

# Die Anreicherung des $^{15}\text{N}$ mit einer zweistufigen Austauschanlage<sup>1</sup>

Von ERWIN WILLY BECKER und HEINRICH BAUMGÄRTEL

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 1, 514–517 [1946]; eingegangen am 26. Juli 1946)

Mit einer betriebssicheren zweistufigen Austauschanlage wird das schwere Stickstoffisotop von 0,38% auf 18,2% angereichert. Es werden mehr als 1 kg Ammoniumchlorid mit einem mittleren  $^{15}\text{N}$ -Gehalt von etwa 9,0 % gewonnen. Apparative Einzelheiten und Betriebserfahrungen werden mitgeteilt.

Die Verwendung stabiler Isotopenkonzentrate für Indikatorzwecke in der biologisch-chemischen Forschung hat in den letzten Jahren, nicht zuletzt durch die Entwicklung leistungsfähiger Massenspektrometer, außerordentlich an Bedeutung zugenommen. Um so fühlbarer wurden die Schwierigkeiten, mit denen die Beschaffung des Isotopenmaterials gewöhnlich verbunden ist. Neben dem  $^{13}\text{C}$  und  $^{18}\text{O}$  hat das nur zu 0,38% im natürlichen Stickstoff enthaltene  $^{15}\text{N}$  besonderes Interesse erregt, da seine Verwendung in der Eiweißchemie, etwa in der Krebsforschung, größere Erfolge verspricht<sup>2</sup>.

Für den speziellen Fall der Anreicherung des schweren Stickstoffs erwies sich das von H. C. Urey und Mitarb. entwickelte chemische Austauschverfahren als besonders geeignet<sup>3</sup>. Die Methode ermöglicht infolge ihres hohen Materialdurchsatzes eine nahezu industriemäßige Herstellung von Isotopenkonzentrat, wenn, wie beim Stickstoff, ein besonders günstiges Austauschgleichgewicht vorliegt und die zur Verwendung kommenden Chemikalien in großen Mengen verhältnismäßig leicht zugänglich sind.

Nach den bereits von den amerikanischen Autoren erzielten Erfolgen, die das  $^{15}\text{N}$  in einem groß angelegten Versuch mit einer dreistufigen Austauschanlage bis auf 72,8% anreichern konnten, war es daher verwunderlich, daß von anderer

Seite kaum Versuche zur Anwendung des Verfahrens unternommen wurden. Der Grund dafür mag in den großen technischen Schwierigkeiten liegen, die mit der Durchführung der Methode verbunden sind.

Seit Anfang 1941 befassen wir uns in München mit dem Studium des Austauschverfahrens<sup>4</sup>. Die Versuche sind durch den Bau einer Anlage zum Abschluß gekommen, die während einer mehr als eineinhalbjährigen Betriebszeit fortlaufend bis zu 50-fach angereichertes Stickstoffmaterial geliefert hat.

## Grundlagen des Verfahrens

In einem Gleichgewicht zwischen Ammoniak-Gas und Ammoniumhydroxyd oder der Lösung eines Ammoniumsalzes ist die Isotopenkonzentration der flüssigen Phase gegen die der Gasphase um ein geringes verschoben. Als Folge der größeren Masse bedingt das schwere Stickstoffisotop eine kleinere Nullpunktsenergie der Ammoniakmolekel als das leichte Isotop. Dieser Unterschied erzeugt durch seinen Einfluß auf die Energie der Molekel bei Zimmertemperatur für das  $^{15}\text{NH}_3$  eine etwas größere Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltes in der flüssigen Phase gegenüber dem aus dem entsprechenden Grunde energiereicheren Partner, der bevorzugt in der Gasphase anzutreffen ist<sup>5</sup>. Schreibt man die Konzentrationsverhältnisse in der Form des Massenwirkungsgesetzes, so bedeutet das:

<sup>1</sup> Zusammenfassung von Berichten, die der Z. physik. Chem. und der Angew. Chem. zum Druck übergeben wurden, die aber bisher noch nicht erschienen sind.

<sup>2</sup> Vergl. z. B. Th. Wieland u. W. Paul, Ber. dtsch. chem. Ges. 77, 34 [1944].

<sup>3</sup> H. C. Urey u. L. Greiff, J. Amer. chem. Soc. 57, 321 [1935]; H. C. Urey, I. R. Huffman, H. G. Thode u. M. Fox, J. chem. Physics 5, 856 [1937]; H. G. Thode u. H. C. Urey, ebenda 7, 34 [1939].

<sup>4</sup> K. Clusius, E. Becker u. H. Lauckner, S.-B. math.-nat. Abt. bayr. Akad. Wiss. 1941, 145; K. Clusius u. E. Becker, Z. physik. Chem. A. 193, 64 [1943].

<sup>5</sup> Vergl. dazu L. Waldmann, Naturwiss. 31, 205 [1943].



$$\frac{[^{15}\text{NH}_4 \text{ fl.}] [^{14}\text{NH}_3 \text{ gasf.}]}{[^{14}\text{NH}_4 \text{ fl.}] [^{15}\text{NH}_3 \text{ gasf.}]} = K > 1.$$

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  entspricht der Konzentrationsverschiebung im Isotopengemisch, die mit einem theoretischen Trennboden erreicht werden kann. Ihr Zahlenwert ist für den Fall einer 60-proz. Ammoniumnitratlösung als flüssige Phase nach  $^3 K = 1,023$ .

Um eine wirksame Anreicherung des schweren Isotops zu erzielen, ist es notwendig, den Austauschvorgang sehr oft zu wiederholen, und zwar in der Weise, daß jeweils das um den Faktor  $K$  angereicherte  $\text{NH}_3$  der Lösung als Gas erneut zum Austausch kommt. Dieses Prinzip wird auf einfache Weise verwirklicht, wenn man Ammoniumnitratlösung in einer Füllkörpersäule herabrieseln läßt, an ihrem unteren Ende durch Zusatz von Lauge Ammoniak-Gas entwickelt und dieses der Lösung entgegenschickt. Eine solche Kolonne arbeitet in bezug auf den austauschfähigen Stickstoff mit „totalem Rücklauf“ und reichert das schwere Isotop am unteren Ende an. Entsprechend der oben angegebenen Konstante  $K$  werden nur 2,3% des im Ausgangsmaterial enthaltenen  $^{15}\text{N}$  oder 0,009% des eingeförderten austauschfähigen Stickstoffs in der Anlage bevorzugt zurückbehalten, während mehr als 99,99% die Apparatur als Ammoniak wieder verlassen. Diese Tatsache bedingt den enormen Chemikalienverbrauch des Verfahrens.

Sollen nach der Austauschmethode höhere Endkonzentrationen bei gleichzeitig großem Materialdurchsatz erzielt werden, so verwendet man zweckmäßigerweise mehrere Einzelaggregate in Kaskadenschaltung. Dabei wird z. B. Stufe 2 mit einem bestimmten Bruchteil des Materials betrieben, das Stufe 1 bereits vorangereichert hat. Die 2. Stufe gibt dann eine noch kleinere Substanzmenge an Stufe 3 weiter und so fort. Durch diese Staffelung kann vor allem die Einstellzeit des Systems ganz wesentlich herabgesetzt werden. Allerdings wird man sich gewöhnlich aus apparativen Gründen mit einer zwei- bis dreifachen Unterteilung begnügen. Wegen der Methoden zur Berechnung von Austauschanlagen verweisen wir auf <sup>4</sup>.

## Die Anlage

Da die Mittel, die uns für den Bau und den Betrieb der Austauschanlage zur Verfügung standen, beschränkt waren, verwendeten wir ein zweistufiges System, dessen Materialverbrauch rund 10-mal kleiner war als der der amerikanischen Anlage. Die Leistung in der Endanreicherung und im Transport blieb entsprechend hinter den von Urey und Mitarb. erzielten Ergebnissen zurück.

Die erste Stufe der Apparatur besteht aus vier

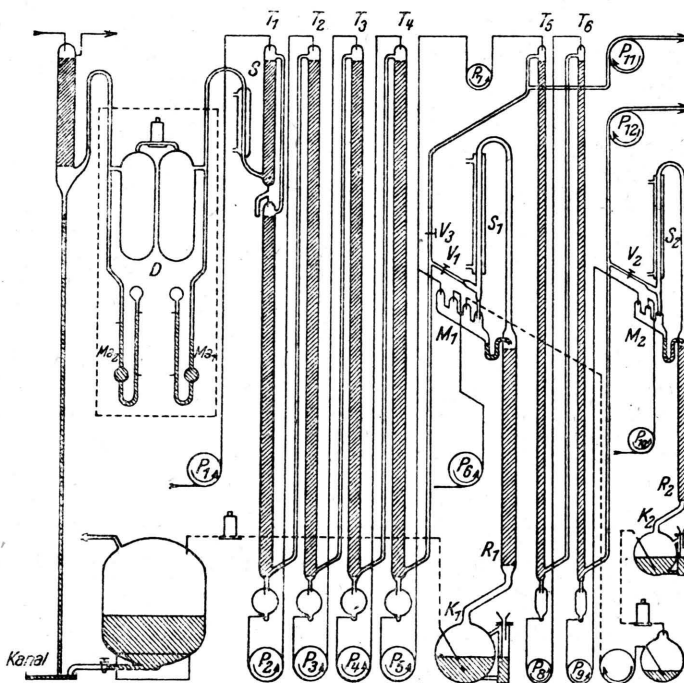


Abb. 1. Schema der zweistufigen Austauschanlage zur Anreicherung des  $^{15}\text{N}$ .

Glasrohren von 24 mm Innendurchmesser, die mit 4-mm-Porzellansätteln beschickt sind. Die vier Kolonnen ( $T_1$ – $T_4$ , Abb. 1) sind mit einer Gesamtlänge von 24 m nebeneinander in einem Schacht aufgebaut. Die als Ausgangsmaterial verwendete 60-proz. wäßrige Ammoniumnitratlösung mit dem normalen Isotopengehalt wird durch  $P_1$  in einer Menge von 450 ccm/h über einen Sättiger  $S$  auf den Kopf von  $T_1$  gepumpt. Nach Passieren der Füllkörpersäule tropft die Flüssigkeit in ein kleines Sammelgefäß, aus dem sie durch  $P_2$  abgesaugt wird, um auf den Kopf von  $T_2$  gefördert zu werden. In der gleichen Weise durchläuft das Material auch  $T_3$  und  $T_4$  und gelangt schließlich in das Mischgefäß  $M_1$ , wo es mit Natronlauge versetzt wird, die  $P_6$  dem System zuführt. Das frei werdende Ammoniak-Gas streicht im Gegenstrom zur Flüssigkeit nacheinander durch die vier Türme und wird am Kopf von  $T_1$  abgesaugt. Man zersetzt in  $M_1$  nur etwa 90% der Ammoniumnitrat-Lösung, während

10% des in der ersten Stufe vorangereicherten Materials durch  $P_7$  der zweiten Stufe zugeführt werden.

Die zweite Stufe entspricht in ihrem Aufbau der ersten, besteht jedoch aus zwei Glasrohren von nur 12 mm Innendurchmesser ( $T_5$ – $T_6$ ) mit einer Gesamtlänge von 11,8 m. Als Füllkörper werden ebenfalls 4-mm-Porzellansäulen verwendet. Das in  $M_2$  entwickelte Ammoniakgas passiert nacheinander  $T_6$ – $T_1$  und wird zusammen mit dem aus  $M_1$  stammenden Gas am Kopf von  $T_1$  abgesaugt. Um den im vorigen Abschnitt erwähnten „totalen Rücklauf“ zu verwirklichen, muß das  $NH_3$  aus der flüssigen Phase quantitativ in die Gasphase übergeführt werden, da letztere den Rücktransport besorgt, während die Flüssig-

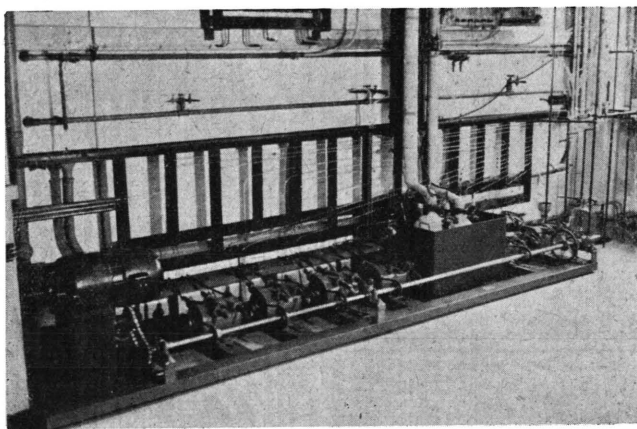


Abb. 2. Teilansicht der Anlage. Etwa in der Mitte des Bildes die Auskochaggregate. Rechts oben das untere Ende der Austauschkolonnen.

keit als alkalische Natriumnitratlösung die Anlage verläßt. Bereits ein Rest von wenigen Milligramm  $NH_3/l$  Ablauge setzt die Leistung wesentlich herab. Die Lösung wird daher in den Eisenkolben  $K_1$  und  $K_2$  in Verbindung mit den Füllkörpersäulen  $R_1$  und  $R_2$  rektifiziert, um schließlich, völlig ammoniakfrei, aus den Kolben entfernt zu werden. Der Absaugvorgang wird elektrisch über Sonden mit elektromagnetischen Hähnen gesteuert. Während die Ablauge aus  $K_1$  in einem evakuierten Eisenkessel aufgefangen und nach der Prüfung mit Neßlers Reagens unmittelbar verworfen wird, läßt man die Ablauge des zweiten Systems über einen Zwischenkolben nochmals auf  $R_1$  aufpumpen, wodurch Verluste an schwerstem Material sicher vermieden werden.

Die gesamte Anlage arbeitet bei vermindertem Druck, um die Menge des gelösten Ammoniaks möglichst niedrig zu halten. Durch den Druckregler  $D$ , der aus einem elektromagnetischen Hahn und zwei Puffergefäßen besteht, wird in Verbindung mit dem Kontaktmanometer  $Ma_1$  der Gasdruck am Kopf von  $T_1$  auf 90 mm Hg konstant gehalten. Das Ammoniakgas gelangt zu einer Auswaschsäule, in der es durch Wasser absorbiert wird. Die wäßrige  $NH_3$ -Lösung

läuft durch ein barometrisches Fallrohr in den Kanal.

Zum Bewegen der Flüssigkeiten verwendeten wir wieder den früher beschriebenen Schlauchpumpentyp, der sich ausgezeichnet bewährt hat. Die Pumpen arbeiteten monatelang ohne jede Wartung völlig störungsfrei. Sie werden gemeinsam durch einen Drehstrommotor angetrieben. Die Kraftverteilung erfolgt durch eine Welle über auswechselbare Zahnräder und Rollenketten (s. Abb. 2).

Die Störanfälligkeit der Anlage konnte durch die Verwendung der vollständig aus Eisen hergestellten Auskochaggregate sowie durch großzügigen Einbau von Gummiverbindungen in allen Teilen der Apparatur wesentlich herabgesetzt werden. Bei einem schwerwiegenden Fehler, der während des monatelangen Dauerbetriebes trotzdem auftreten kann, verhindert ein automatischer Hauptausschalter, der von dem Manometer  $Ma_2$ , von Hilfssonden an den Kolben  $K_1$  und  $K_2$  und von weiteren Steuerorganen betätigt wird, einen größeren Verlust an konzentriertem Material. Um die Zersetzung des Kolonnennachlaufes von  $T_4$  und  $T_6$  beim Abschalten der Anlage zu vermeiden, läuft die abtropfende Flüssigkeit nicht mehr unmittelbar in die Mischgefäße, sondern wird durch  $P_5$  und  $P_6$  aufgepumpt.

Die angereicherten Analysenproben werden der Anlage als Gas über  $P_{11}$  und  $P_{12}$  entnommen. Diese Schlauchpumpen saugen die jeweils erforderliche Ammoniakgasmenge aus der Apparatur heraus und drücken sie in die vorgelegte Salzsäure. Die Methode des Gasabpumpens zeigt gegenüber der Flüssigkeitsentnahme den Vorteil, daß sich der Eingriff in den normalen Betrieb der Anlage auf mehrere Stunden verteilen läßt. Dadurch wird erstens die Störung weitgehend gemildert, zweitens liefert der gewonnene zeitliche Querschnitt ein genaueres Bild der Konzentrationsverhältnisse als eine in wenigen Sekunden entnommene kleine Flüssigkeitsmenge, deren Isotopengehalt durch kurzzeitige Fluktuationen stark schwanken kann. Mit  $P_{12}$  wird auch die kontinuierliche Entnahme von angereichertem Material während der Produktionsphase durchgeführt.

## Ergebnis

Wir führten zwei größere Anreicherungsversuche von 8 bzw. 13 Wochen Dauer durch. Die erzielten Ergebnisse sind in der Tab. 1 wiedergegeben. Die höchste gemessene Konzentration betrug 19,1 %  $^{15}N$ . Der Isotopengehalt wurde durch Dichtebestimmungen an atomgewichtsreinem Stickstoff mit der Gaswaage ermittelt<sup>6</sup>. Hr. Dr. Paul in Göttingen bestimmte freundlicherweise die  $^{15}N$ -Konzentration in einigen Gasproben

<sup>6</sup> K. Clusius u. E. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 251, 92 [1943].

Ver- such	Dauer	Maximale Konzen- tration an $^{15}\text{N}$	
		Stufe 1	Stufe 2
1	59 Tage	3,3 ‰	16,1 ‰
2	90 Tage	3,8 ‰	18,2 ‰

Tab. 1. Ergebnis der Dauerversuche

mit dem von ihm entwickelten Massenspektrometer. Er konnte unsere Meßergebnisse bestätigen und fand in einer der am stärksten angereicherten Proben 18,2%  $^{15}\text{N}$ . Wir danken ihm herzlich für seine Hilfe.

Der Verlauf der Anreicherung wurde während des ersten Versuches fortlaufend kontrolliert. Die zeitliche Zunahme der Isotopenkonzentration am „schweren“ Ende der ersten und zweiten Stufe ist in der Abb. 3 wiedergegeben. Die Kurven beginnen bei Werten über 0,38%, da zum Anfahren der Anlage Materialreste von Vorversuchen verwendet wurden. Nach etwa 45 Tagen wechselten wir probeweise die Schläuche in sämtlichen Pumpen. Die dadurch bedingte Störung der Kolonneneinstellung beeinflusst besonders den unmittelbar folgenden Meßpunkt. Die vermutliche Fortsetzung der ungestörten Kurve wurde gestrichelt eingezeichnet. Merkwürdigerweise ergab sich eine Treppenform der Kurve I und eine entsprechende zeitliche Änderung von  $d\gamma/dt$  der Kurve 2. Den Grund für dieses Verhalten sehen wir in einer Rückwirkung der zweiten Stufe auf die erste.

Die lange Einstellzeit für das Gleichgewicht ist eine Folge der verwendeten Füllkörper, die eine verhältnismäßig große Benetzungsmenge aufweisen. Glasspiralen bestimmter Größe ergeben we-

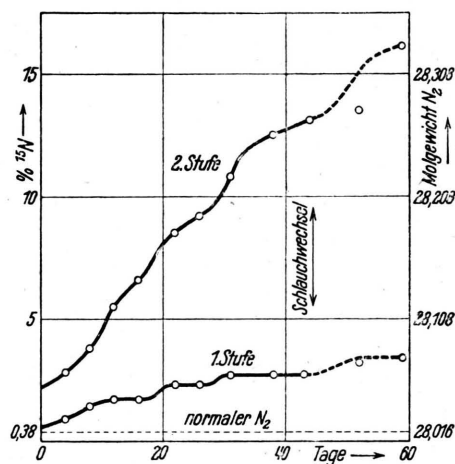


Abb. 3. Zeitlicher Verlauf der Anreicherung während des ersten Dauerversuches.

sentlich günstigere Resultate. Sie standen uns jedoch leider nicht in genügender Menge zur Verfügung.

Der erste Versuch mußte abgebrochen werden, bevor sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. An den zweiten Versuch wurde eine längere Produktionsphase bei niedrigeren Konzentrationen angeschlossen. Die Anlage lieferte dabei im Dauerbetrieb täglich rund 3 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  mit 10–12%  $^{15}\text{N}$ . Es konnte insgesamt über 1 kg Ammoniumchlorid mit einem mittleren Gehalt an schwerem Stickstoff von etwa 9% hergestellt werden. Diese Konzentration dürfte für die meisten biologischen Untersuchungen ausreichen.

Hrn. Professor Dr. K. Clusius danken wir herzlich für seine tatkräftige Unterstützung.

Hr. Otto Köpping hat uns bei den langwierigen Versuchen in aufopfernder Weise geholfen.