\delta_{12}}, \quad \iota = \eta e^{-n\delta_{13}}, \quad \varkappa = \eta e^{-n\delta_{14}}, \end{aligned} \tag{4}$$

¹³⁾ Z. B. W. KUHN, *Helv.* 25, 252 (1942), und spätere Veröffentlichungen.

und es werden

$$\gamma_{1e} = \gamma_{10}/\eta, \quad \gamma_{2e} = \gamma_{20} e^{n\delta_{12}}/\eta, \quad \gamma_{3e} = \gamma_{30} e^{n\delta_{13}}/\eta, \quad \gamma_{4e} = \gamma_{40} e^{n\delta_{14}}/\eta. \quad (5)$$

Diese Zusammenhänge erleichtern die Berechnung der Gleichgewichtskurven als Funktion von n ungemein, weil die Werte des Nenners η , der zugleich die Summe der Zähler in den Gleichungen (5) darstellt, für alle Molekelsorten gelten.

2. Mit Hilfe der Gleichung 5 lässt sich sofort beweisen, dass auch

$$\delta_{12} + \delta_{13} = \delta_{14} \quad (6)$$

sein muss. Dieser Zusammenhang ist in den Identitäten (3) noch nicht enthalten. Er bedeutet physikalisch wegen der Definition für die Dampfdrucke der reinen isotopen Molekelsorten

$$\ln \frac{p_1}{p_2} + \ln \frac{p_1}{p_3} = \ln \frac{p_1}{p_4},$$

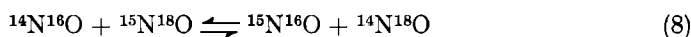
d. h.

$$\ln p_1 + \ln p_4 = \ln p_2 + \ln p_3$$

oder

$$p_1 \cdot p_4 = p_2 \cdot p_3, \quad (7)$$

eine Beziehung, die von uns empirisch gefunden, aber noch nicht als notwendig bewiesen wurde⁴). Dies sei nachgeholt, indem wir das Massenwirkungsgesetz auf die Austauschreaktion



anwenden. Dann gilt für das Ausgangsmaterial

$$\gamma_{10} \gamma_{40} / \gamma_{20} \gamma_{30} = K_0 \quad (9a)$$

und für den Blaseninhalt

$$\gamma_{1e} \gamma_{4e} / \gamma_{2e} \gamma_{3e} = K_e. \quad (9b)$$

Im Idealfall handelt es sich in einer Kolonne um isotherme Destillationsvorgänge. Da die Massenwirkungskonstanten idealer athermischer Gemische, wie sie bei isotopen Molekelsorten vorliegen, nur von T , aber nicht von γ abhängen, muss $K_0 = K_e$ sein oder

$$\gamma_{10} \gamma_{40} / \gamma_{20} \gamma_{30} = \gamma_{1e} \gamma_{4e} / \gamma_{2e} \gamma_{3e}. \quad (10)$$

Das heisst mit anderen Worten: *Herrscht an einem Punkt der Trennanlage thermodynamisches Gleichgewicht, so herrscht nach Einstellung des stationären Endzustandes an allen Punkten der Trennanlage dieser Gleichgewichtszustand.* Setzt man jetzt in Gl. (10) auf der rechten Seite für die γ_e ihre Werte aus (5) ein, so wird

$$\frac{\gamma_{10} \gamma_{40}}{\gamma_{20} \gamma_{30}} = \frac{\gamma_{10} \gamma_{40}}{\gamma_{20} \gamma_{30}} \cdot \frac{e^{n\delta_{14}}}{e^{n(\delta_{12} + \delta_{13})}}. \quad (11)$$

Dieser Zusammenhang verlangt, dass sich die e-Funktionen exakt wegheben, dass also die Bedingung (6) und damit auch die zu beweisende Beziehung (7) gilt.

3. Weiter sei überlegt, wie die Anreicherung der interessierenden Isotope ^{15}N und ^{18}O am einfachsten durch die bekannten γ -Werte und die zunächst unbekannte Bodenzahl n zu beschreiben ist. Die Anreicherung an ^{15}N ist gegeben durch seine Anwesenheit in γ_{2e} und γ_{4e} , die von ^{18}O durch γ_{3e} und γ_{4e} . Es gilt daher

$$\gamma_e(^{15}\text{N}) = \gamma_{2e} + \gamma_{4e}, \quad (12a)$$

$$\gamma_e(^{18}\text{O}) = \gamma_{3e} + \gamma_{4e}. \quad (12b)$$

Es genügt, eines der beiden Isotope zu betrachten, etwa den schweren Stickstoff in (12a); dann ergibt sich durch Koeffizientenvertauschung der Zusammenhang für das andere Isotop. Der totale Trennfaktor sei definiert durch

$$Q(^{15}\text{N}) = \frac{\gamma_e(^{15}\text{N})}{1 - \gamma_e(^{15}\text{N})} \cdot \frac{(1 - \gamma_0)^{15}\text{N}}{\gamma_0(^{15}\text{N})} = \frac{(\gamma_{2e} + \gamma_{4e})(\gamma_{10} + \gamma_{30})}{(\gamma_{1e} + \gamma_{3e})(\gamma_{20} + \gamma_{40})} \quad (13)$$

Die rechte Seite von (13) folgt wegen

$$\gamma_1 + \gamma_2 + \gamma_3 + \gamma_4 = 1 \quad (14)$$

Unter Heranziehung von (5) erhält man

$$Q(^{15}\text{N}) = \frac{\gamma_{10} \gamma_{20} e^{n\delta_{12}} + \gamma_{10} \gamma_{40} e^{n\delta_{14}} + \gamma_{20} \gamma_{30} e^{n\delta_{13}} + \gamma_{30} \gamma_{40} e^{n\delta_{14}}}{\gamma_{10} \gamma_{20} + \gamma_{10} \gamma_{40} + \gamma_{20} \gamma_{30} e^{n\delta_{12}} + \gamma_{30} \gamma_{40} e^{n\delta_{13}}} \quad (15)$$

$$= \frac{e^{n\delta_{12}}(\gamma_{10} \gamma_{20} + \gamma_{10} \gamma_{40} e^{n(\delta_{14} - \delta_{12})}) + \gamma_{20} \gamma_{30} + \gamma_{30} \gamma_{40} e^{n(\delta_{14} - \delta_{13})}}{\gamma_{10} \gamma_{20} + \gamma_{10} \gamma_{40} + \gamma_{20} \gamma_{30} e^{n\delta_{12}} + \gamma_{30} \gamma_{40} e^{n\delta_{13}}} \quad (16)$$

Berücksichtigt man nun Gl. (6) und den Umstand, dass die Massenwirkungskonstante K von Gl. (9a) bzw. (9b) sehr nahe den Wert 1 hat, so wird

$$\gamma_{10} \gamma_{40} \approx \gamma_{20} \gamma_{30} \quad (17)$$

Die Klammer im Zähler von (16) hebt sich dann gegen den Nenner fort und es wird

$$Q(^{15}\text{N}) = e^{n\delta_{12}} \quad (18a)$$

und entsprechend

$$Q(^{18}\text{O}) = e^{n\delta_{13}} \quad (18b)$$

4. Wir zeigen noch die Berechtigung des Ansatzes (17) in dem uns interessierenden Temperaturbereich. Die Massenwirkungskonstante der Austauschreaktion (8) lässt sich in diesem Bereich, in dem die Rotation voll, die innere Schwingung aber noch nicht erregt ist, aus der Beziehung abschätzen

$$\log K = -\frac{\Delta E_0}{4,57 T} + \frac{3}{2} \log \frac{M_{32} M_{31}}{M_{30} M_{33}} + \log \frac{J_{32} J_{31}}{J_{30} J_{33}} \quad (19)$$

ΔE_0 bedeutet die Differenz der Nullpunktenergien, M bzw. J die Massen bzw. Trägheitsmomente der isotopen Molekeln. Ferner ist angenommen, dass sich die Anteile der beim Stickoxyd wegen der Aufspaltung des Grundzustandes erheblichen Elektronenwärme untereinander kompensieren. Die Nullpunktenergie E_0 des $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ist

$$E_0 = h c \left(\frac{1}{2} \omega_e - \frac{1}{4} \omega_e x_e \right) \quad (20)$$

$$\text{mit } \omega_e = 1906,7 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \omega_e x_e = 14,5 \text{ cm}^{-1}.$$

Der Beitrag des anharmonischen Gliedes zur Differenz der Nullpunktenergien ist verschwindend klein, so dass man mit PLANCK's Konstante h und Lichtgeschwindigkeit c erhält

$$\Delta E_0 = (1/2) h c \cdot 1906,7 (-1,0000 - 0,95530 + 0,98206 + 0,97372) \text{ erg, d. h. } 1,32 \text{ cal.}$$

Die Frequenz des Grundzustandes der isotopen Molekelsorten ergibt sich dabei aus der des $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ durch Multiplikation mit der Wurzel aus dem Verhältnis der reduzierten Massen $\sqrt{\mu/\mu_1}$. Der numerische Wert von Gl. (19) wird also

$$\log K = -\frac{1,32}{4,57 T} + 0,00043. \quad (21)$$

Für unsere Versuchstemperatur von 118°K wird $K^{118^\circ} = 0,9954$ und für Zimmertemperatur $K^{290^\circ} = 0,9992$, woraus sich die Berechtigung des Ansatzes Gl. (17) ergibt.

5. Bei Anwesenheit von ^{17}O gilt ferner in Konzentrationsbereichen, in denen $\gamma(^{18}\text{O}) < 0,15$ ist

$$Q(^{17}\text{O}) \approx e^{\delta_{18}n/2}, \quad (22)$$

wenn man für isotope Molekeln mit halber Massendifferenz auch δ zur Hälfte für die zugehörige Atomsorte nimmt. Aus Gl. (18b) und (22) folgt dann

$$Q(^{17}\text{O}) \approx \sqrt{Q(^{18}\text{O})} \quad \text{für } \gamma(^{18}\text{O}) < 0,15. \quad (23)$$

Bei höheren ^{18}O -Konzentrationen sinkt der Trennfaktor für ^{17}O rasch unter den Wert $\sqrt{Q(^{18}\text{O})}$, weil die ^{17}O -Konzentration mit zunehmender Bodenzahl einem Maximum zustrebt und dann wieder abnimmt, wie im folgenden erörtert ist. Diese enorme Minderung des totalen Trennfaktors für ^{17}O veranschaulicht die ausserordentlichen Schwierigkeiten, dieses begehrte Isotop anzureichern.

Diskussion der Ergebnisse

1. Von besonderem Interesse ist zunächst der theoretische Verlauf, der sich im stationären Zustand für die einzelnen Molekelsorten längs der Kolonne, d.h. als Funktion der Bodenzahl n nach den Gl. (2) bzw. (5) ohne Entnahme von Produkt einstellt. Es wurden alle 6 Molekelsorten berücksichtigt. Die Verteilung ist auf Figur 4 für den Fall dargestellt, dass der Kopf der Kolonne mit Stickoxyd normaler Zusammensetzung bei 118°K gespeist wird; diese Temperatur entspricht dem eingehaltenen mittleren Arbeitsdruck von 550 mm Hg. Die normale Zusammensetzung ergibt sich aus den Häufigkeiten der N- und O-Isotope bei statistischer Verteilung nach Tabelle 1.

Tabelle 1. Statistische Häufigkeit der Molekelsorten des Stickoxyds

99,635 % ^{14}N	$\gamma_{10} = \gamma(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) = 0,99393385$
0,365 % ^{15}N	$\gamma_{20} = \gamma(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) = 0,00364115$
99,7575 % ^{16}O	$\gamma_{30} = \gamma(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) = 0,00202558$
0,0392 % ^{17}O	$\gamma_{40} = \gamma(^{15}\text{N}^{18}\text{O}) = 0,00000742$
0,2033 % ^{18}O	$\gamma_{50} = \gamma(^{14}\text{N}^{17}\text{O}) = 0,00039057$
	$\gamma_{60} = \gamma(^{15}\text{N}^{17}\text{O}) = 0,00000143$

Die δ -Werte wurden auf Grund der früheren Messungen^{2,4)} berechnet und die numerischen Koeffizienten wegen der Beziehung (6) nochmals ausgeglichen. So ergaben sich die Gleichungen und Werte der Tabelle 2. Die für das Isotop ^{17}O geltenden Trennparameter δ_{15} für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ und δ_{16} für $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ sind unter der Annahme aufgestellt, dass $\delta_{15} = (1/2) \delta_{13}$ und $\delta_{16} = \delta_{14} - (1/2) \delta_{13}$ gesetzt werden darf, wo für früher die Begründung gegeben wurde⁴⁾.

Aus Figur 4 ersieht man, dass im Beharrungszustand am Kopf der Kolonne fast reines $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und in der Blase fast reines $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ vorhanden ist, falls die Bodenzahl n

grösser als 350 wird. Die 4 übrigen Molekelsorten durchlaufen dagegen Maxima, wobei $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ einen Höchstwert von 12%, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ einen solchen von 41,5% erreicht. Der $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ -Gehalt steigt nicht höher als auf 0,34% und der von $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ nicht höher als 0,17%. Um den Verlauf dieser Konzentrationen überhaupt darstellen zu können, sind sie im oberen Streifen der Figur 4 in 50facher Überhöhung wiedergegeben. Für praktische Anwendungen interessiert vor allem der Verlauf der absoluten ^{18}O - und ^{15}N -Konzentrationen, der sich durch Superposition der Kurven ergibt, welche die betreffenden Atomsorten führen. Man erhält so die gestrichelten Kurven für ^{18}O bzw. ^{15}N , die sich für hohe n -Werte beide an die Kurve für $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ anschmiegen. Bei niedrigen n -Werten geht die ^{18}O -Kurve in die für $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, die ^{15}N -Kurve in die für $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ über – das ist einleuchtend, weil die beiden schweren Isotope in der Nähe des Kopfes der Kolonne praktisch nur als $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ vorkommen.

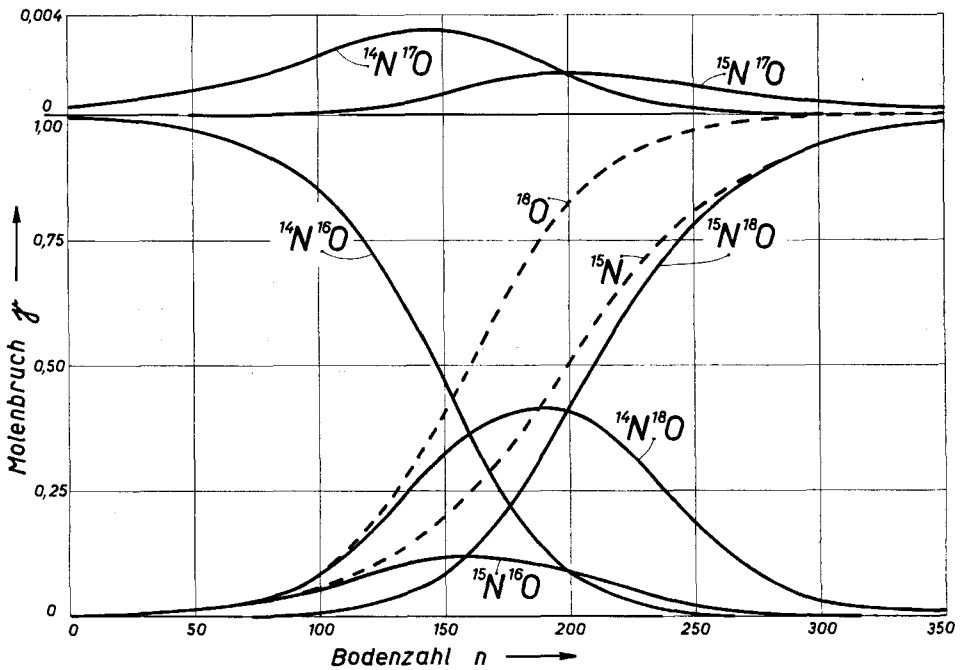


Fig. 4. Theoretisch zu erwartender Konzentrationsverlauf der 6 im gewöhnlichen Stickoxyd vorhandenen Molekelsorten (die Ordinate von $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$ ist dabei 50fach überhöht) in Abhängigkeit von der effektiven Bodenzahl n für 118°K

Dabei ist vorausgesetzt, dass 1. am Kopf der Kolonne Stickoxyd normaler isotoper Zusammensetzung mit statistischer Verteilung vorliegt, 2. mit unendlich hohem Rücklauf gearbeitet wird, also keine Entnahme stattfindet, 3. der stationäre Endzustand erreicht ist, was entweder nach sehr langer Versuchsdauer oder bei spontaner Einstellung der Austauschgleichgewichte zwischen den isotopen Molekelsorten zutrifft.

Figur 4 veranschaulicht weiter, dass wegen des grossen Elementareffekts die Bodenzahl beim NO-Verfahren kleiner als bei jedem anderen bisher bekannten Rektifikationsprozess zur Anreicherung der schweren N- und O-Isotope ist. Es geht dies schon daraus hervor, dass unter vergleichbaren Umständen die Anreicherung eines

Isotops vom Produkt $n\delta$ und nicht von n allein abhängt. Die Wasserrektifikation benötigt nach praktischen Erfahrungen für die ^{18}O -Darstellung etwa 2500 Böden, also den 7fachen Aufwand¹⁴⁾. Die bisher kaum durchgeführte Rektifikation von flüssigem Sauerstoff verlangt schätzungsweise etwa 1500 Böden¹⁵⁾. Bei der NO-Rektifikation liesse sich die Zahl der Böden noch um ca. 13% senken, so dass man mit 300 Böden auskäme, wenn man dicht über der Temperatur des Tripelpunktes ($\sim 110^\circ\text{K}$) arbeiten würde. Die δ -Werte sind für diesen noch günstigeren Fall in der Tabelle 2 ebenfalls angegeben.

Tabelle 2. *Dampfdruckverhältnisse und Trennparameter isotoper Stickoxyde*

System	118° K	110° K	
$^{14}\text{N}^{18}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O} : \log(p_1/p_2) = \frac{3,042}{T} - 13,53 \cdot 10^{-3}$	0,0282	0,0319	δ_{12}
$^{14}\text{N}^{18}\text{O}/^{14}\text{N}^{16}\text{O} : \log(p_1/p_3) = \frac{4,399}{T} - 20,42 \cdot 10^{-3}$	0,0388	0,0441	δ_{13}
$^{14}\text{N}^{18}\text{O}/^{15}\text{N}^{18}\text{O} : \log(p_1/p_4) = \frac{7,441}{T} - 33,95 \cdot 10^{-3}$	0,0670	0,0760	δ_{14}
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{17}\text{O} : \log(p_1/p_5) = \frac{2,200}{T} - 10,21 \cdot 10^{-3}$	0,0194	0,0220	δ_{15}
$^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{17}\text{O} : \log(p_1/p_6) = \frac{5,241}{T} - 23,74 \cdot 10^{-3}$	0,0476	0,0540	δ_{16}

2. Um die Konzentrationsverteilung von Figur 4 zu erreichen, muss man voraussetzen, dass sich die Gleichgewichte zwischen den verschiedenen isotopen Molekelsorten spontan einstellen, andernfalls müsste man eine ausserordentlich lange Wartezeit in Kauf nehmen, bis sich bei einem praktischen Versuch der in Figur 4 angegebene Endzustand einstellt. Denn der Transport der einzelnen Molekelsorten am Kopf der Kolonne ist je nach der Konzentration γ_0 und dem dazugehörigen δ -Wert sehr verschieden. Neben der häufigsten Molekelsorte $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, deren Konzentration im Vorrat 99,39% nach Tabelle 1 ausmacht, sind die schwereren Molekeln so selten, dass man zu Beginn des Versuchs annehmen darf, sie werden unabhängig voneinander in die Kolonne transportiert. Solange am Kopf der Kolonne ein merklicher vertikaler Konzentrationsgradient noch nicht existiert, ist der Transport $\gamma \cdot \delta$ proportional. Es herrschen daher folgende Transportverhältnisse für jedes Mol rücklaufendes Kondensat:

Anfangstransport der Molekelsorte	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{17}\text{O}$
in Millimol/Mol NO	0,096	0,082	0,000 ₄₈	0,007 ₆	0,000 ₁

Dabei ist angenommen, dass das Stickoxyd eine Nitrat-Austauscheranlage zur Wiederbeladung mit schweren Isotopen passiert hat. Wegen der von 1 etwas abweichenden Gleichgewichtskonstanten wird dadurch die $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration um 6% verringert, die $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Konzentration um 2% erhöht gegenüber den Werten in der Nitratlösung¹⁶⁾. Dies ist insofern nicht belanglos, als dadurch die Transporte der Iso-

¹⁴⁾ M. THÜRKAUF, A. NARTEN & W. KUHN, *Helv.* **43**, 989 (1960); E. KRELL, *Chem. Ing. Technik* **32**, 233 (1960).

¹⁵⁾ K. CLUSIUS, F. ENDTINGER & K. SCHLEICH, *Helv.* **44**, 98 (1961).

¹⁶⁾ Die Verhältnisse sind an Hand der Literatur erörtert bei K. CLUSIUS & U. PIESBERGEN, *Helv.* **43**, 1562 (1960).

tope ^{15}N und ^{18}O einander angeglichen werden. Wie die Zusammenstellung zeigt, verhalten sich die Transporte von $^{15}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O} = 96 : 82$ oder roh wie $1 : 1$ – letzteres wäre der günstigste Fall und ist die notwendige Bedingung, wenn die schwere Produktion ausschliesslich in Form von $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ entnommen werden soll. Man sieht zugleich, dass der anfängliche Transport der Sorte $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ äusserst bescheiden ist und 200mal kleiner als der von $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und immer noch 170mal kleiner als der von $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ ausfällt.

3. Der stationäre Zustand von Figur 4 wird also in erträglicher Frist nur dann erreicht werden, wenn sich die Einstellung der isotopen Gleichgewichte, vor allem die Reaktion (8) genügend rasch vollzieht. Andernfalls wird das praktische Verhalten der Säule während vernünftiger Versuchszeiten im wesentlichen nur durch die 3 Molekelsorten $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ bestimmt. Es ergibt sich dann eine ganz andere Verteilung als in Figur 4. Sie ist in Figur 5 gezeigt, wobei noch die Anwesenheit der geringfügigen $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ -Menge berücksichtigt ist. Entgegen den Verhältnissen von Figur 4 durchläuft die Sorte $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ kein Maximum, sondern sammelt sich in der Blase an. Das Maximum der $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Molekeln liegt etwa bei 15,5%, das der $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ -Molekeln bei 0,37%. Eine Gewinnung von reinem ^{15}N wäre bei dieser Arbeitsweise also gar nicht möglich. Die Verhältnisse würden sich für das ^{15}N erheblich bessern, wenn die anfängliche ^{18}O -Konzentration niedriger läge, was mit Hilfe einer speziellen Austauschersäule erreicht werden könnte; doch wäre eine Senkung auf weniger als 45% des Normalwertes von 0,204% ^{18}O im Wasser umständlich.

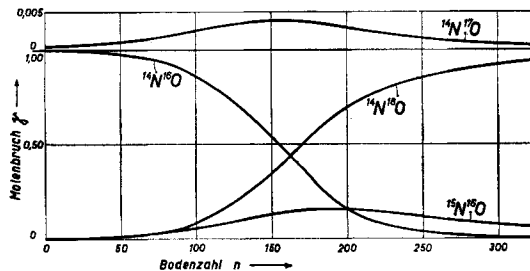


Fig. 5. Verteilung der Konzentration der 4 im gewöhnlichen Stickoxyd häufigsten Molekelsorten $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$; $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$; $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ bei der Rektifikation, falls kein spontanes Gleichgewicht zwischen ihnen eintritt, so dass die Sorte $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ fehlt

Dabei ist wieder angenommen, dass mit totalem Rücklauf ohne Entnahme gearbeitet wird. Eine Gewinnung von hochprozentigem ^{15}N ist unter diesen Bedingungen unmöglich.

Es ist vielmehr vorzuziehen, durch eine geeignete Arbeitsweise das $^{15}\text{N} : ^{18}\text{O}$ -Verhältnis in der Blase der Kolonne möglichst genau auf den Wert 1 einzustellen und beide Isotope *zugleich* als $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ abzutrennen. Es existieren mehrere einfache Möglichkeiten, um diesen Effekt ökonomisch zu erreichen; doch gehen wir auf solche technologischen Massnahmen nicht näher ein.

Im rein binären System $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ fällt der Verlauf der ^{15}N -Konzentration praktisch mit dem der gestrichelten Kurve für ^{15}N in Figur 4 zusammen. Ebenso fällt die ^{18}O -Konzentration im ternären System $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}/^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ nahezu mit dem Verlauf der gestrichelten ^{18}O -Kurve in Figur 4 zusammen. Es würde also kaum einen nennenswerten Vorteil bieten, im Bedarfsfalle nur die schweren Isotope von Sauer-

stoff *oder* von Stickstoff allein anzureichern, selbst wenn ein entsprechendes Ausgangsmaterial verfügbar wäre, was noch zu bezweifeln ist. Es erscheint also stets am günstigsten, beide Isotope gleichzeitig zu gewinnen.

4. Wir sind natürlich der Frage nachgegangen, ob die isotonen NO-Gleichgewichte bei der Rektifikationstemperatur sich spontan einstellen oder nicht. Die Länge der gegenwärtig benutzten Kolonne umfasst rund 150 Trennstufen und reicht noch nicht aus, um diese Frage mit Sicherheit zu beantworten. Die oben angegebenen Endwerte des Dauerversuchs beziehen sich auf Ausgangskonzentrationen am Kopf der Kolonne, die mit den der Figur 4 zugrundeliegenden Annahmen des «Normalfalls» nicht ganz übereinstimmen, so dass sich etwas andere theoretische Kurvenverläufe ergeben, die wir ebenfalls durchgerechnet haben. Am Ende des Dauerversuchs sollte das Maximum für $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ bei 16,7% und für $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ bei 30,5% liegen. Wenn wir nun in der Blase eine Endkonzentration von 25,3% ^{15}N und 47,5% ^{18}O finden, so scheinen diese Zahlen für die Einstellung der isotonen Gleichgewichte zu sprechen. Die Versuche von SPINDEL¹⁷⁾, die allerdings bei Zimmertemperatur ausgeführt sind, und eigene Beobachtungen über Isotopenaustausch von ^{15}N in flüssigem Stickoxyd in Gegenwart von N_2O_3 deuten gleichfalls auf eine rasche Gleichgewichtseinstellung hin. Festes N_2O_3 sammelte sich tatsächlich im Laufe des Dauer-Versuchs in der Blase als Verunreinigung an, so dass es seine katalytische Wirksamkeit entfalten konnte. Auf der anderen Seite bedingt jedoch jede Entnahme von Material, z. B. für Analysenzwecke, eine Verschiebung der Maxima zu höheren Werten, und der Trennprozess selbst wirkt schon in dieser Richtung, auch wenn keine Entnahme erfolgt¹⁴⁾. Wir lassen daher die Frage vorsichtigerweise offen. Wahrscheinlich wurden die Gleichgewichte nicht vollkommen eingestellt, aber es ist unwahrscheinlich, dass sie gar nicht eingestellt wurden. Eine praktische Schwierigkeit für die weitere Ausgestaltung des Verfahrens ergibt sich daraus übrigens nicht, da man mit mehreren Kolonnen abnehmender Grösse arbeiten wird, zwischen denen das Gleichgewicht durch eine Katalyse leicht erzwungen werden kann.

5. Es sei noch geprüft, wie weit die Bodenzahlen für die Trennung der beiden Isotope übereinstimmen. Aus den auf Seite 350 mitgeteilten Endwerten folgt nach Gl. (18a) und (18b)

$$Q(^{15}\text{N}) = \frac{25,32 \cdot 99,39}{74,68 \cdot 0,61} = 55,1; \quad Q(^{18}\text{O}) = \frac{47,50 \cdot 99,77}{52,50 \cdot 0,23} = 393;$$

$$n(^{15}\text{N}) = \frac{\ln 55,1}{0,0282} + 1 = 143; \quad n(^{18}\text{O}) = \frac{\ln 393}{0,0388} + 1 = 155;$$

$$\text{Bodenhöhe: } h(^{15}\text{N}) = \frac{265}{143} = 1,85 \text{ cm}; \quad h(^{18}\text{O}) = \frac{265}{155} = 1,72 \text{ cm}.$$

Die Erhöhung der Bodenzahl um einen Boden berücksichtigt, dass aus der Blase Dampf und nicht Flüssigkeit entnommen wurde. Die Bodenzahl ist für beide Isotope offensichtlich nicht genau gleich, und entsprechend ist es auch die mittlere Bodenhöhe nicht. Der Grund für die 8–9% betragende Abweichung zwischen den beiden n -Werten könnte in kinetischen Effekten zu suchen sein. Die ^{15}N und ^{18}O enthaltenden Molekelsorten werden sich bei der Diffusion in der Flüssigkeit und im Gas sowie bei der Einstellung der Dimerisationsgleichgewichte nicht identisch verhalten, was in der unterschiedlichen Bodenzahl zum Ausdruck kommen würde. Es ist jedoch wahrschein-

¹⁷⁾ W. SPINDEL & M. J. STERN, J. chem. Physics 32, 1579 (1960).

licher, dass eine unvollständige Einstellung der isotopen Austauschgleichgewichte sich in einem Unterschied der Bodenzahl für beide Isotope bemerkbar macht, besonders dann, wenn die maximal möglichen Anreicherungen für $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ bzw. $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ bei verschiedenen Bodenzahlen liegen, was für die Konzentrationsverhältnisse am Ende des Dauerversuchs tatsächlich zutrifft. Ein Fehler in den früheren Bestimmungen der

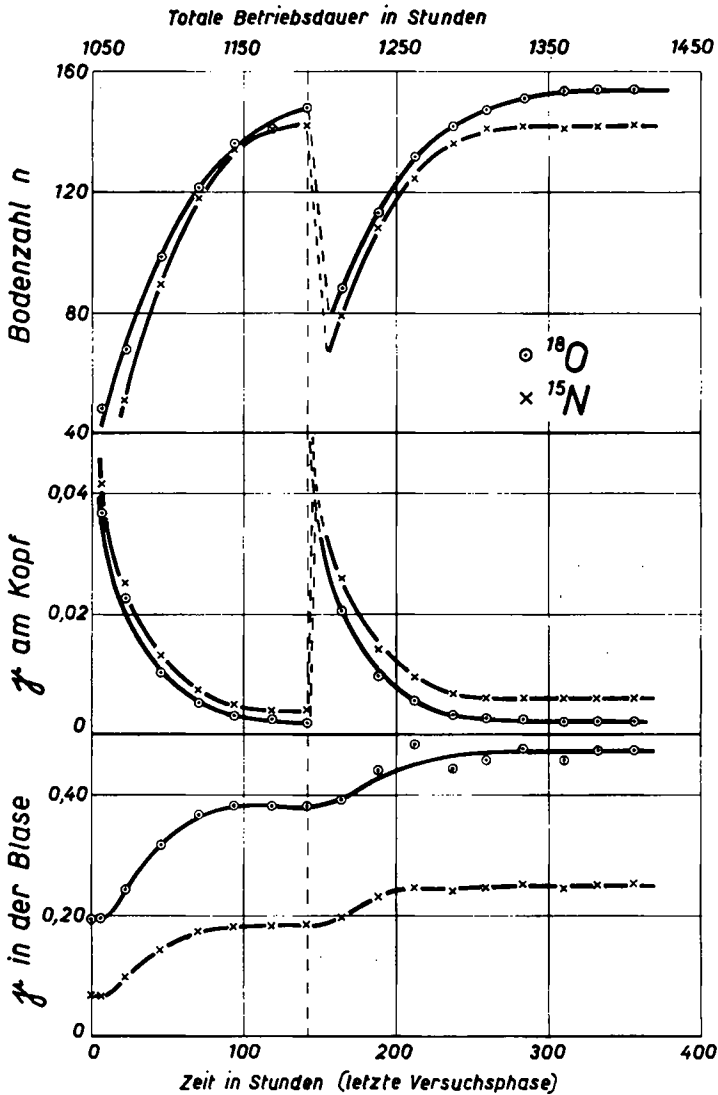


Fig. 6. Endphase des 1410-Stundenversuchs

Man erkennt die unterschiedliche Bodenzahl für ^{15}N und ^{18}O im obersten Feld. Der kleinere absolute Trennfaktor des ^{15}N verglichen mit dem des ^{18}O macht sich durch die höhere ^{15}N -Konzentration gegenüber der von ^{18}O am Kopf der Kolonne bemerkbar, während in der Blase gerade die umgekehrten Verhältnisse herrschen.

Dampfdruckverhältnisse ist als Ursache der Diskrepanz jedenfalls nicht in Betracht zu ziehen.

6. Schliesslich sei noch der Zusammenhang (23) zwischen den Trennfaktoren ^{17}O und ^{18}O geprüft, von dem zu erwarten ist, dass er bei Konzentrationen unter $\sim 15\%$ ^{18}O gilt. Die hauptsächliche Schwierigkeit besteht darin, genügend genaue Analysen für ^{17}O am Kopf der Kolonne wegen der Seltenheit dieses Isotops zu erhalten, wenn man von annähernd natürlichen Häufigkeiten ausgeht. In Tabelle 3 sind drei Ergebnisse zusammengestellt; die beiden letzten Reihen beziehen sich auf die mit 2,5 Watt erreichten stationären Zustände von Figur 6, während die erste Reihe den Endzustand eines Versuchs mit 7,6 Watt Heizleistung darstellt. Bei ihm lag die ^{18}O -Konzentration zwischen 0,26 und 11,13%; entsprechend wird nach der letzten Spalte Gl. (23) gut bestätigt. In den beiden anderen Versuchsreihen betrug die Blasenkonzentration des ^{18}O 38,10% bzw. 47,50% und demgemäss fällt das Verhältnis von $Q(^{17}\text{O})/\sqrt{Q(^{18}\text{O})}$ zunehmend ab.

Tabelle 3. Prüfung von Gl. (23) über den Zusammenhang der totalen Trennfaktoren $Q(^{17}\text{O})$ und $Q(^{18}\text{O})$

	% ^{15}N	% ^{17}O	% ^{18}O	$Q(^{15}\text{N})$	$Q(^{17}\text{O})$	$Q(^{18}\text{O})$	$\sqrt{Q(^{18}\text{O})}$	$\frac{Q(^{17}\text{O})}{\sqrt{Q(^{18}\text{O})}}$
Kopf . . .	0,56	0,09	0,26					
Blase . . .	9,72	0,64	11,13	19,2	7,15	48,1	6,95	1,03
Kopf . . .	0,42	0,08	0,20					
Blase . . .	18,60	1,14	38,10	54,2	15,1	308	17,6	0,86
Kopf . . .	0,61	0,12	0,23					
Blase . . .	25,32	1,33	47,50	55,2	11,2	392	19,8	0,57

7. Insgesamt kommen wir zu dem Schluss, dass die NO-Rektifikation zur Anreicherung der Isotope ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O die Erwartungen *in praxi* durchaus erfüllt. Die gleichzeitige Reindarstellung von ^{15}N und ^{18}O wird ohne weiteres möglich sein, während bei ^{17}O die bekannten Schwierigkeiten, welche bei der Anreicherung von Mittelkomponenten stets auftreten, zunächst die Anreicherung auf etwa das 15fache der natürlichen Konzentration beschränken. Doch gibt es auch hier Möglichkeiten, diese Grenze zu überschreiten.

Dem SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS sind wir für namhafte Mittel für die apparative Entwicklung und für die Durchführung der Versuche zu grossem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Es wird eine Vakuumkolonne von 265 cm Füllkörperlänge zur Rektifikation von Stickoxyd beschrieben, die sich zur gleichzeitigen Anreicherung der Isotope ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O eignet. Die Anlage arbeitet vollautomatisch. Eine weitgehende Ausnutzung des Kälteinhalts des zum Betrieb erforderlichen flüssigen Stickstoffs wird dadurch erreicht, dass sein kalter Dampf ein Strahlungsschutzrohr durchströmt, das die eigentliche Kolonne ummantelt.

2. Wegen der grossen Trennparameter wären zum Betrieb der Anlage 5 bis 10 Kubikmeter Stickoxyd notwendig, um einen stationären Zustand zu erreichen, bei dem am Kolonnenkopf Stickoxyd von normaler isotoper Zusammensetzung vorliegt.

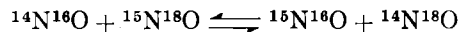
Man kommt jedoch mit einer 100mal kleineren Menge aus, wenn das abgereicherte Stickoxyd mit den schweren Isotopen in einer Austauschersäule wiederbeladen wird, in der eine konzentrierte Lösung von Natriumnitrat in 1N Salpetersäure zirkuliert.

3. Es wird ausser verschiedenen Vorversuchen ein Versuch von 1410 Std. Dauer eingehender beschrieben. Er umfasste mehrere Abschnitte, eine Anlaufphase, eine 600 Std. währende Produktionsphase und eine mit totalem Rücklauf arbeitende Endphase, in der in der Blase eine Konzentration von 25,32% ^{15}N , 1,33% ^{17}O und 47,50% ^{18}O erreicht wurde, während am Kopf 0,61% ^{15}N , 0,12% ^{17}O und 0,23% ^{18}O vorlagen. Damit ist die praktische Brauchbarkeit der NO-Rektifikation zur gleichzeitigen Anreicherung der drei schweren Isotope des Stickstoffs und Sauerstoffs nachgewiesen.

4. Die theoretische Konzentrationsverteilung der einzelnen Molekelsorten längs der Kolonne wird auf Grund der früheren Messungen für die Trennparameter unter Annahme der Gültigkeit des RAOULT'schen Gesetzes berechnet. Dabei erhält man einen thermodynamischen Beweis¹⁸⁾ für eine früher empirisch gefundene Beziehung der Dampfdrucke von 4 isotopen Molekelsorten untereinander; es gilt z. B.

$$p(^{14}\text{N}^{16}\text{O}) \cdot p(^{15}\text{N}^{18}\text{O}) = p(^{14}\text{N}^{18}\text{O}) \cdot p(^{15}\text{N}^{16}\text{O}) .$$

5. Die Komponenten mit Trennparametern, die kleiner als der Trennparameter zwischen $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ sind, durchlaufen längs der Kolonne Konzentrationsmaxima. Dies besagt, dass zwar die Anreicherung von ^{18}O bis 100% getrieben werden kann, die von ^{15}N aber nur dann, wenn das Gleichgewicht



laufend eingestellt wird. Ist diese Bedingung erfüllt, so werden ^{15}N bzw. ^{18}O *gleichzeitig* in einer Weise angereichert, als ob das binäre System $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ bzw. das ternäre System $^{14}\text{N}^{16}\text{O}/^{14}\text{N}^{18}\text{O}/^{14}\text{N}^{17}\text{O}$ allein vorläge. Die Reindarstellung der Isotope ^{15}N und ^{18}O ist dann ohne weiteres möglich.

6. Die ^{17}O -Konzentration durchläuft unter allen Umständen Maxima. Der totale Trennfaktor für dieses Isotop sollte für ^{18}O -Konzentrationen, die kleiner als 15% bleiben, gleich der Wurzel aus dem totalen Trennfaktor für ^{18}O sein. Dieser Zusammenhang wird experimentell bestätigt.

Physikalisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

¹⁸⁾ Inzwischen erschien eine Arbeit von J. BIGELEISEN, J. chem. Physics **33**, 1775 (1960), in der diese Frage statistisch behandelt ist.