

# Die Anreicherung des $^{15}\text{N}$ nach dem chemischen Austauschverfahren

Von Dr. E. W. BECKER u. Dipl.-Chem. H. BAUMGÄRTEL,  
München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität

Die erfolgreiche Verwendung des Deuteriums bei der Klärung chemischer Probleme hat in den letzten Jahren eine Reihe von Arbeiten angeregt, die sich mit der Anreicherung stabiler Isotope beschäftigen. Die Tatsache, daß Isotopenkonzentrate vor allem für biologische Fragen von großer Bedeutung sein können, macht die zum Teil außerordentlichen Bemühungen verständlich, die auf diesem Gebiet unternommen worden sind. Dabei hat neben dem  $^{13}\text{C}$  und dem  $^{18}\text{O}$  das schwere Stickstoff-Isotop  $^{15}\text{N}$  besonderes Interesse erregt, da seine Anwendung in der Eiweiß-Chemie, insbes. in der Krebsforschung, entscheidende Erfolge verspricht. Für den speziellen Fall der Anreicherung des  $^{15}\text{N}$  erwies sich das von H. C. Urey u. Mitarb.<sup>1)</sup> entwickelte chemische Austauschverfahren als besonders geeignet. Die Methode ermöglicht infolge ihres hohen Materialdurchsatzes eine nahezu industriemäßige Produktion von Isotopenkonzentrat, falls, wie beim Stickstoff-Isotop, ein besonders günstiges Austauschgleichgewicht vorliegt, und die zur Verwendung kommenden Chemikalien in großen Mengen verhältnismäßig leicht zugänglich sind.

Nach den bereits von den Amerikanern erzielten Erfolgen, die das  $^{15}\text{N}$  mit einer dreistufigen Anlage von 0,38 bis auf maximal 72,8% anreichern konnten<sup>1)</sup>, war es verwunderlich, daß von anderer Seite kaum Versuche zur Anwendung des Verfahrens unternommen wurden. Der Grund dafür mag in den außergewöhnlichen 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>2)</sup>. Die Versuche sind jetzt durch den Bau einer Anlage zum Abschluß gekommen, die in monatelangem Dauerbetrieb ein mehr als 40fach angereichertes Stickstoff-Material liefert.

## Grundlagen des Verfahrens

Läßt man Ammoniak-Gas mit Ammoniumhydroxyd oder mit der Lösung eines Ammonium-Salzes ins Gleichgewicht treten, so wird die Isotopenkonzentration der flüssigen Phase gegen die Gasphase um ein geringes verschoben. Als Folge der größeren Masse bedingt das schwere Stickstoff-Isotop eine kleinere Nullpunktsenergie der Ammoniak-Molekel als das leichte Isotop. Dieser Unterschied erzeugt durch seinen Einfluß auf die Energie der Molekel bei Zimmertemperatur für das  $^{15}\text{NH}_3$  eine a-priori-Wahrscheinlichkeit des Aufenthaltes in der flüssigen Phase gegenüber dem aus dem entsprechenden Grunde energiereicheren Partner, der bevorzugt in der Gasphase anzutreffen ist<sup>3)</sup>.

Schreibt man die Konzentrationsverhältnisse in der Form des Massenwirkungsgesetzes, so bedeutet das:

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

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  entspricht der Konzentrationsverschiebung im Isotopengemisch, die mit einem theoretischen Trennboden erzielt werden kann. Der Zahlenwert der Konstante ist für den Fall einer 60%igen wäßrigen Ammoniumnitrat-Lösung als flüssige Phase  $K = 1,023^1)$ .

Um eine wirksame Anreicherung des schweren Isotops zu erzielen, ist es notwendig, den Austauschvorgang sehr oft zu wiederholen, u. zw. 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 verwirklicht, wenn man Ammoniumnitrat-Lösung in einer Füllkörpersäule herabrieseln läßt, an ihrem Fuß durch Zusatz von Lauge Ammoniak-Gas entwickelt und dieses der Lösung entgegenschickt. Eine solche Kolonne arbeitet in be-

zug auf den austauschfähigen Stickstoff mit „totalem Rücklauf“ und reichert das schwere Isotop am unteren Ende an. Es ist dabei zu bedenken, daß entsprechend der oben angegebenen Gleichgewichtskonstante nur 2,3% des in der eingesetzten Ammoniak-Menge enthaltenen  $^{15}\text{N}$ , oder 0,009% des eingeförderten austauschfähigen Stickstoffs in der Anlage bevorzugt zurückbehalten werden, während mehr als 99,99% des Materials 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, werden zweckmäßig mehrere Einzelaggregate in Kaskadenschaltung benutzt. 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 muß man sich aus apparativen Gründen gewöhnlich mit einer zwei- bis dreifachen Unterteilung begnügen.

Die mit einer gestaffelten Anlage maximal erreichbare Konzentration an schwerem Isotop ist

$$\gamma_e = \frac{\gamma_a K^{\sum p}}{1 + \gamma_a (K^{\sum p} - 1)} \quad (1)$$

$\sum p$  = Summe der theoretischen Böden aller Stufen,  
 $\gamma_a$  = Ausgangskonzentration.

Um diese Konzentration zu erreichen, muß die Anlage zunächst längere Zeit in Betrieb gehalten werden, ohne daß angereichertes Material entnommen wird. Die „Einstellzeit“ läßt sich für eine zweistufige Anlage in erster Näherung berechnen, indem man über den Isotopengehalt der eingestellten Kolonnen integriert. Es wird dann:

$$t \approx \frac{1}{n' \gamma_a (K - 1) \log K} \left[ n_1 \left( \log \frac{1 - \gamma_a}{1 - \gamma_{e,1}} - \gamma_a \log K^{P_1} \right) + n_2 \left( \log \frac{1 - \gamma_{e,1}}{1 - \gamma_{e,2}} - \gamma_{e,1} \log K^{P_2} + P_2 \left\{ \gamma_{e,1} - \gamma_a \right\} \log K \right) \right] \quad (2)$$

$n'$  = je Zeiteinheit geförderte austauschfähige Substanz.  
 $n_1$  bzw.  $n_2$  = Kolonneninhalt an austauschfähiger Substanz je Bodenlänge.  
 $t$  liegt in der Größenordnung von Wochen und Monaten.

## Die Anlage

Zur Gewinnung des angereicherten Stickstoff-Materials verwendeten wir eine aus zwei Stufen bestehende Austauschapparatur.

Die erste Stufe dieser Anlage besteht aus vier Glasrohren von 24 mm Innendurchmesser, die mit 4 mm Porzellansätteln beschickt sind. Die vier Kolonnen ( $T_1$ – $T_4$  Bild 1) sind mit einer Gesamtlänge von 24 m nebeneinander in einem Schacht montiert.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 60%ige wäßrige Ammoniumnitrat-Lösung mit dem normalen Isotopengehalt von 0,38%  $^{15}\text{N}$  wird aus dem Vorratsgefäß über einen Sättiger S auf den Kopf von  $T_1$  gepumpt. Nach Passieren der Füllkörpersäule tropft die an  $^{15}\text{N}$  bereits angereicherte Lösung in ein kleines Sammelgefäß, aus dem sie abgesaugt wird, um auf den Kopf von  $T_2$  gefördert zu werden. In der gleichen Weise durchläuft das Material auch  $T_3$  bzw.  $T_4$  und gelangt schließlich in das Mischgefäß  $M_1$ , wo es mit überschüssiger Natronlauge versetzt wird.

Das frei werdende Ammoniak-Gas streicht im Gegenstrom nacheinander durch die 4 Türme und wird am Kopf von  $T_1$  abgesaugt. Tatsächlich zersetzt man in  $M_1$  nur etwa 90% der Ammoniumnitrat-Lösung, während 10% des in der ersten Stufe vorangereicherten Materials durch P der zweiten Stufe zugeführt werden.

Die zweite Stufe entspricht in ihrem Aufbau der ersten, besteht jedoch aus zwei Glasrohren von nur 12 mm Innendmr. ( $T_5$ – $T_6$ ) mit einer Gesamtlänge von 11,8 m. Als Füllkörper werden ebenfalls 4 mm Porzellansättel verwendet. Das in  $M_2$  entwickelte Ammoniak-Gas passiert nacheinander  $T_6$ – $T_5$  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,

<sup>1)</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. Phys. 5, 856 [1937]; H. G. Thode u. H. C. Urey, ebenda 7, 34 [1939].

<sup>2)</sup> K. Clusius, E. Becker u. H. Lauckner, S.-B. math.-naturwiss. Abt. bayr. Akad. Wiss. 1941, 145; K. Clusius u. E. Becker, Z. physik. Chem., Abt. A 193, 64 [1943].

<sup>3)</sup> Vgl. L. Waldmann, Naturwiss. 31, 205 [1943].

muß das  $\text{NH}_3$  aus der flüssigen Phase quantitativ in die Gasphase übergeführt werden, da letztere den Rücktransport besorgt, während die Flüssigkeit als alkalische Natriumnitrat-Lösung die Anlage verläßt. Bereits ein Rest von wenigen Milligramm  $\text{NH}_3$ /l Ablauge setzt die Leistung der Apparatur wesentlich herab. Die Lösung wird daher in den Eisen-Kolben  $K_1$  und  $K_2$  in Verbindung mit den Füllkörpersäulen  $R_1$  und  $R_2$  rektifiziert, um schließlich, völlig ammoniak-frei, 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 Eisen-Kessel  $K$  aufgefangen und nach der Prüfung mit *Neflers* Reagens unmittelbar verworfen wird, läßt man die Ablauge des zweiten Systems über einen Zwischenkolben nochmals auf  $R_1$  aufpumpen, wodurch man Verluste an schwerstem Material sicher vermeidet.

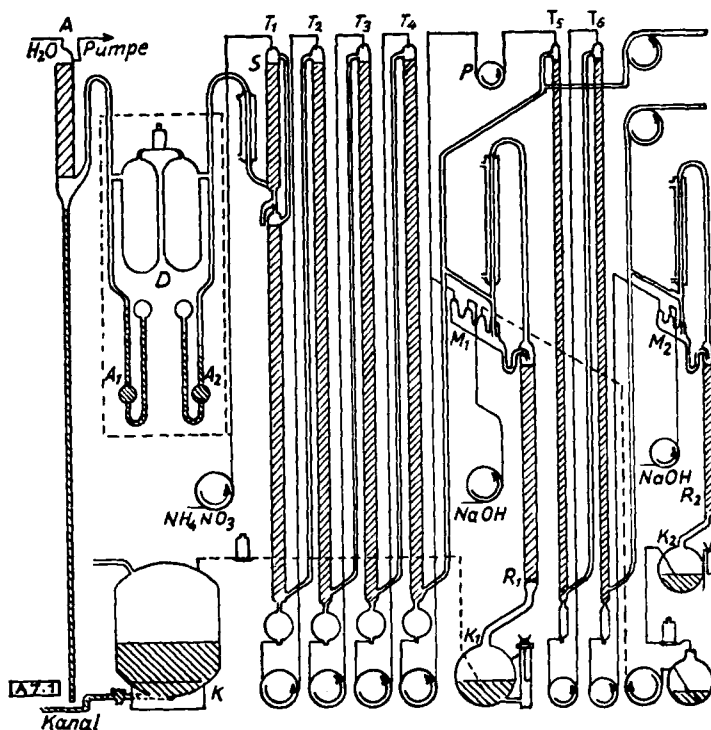


Bild 1  
Schema einer zweistufigen Austauschanlage

Die gesamte Anlage arbeitet bei vermindertem Druck. Durch den Druckregler  $D$ , der aus einem elektromagnetischen Hahn und zwei Puffergefäßen besteht, wird in Verbindung mit dem Kontaktmanometer  $A_2$  der Gasdruck am Kopf von  $T_1$  auf 90 mm Quecksilber konstant gehalten.

Das Ammoniak-Gas gelangt zu einer Auswaschsäule  $A$ , wo es durch Wasser absorbiert wird. Die wäßrige  $\text{NH}_3$ -Lösung läuft durch ein barometrisches Fallrohr in den Kanal.

Obwohl die zum Betrieb der Anlage verwendete Ammoniumnitrat-Lösung dem Gasdruck entsprechend etwa vorgesättigt wird, befindet sich am Kopf von  $T_1$  der bereits erwähnte Sättiger  $S$ . Er verhindert sicher eine Erwärmung der Stelle, an welcher sich Gas und Flüssigkeit trennen und damit Kondenswasserabscheidungen im Druckausgleich.

Die elektromagnetischen Hähne bestehen aus Buna-Schläuchen, die durch eine Feder zugequetscht werden. Ein Elektromagnet hebt bei Stromdurchgang die Federkraft auf und gibt damit den Weg durch den Schlauch frei.

Es erwies sich, daß die Durchführbarkeit des Verfahrens wesentlich vom Vorhandensein geeigneter Pumpen abhängt. Die Anforderungen bezüglich Konstanz der Förderleistung, Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse und Bewährung im monatelangen Dauerbetrieb sind ungewöhnlich groß. Wir entwickelten daher einen Spezialtyp der auch von *Urey* verwendeten Schlauchpumpen, die folgendermaßen arbeiten:

Ein Buna-Schlauch, der in Form einer Schlinge in einem zylindrischen Gehäuse untergebracht ist, wird durch 2 Metallrollen an zwei Stellen zugequetscht. Dreht man den Rollenhalter um seine Achse, so bewegen sich mit den Rollen

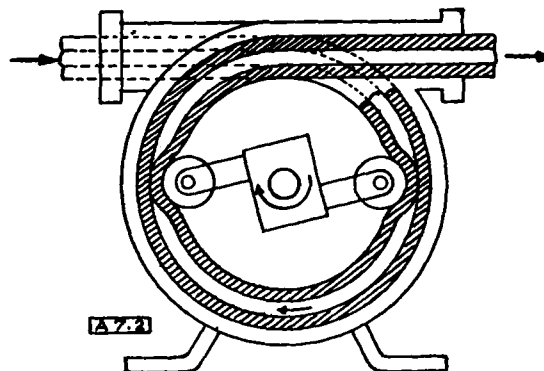


Bild 2  
Schema einer Schlauchpumpe

die gequetschten Stellen und befördern die in dem Schlauchvolumen befindliche Flüssigkeit. Die Ermüdung der Schläuche ist bei unserem Modell so geringfügig, daß das von den amerikanischen Autoren angegebene Durchziehen eines größeren Schlauchvorrates überflüssig ist. Die Pumpen arbeiten monatelang ohne jede Wartung.

Die Pumpen werden gemeinsam durch einen Drehstrommotor mit Kurzschlußläufer angetrieben. Die Kraftverteilung erfolgt durch eine Welle über austauschbare Zahnräder und Rollenketten (s. Bild 3). In einem Pumpengehäuse sind jeweils zwei Schläuche untergebracht.

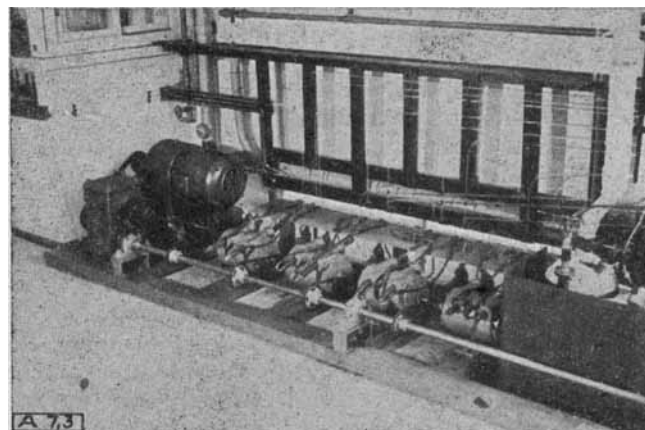


Bild 3  
Teilansicht des Pumpenaggregates

Ein automatischer Hauptausschalter, der von dem Manometer  $A_1$  sowie von Hilfssonden an den Kolben  $K_1$  und  $K_2$  betätigt wird, verhindert die Durchmischung des angereicherten Kolonneninhaltes beim Auftreten eines schwerwiegenden Fehlers.

### Ergebnis

Mit der beschriebenen zweistufigen Anlage konnte in einem Dauer-versuch von etwa 8 Wochen das schwere Stickstoff-Isotop von 0,38% auf 16,1% angereichert werden. Die große Einstellzeit ist eine Folge der verwendeten Füllkörper, die eine verhältnismäßig große Benetzungsmenge aufweisen. In Vorversuchen wurde festgestellt, daß Glasspiralen bestimmter Größe wesentlich günstigere Verhältnisse ergeben, doch standen uns letztere nicht in genügender Menge zur Verfügung. Das Fortschreiten der Anreicherung wurde durch Dichtemessungen an atomgewichtstreinem Stickstoff mit der Gaswaage verfolgt<sup>4)</sup>.

Bei dem Versuch wurden durch einmalige Entnahme allein aus dem 6. Turm 72 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  mit 10,5%  $^{15}\text{N}$  im Ammoniumstickstoff gewonnen. Der Tagesbedarf der Anlage an Chemikalien betrug 9 kg krist.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  und 22 l 27%ige Natronlauge.

Eingeg. 6. Juni 1944. [A. 7].

<sup>4)</sup> K. Clusius u. E. Becker, Z. anorg. allg. Chem. 251, 92 [1943].