

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften
zu München

1941. Heft II/III

Sitzungen Juli-Dezember

München 1941

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung



Über Anreicherungsversuche des Stickstoff-Isotops ^{15}N nach dem Austauschverfahren.

Von K. Clusius, München
gemeinsam mit
E. Becker und H. Lauckner.

Vorgetragen am 25. Oktober 1941

1. Seit der Entdeckung des schweren Wasserstoffs, Deuterium genannt, weiß man, daß chemische Gleichgewichte durch die Beteiligung von Isotopen beeinflusst werden. Schüttelt man ein Gemisch von schwerem und leichtem Wasserstoff mit Wasser, so stellt sich im Laufe der Zeit ein Gleichgewichtszustand in dem Sinne her, daß das Konzentrationsverhältnis von D zu H in der flüssigen Phase größer als das entsprechende Verhältnis in der Gasphase ist:

$$\frac{([D] / [H])_{\text{flüssig}}}{([D] / [H])_{\text{gasförmig}}} > 1.$$

Auf Grund rein klassischer Überlegungen ist ein solches Verhalten nicht zu verstehen. Es handelt sich hier vielmehr um die Auswirkung typischer Quanteneffekte, insbesondere um den Einfluß der unterschiedlichen Isotopenmassen und im Zusammenhang damit der Nullpunktsenergie. Aber nicht nur beim Wasserstoff, bei dem infolge des extremen Massenverhältnisses von D zu H derartige Effekte besonders augenfällig sind, kann eine solche Gleichgewichtsverschiebung beobachtet werden, sondern auch bei anderen Isotopen, z. B. des Stickstoffs, Sauerstoffs usw. Bei diesen Elementen sind die Gleichgewichtsverschiebungen allerdings sehr viel kleiner und nur durch feinste analytische Messungen nachweisbar.

Trotzdem ist es möglich, wie zuerst Urey gezeigt hat, in manchen günstig gelagerten Fällen diese Effekte zur Anreicherung des einen oder anderen seltenen Isotops zu benutzen; dies ist bisher mit den Isotopen ^{15}N , ^{13}C und ^{34}S gelungen.¹ Insbesondere

¹ Siehe z. B. H. G. Thode und H. C. Urey, J. chem. Phys. **7** (1939) 34.
München Ak. Sb. 1941 II/III 13

liegen beim Stickstoff so günstige Verhältnisse vor, daß man notwendigenfalls an eine kilogrammweise, großtechnische Darstellung des Isotops ^{15}N denken kann. Es handelt sich dabei um die Ausnutzung des Gleichgewichts zwischen gasförmigem Ammoniak und der Lösung eines Ammoniumsalzes



das etwas nach der linken Seite verschoben ist, so daß der schwere Stickstoff eher als Ammoniumion in der Lösung als im Ammoniak in der Gasphase anzutreffen ist. Die Abweichung des Gleichgewichts von dem klassischen Werte 1 ist allerdings recht geringfügig. Man findet bei Zimmertemperatur für gesättigte Ammoniumsulfat- bzw. -nitratlösungen

$$\frac{([^{15}\text{N}] / [^{14}\text{N}])_{\text{flüssig}}}{([^{15}\text{N}] / [^{14}\text{N}])_{\text{gasförmig}}} = 1,022.$$

Eine stärkere Anreicherung kann daher erst durch eine oftmalige Wiederholung des Einzelprozesses in einem Gegenstromverfahren stattfinden.

Die technische Durchbildung eines solchen Verfahrens stellt ein typisches Reglerproblem dar und ist keineswegs einfach, da verschiedene Bedingungen während eines Zeitraums, der nach Monaten mißt, Tag und Nacht ohne Unterbrechung scharf einzuhalten sind. Es ist Urey unter Mitarbeit eines Stabes von Ingenieuren, Physikern und Chemikern und unter Aufwand großer Geldmittel in mehrjähriger Arbeit gelungen, die entgegenstehenden Schwierigkeiten weitgehend zu überwinden und eine Anreicherung von ^{15}N auf 72% zu erreichen.

2. Seit etwa einem Jahr beschäftigen wir uns auch in München mit der Anreicherung von ^{15}N nach dem Austauschverfahren, da der Anreiz zur Gewinnung gerade dieses Isotops groß ist. Während sich nämlich sonst für biologische Zwecke künstlich radioaktive Stoffe vorzüglich eignen, fehlt beim Stickstoff ein gut zugängliches Isotop von passender Lebensdauer. Man muß daher entsprechende Versuche mit dem natürlichen stabilen Isotop ^{15}N vornehmen. Zur Erforschung und Kontrolle des im pflanzlichen und tierischen Stoffwechsel so überaus wichtigen

Stickstoffhaushalts ist daher der Besitz von schwerem Stickstoff höchst bedeutungsvoll, konnten doch auf dem Umwege über die Isotopie Fragen des N-Stoffwechsels binnen kurzem entschieden werden, an denen die biologische Chemie sich schon vergeblich viele Jahre bemüht hatte.

Im Prinzip erfolgt die Anreicherung auf dem Wege, daß eine konzentrierte Ammonnitratlösung der Dichte 1,28 auf einen mit Füllkörpern ausgestatteten Turm großer Höhe aufgepumpt wird, wobei die Lösung dann über die Füllung herunterrieselt und so eine große Oberfläche darbietet. Am unteren Ende dieses Turms wird Natronlauge zugefügt und durch einen besonders konstruierten Auskocher sämtlicher Ammoniak in Freiheit gesetzt, worauf er der Ammonnitratlösung entgegen den Turm von unten nach oben durchströmt und eines Teiles seines schweren Stickstoffs beraubt wird. Der Wirkungsgrad des Verfahrens ist naturgemäß gering, denn der gewöhnliche Stickstoff enthält nur 0,38% ^{15}N , und da die Gleichgewichtskonstante 1,022 beträgt, werden nur 2,2% des gesamten schweren Stickstoffs, das heißt 0,0084% des eingeführten Ammonnitrats bevorzugt in der Apparatur zurückbehalten. Mit einer Anordnung, die den geschilderten Vorgang verwirklicht, konnten wir kürzlich einen 16tägigen Dauer-versuch durchführen. Das in Form von Ammonnitrat gewonnene Produkt wurde in Ammonchlorid übergeführt und mit Hilfe von Natriumhypobromit in schweren Stickstoff verwandelt. Präzisionsbestimmungen der Dichte dieses Gases mit einer Stock-schen Schwebewaage hatten folgende Ergebnisse:

	Gefundenes Molgewicht	^{15}N
N_2 -Probe (Ausgangsmaterial)	28,017	0,5 %
N_2 -Probe normaler N_2 theoretisch	(28,016)	(0,4)%
N_2 -Probe Durchschnitt im Endturm	28,044	1,8 %
N_2 -Probe schwere Seite	28,083	3,8 %

Ein Gehalt von 3,8% Stickstoff reicht für biologische Versuche zur Kennzeichnung von Aminosäuren vollständig aus, vorausgesetzt daß ein genügend empfindlicher Massenspektrograph zum Nachweis der Trennung vorhanden ist.

3. Das eben geschilderte Verfahren verschlingt außerordentliche Chemikalienmengen. Urey verarbeitete 2,3 Tonnen Ammonitrat und 1,2 Tonnen Ätznatron, ehe er einige Gramm hochprozentigen schweren Stickstoff erhalten konnte. Dieses Mißverhältnis liegt daran, daß nur ein kleiner Teil des überhaupt vorhandenen Stickstoffs in der Apparatur wirksam wird, da man beim Ureyschen Verfahren die 46fache Menge von der Quantität an schwerem Stickstoff einführen muß, die man am Ende der Anordnung angereichert zu erhalten wünscht. Die Hauptmenge des schweren Stickstoffs geht für die Anreicherung also verloren. Eine Abänderung dieses Übelstandes ist möglich und würde darin bestehen, daß man wässerigen Ammoniak den Austauschurm hinunterrieseln läßt und diese Ammoniaklösung von ihrem NH_3 -Gehalt am Ende durch Auskochen befreit. Der am oberen Ende des Turms austretende Ammoniak wird durch einen weiteren Austauschurm geschickt, der im Kreislauf mit einer größeren Menge ammoniakgesättigter Ammonitratlösung berieselt wird. Darauf gelangt er in einen Absorptionsturm, in dem er mit Wasser wieder absorbiert und in die Apparatur zurückgeschickt wird. Der Austauschfaktor sinkt dadurch zwar auf den 3,6ten Teil herab, so daß die Versuchsanordnung gegenüber der ursprünglichen vergrößert werden muß. Dieser Nachteil wird aber teilweise dadurch kompensiert, daß die in der Volumeneinheit umlaufende Ammoniakmenge infolge des Wegfalls der konzentrierten Lösungen kleiner ist, was sich auf die Einstellzeit günstig auswirkt. Vor allem muß es aber möglich sein, nicht nur 2,2%, sondern 50% oder mehr der im Vorrat vorhandenen ^{15}N -Menge in angereicherter Form zu gewinnen. Ein solches Verfahren würde außerordentlich billig mit einem geringsten Aufwand an Chemikalien arbeiten, da die Energie zum Umpumpen der Flüssigkeiten und zum Austreiben des Ammoniaks kostenmäßig nicht ins Gewicht fällt.

Unter der Voraussetzung, daß geeignete chemische Gleichgewichte auch bei seltenen Elementen gefunden werden, die das Austauschverfahren anwenden lassen, könnten dann auch solche Isotope gewonnen werden, bei denen die Benutzung des Austauschverfahrens aus Materialmangel bisher unmöglich war.