

Bestimmung des Dampfdruckverhältnisses $^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ zwischen 63°K und 74°K

Von Prof. Dr. W. GROTH, Dr. H. IHLE und Dr. A. MURRENHOFF

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

Im Hinblick auf eine Anreicherung von ^{18}O durch Rektifikation von Sauerstoff wurden das Dampfdruckverhältnis $^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ und das Dampfdruckverhältnis $^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ zwischen 63°K und 74°K bestimmt. Die Meßergebnisse sind in zwei empirischen Gleichungen für die beiden Dampfdruckverhältnisse zusammengefaßt. Der Vergleich mit dem ^{18}O -Anreicherungsverfahren durch Rektifikation von Kohlenoxyd ergibt, daß bei Verwendung einer Kolonne mit geringem Druckabfall mit der gleichen Anzahl an theoretischen Böden mit Sauerstoff eine wesentlich höhere ^{18}O -Konzentration erreicht werden könnte.

A. Problemstellung

In einem Bericht des Atomic Energy Research Establishment, Harwell von T. F. Johns und H. London¹⁾ wird die Anreicherung von ^{18}O durch Rektifikation von Kohlenmonoxyd beschrieben und das Ergebnis einer Bestimmung des Dampfdruckverhältnisses $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ von H. Kronberger zitiert. Die Dampfdruckverhältnisse p_1/p_s isotoper Stoffpaare nehmen mit sinkender Temperatur zu. Der Tripelpunkt des Sauerstoffs liegt etwa 14 Grad tiefer als der des Kohlenmonoxyds. Daher könnte Sauerstoff bei einer bis zu 20% tieferen Temperatur rektifiziert werden als Kohlenmonoxyd. Es wird untersucht, ob bei dieser wesentlich niedrigeren Temperatur der relative Dampfdruckunterschied der isotopen Sauerstoff-Moleküle größer ist als der für das isotope Stoffpaar $^{12}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ beim Tripelpunkt des Kohlenmonoxyds.

Eine Berechnung des Dampfdruckverhältnisses von $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ auf Grund der allgemeinen Dampfdruckgleichung ergibt aus mehreren Gründen nur Näherungswerte.

Zunächst sind keine Debye-Temperaturwerte Θ_D aus Messungen der spezifischen Wärme für $^{18}\text{O}_2$ bekannt; auch Messungen der spezifischen Wärmes der kondensierten Phase in Abhängigkeit von der Isotopenzusammensetzung liegen für Sauerstoff nicht vor. Eine exakte Berechnung dieser Werte für die flüssige Phase ist auf Grund der Theorien des flüssigen Zustands nicht möglich.

Außer der charakteristischen Temperatur des Debye-Anteils der Molwärme C_V und der Konstanten der Linde-mann-Formel zur Berechnung von C_p ist auch der Einstein-Temperaturwert Θ_E zur Berücksichtigung der gehemmten Rotation der Sauerstoff-Molekeln im festen Zustand nicht exakt angebar. Ferner ist über die Masseabhängigkeit der Desorientierungsumwandlungswärmes (bei 23,8°K und 43,5°K) keine sichere Angabe zu machen.

Gemische von Isotopen und isotopen Verbindungen sind ideale Mischphasen. Keesom und Haantjes²⁾ haben z. B. die Dampfdruckdifferenz eines Gemisches von $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ in Abhängigkeit vom Gehalt der Mischung an ^{22}Ne gemessen. Sie fanden innerhalb ihres Meßfehlers von 0,02 Torr bei einer Größe der Dampfdruckdifferenzen von 2 bis 12 Torr (d. h. einer Meßgenauigkeit von 1% bis 2%) keine Abweichungen von der im Idealfall zu erwartenden Linearität der Funktion $p = f(\gamma_{^{22}\text{Ne}})$. Ähnliche Ergebnisse erhielt T. F. Johns bei der Untersuchung des Systems $^{12}\text{CO}/^{18}\text{CO}$ ³⁾.

Bei der Berechnung einer Anlage, die den Sauerstoff der Masse 18 vom natürlichen Gehalt von 0,2% z. B. auf 20% anreichern soll, ergibt sich bei bekannter Anzahl an theoretischen Böden ein relativer Fehler im Anreicherungsver-

hältnis x/x_0 von 4,6%, wenn man mit einem relativen Fehler in $\frac{\Delta p}{p_s} = q-1$ von 1% rechnet ($q = \frac{p_1}{p_s}$, wobei p_1 den Dampfdruck der leichten, p_s den der schweren Sauerstoff-Molekeln bedeutet). Eine Fehlerabschätzung zeigt, daß $(q-1)$ für die Berechnung einer hochanreichernden Kolonne mit einer Genauigkeit von wenigen Prozenten bekannt sein muß.

$(q-1)$ ist durch eine Messung der Dampfdruckdifferenz zweier Sauerstoff-Proben mit verschiedenem Gehalt an ^{18}O zu bestimmen, wenn gleichzeitig ihr Sättigungsdruck gemessen wird.

Beim Tripelpunkt beträgt der Dampfdruck des Sauerstoffs ca. 1,2 Torr. Bei diesem geringen Dampfdruck ist eine Rektifikation unzweckmäßig, da man dann eine Kolonne mit ganz extrem niedrigem Druckabfall bauen müßte. Günstiger sind die Bedingungen in dieser Hinsicht beim Tripelpunkt des Stickstoffs (63,14°K). Bei dieser Temperatur hat der Sauerstoff einen Dampfdruck von etwa 11,5 Torr; außerdem kann man einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kondensator am Stickstofftripelpunkt besonders gut konstant halten. Für diese Untersuchung ist daher das Temperaturgebiet um 63°K am interessantesten.

Der Dampfdruck kann mit einem Quecksilbermanometer unter Benutzung eines Kathetometers auf $\pm 5 \cdot 10^{-2}$ Torr (bei einem Sauerstoffdampfdruck von 11,5 Torr ergibt das eine Meßgenauigkeit von 0,5%) abgelesen werden. $(q-1)$ liegt in der Größenordnung 0,01. Bei Verwendung eines Präparates, das 6% an ^{18}O enthält, ist ein Dampfdruckunterschied gegen Proben mit normalem Gehalt an ^{18}O von etwa 10^{-2} Torr zu erwarten, der auf einige 10^{-4} Torr genau gemessen werden muß.

B. I. Apparat zur Messung der Dampfdruckdifferenz

a) Druckmeßgerät

Als Differenzmanometer dient ein Membrankondensator-Manometer, wie es von Becker und Stehl⁴⁾ angegeben wurde. Die Maximal-Empfindlichkeit des Gerätes beträgt $1 \cdot 10^{-5}$ Torr. Es gestattet, Drucke von 10^{-3} Torr bis 0,5 Torr mit einer Genauigkeit von 1% zu messen.

Das Membrankondensator-Manometer wird in dem für die Messung interessierenden Druckbereich mit Hilfe eines Kompressionsmanometers geeicht. Dieses McLeod-Manometer gestattet eine Genauigkeit der Einzelmessung von 0,5% bei einem Druck oberhalb $8 \cdot 10^{-2}$ Torr. Die Genauigkeit ist bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-2}$ Torr auf $\pm 1\%$ abgesunken, Drucke der Größenordnung 10^{-4} Torr können auf etwa $\pm 10\%$ gemessen werden. Das Kompressionsverhältnis des McLeod-Manometers wurde durch genaues Ausmessen der Volumina gewonnen. Dabei ist das Volumen der Kapillare in Abhängigkeit von der Länge durch Auswagen mit Quecksilber bestimmt worden. Das Membrankondensator-Manometer war zur Eichung als Vakuummeter geschaltet. Als Vergleichsdruck wurde das Hochvakuum einer Quecksilber-Diffusionspumpe benutzt. Becker und Stehl haben experimentell

¹⁾ T. F. Johns u. H. London, A. E. R. E. Report G/R 661 [1951].

²⁾ W. H. Keesom u. J. Haantjes, Physica 2, 986 [1935].

³⁾ T. F. Johns, Proc. phys. Soc. 66 B, 808 [1953].

⁴⁾ E. W. Becker u. O. Stehl, Z. angew. Physik 4, 20 [1952].

bestätigt, daß der Ausschlag des Anzeigegeräts nur von der Größe der Druckdifferenz zwischen den beiden Meßkammern abhängt, nicht aber von der Größe des Absolutdrucks in den Kammern; dies ist eine Voraussetzung für die oben beschriebene Eichmethode.

b) Kryostat

Die Dampfdruckdifferenzmessung muß auf einige 10^{-4} Torr genau sein (vgl. A). Die Steilheit der Dampfdruckkurve des Sauerstoffs ist in der Nähe des Stickstoff-Tripelpunktes etwa 3 Torr/Grad. Um über die gegebene Grenze hinausgehende Fehler in der Messung der Druckdifferenzen zu vermeiden, darf man daher zwischen den beiden Kondensaten keine Temperaturunterschiede über $1 \cdot 10^{-4}$ Grad während der Messung zulassen. Den bei dieser Untersuchung benutzten Kryostaten zeigt Bild 1.

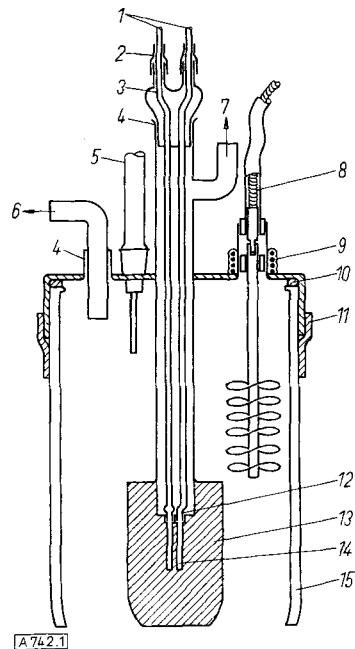


Bild 1

Kryostat: 1 Zum Druckdifferenz-Meßkondensator; 2 Gummischlauchdichtung; 3 Glasrohre, 0,1 mm Wand, innerer Ø 4 mm; 4 Neusilber; 5 Vakuum-Mantel-Speiseleitung für N_2 ; 6 Pumpe; 7 Hochvakuum; 8 Biegsame Welle zum Rührmotor; 9 Elektr. Heizung; 10 Holzring und Gummiring; 11 Gummimanschette; 12 Pt-Hülsen; 13 Block aus Elektrolyt-Kupfer; 14 Bohrlöcher, Ø 3 mm; 15 Sichtstreifen-Dewar

Ein Block aus Elektrolyt-Kupfer (Länge: 100 mm; Durchmesser: 50 mm) taucht in ein Bad von flüssigem Stickstoff, dessen Temperatur durch Abpumpen geregelt wird. In der Mitte des Blockes sind zwei Sacklöcher (Tiefe: 40 mm; Durchmesser: 3 mm) dicht nebeneinander gebohrt (Dicke der Trennwand: 2 mm); sie dienen der Aufnahme der Kondensate und sind nach außen mit den Druckmeß- und Füllleinrichtungen durch zwei Glasrohre verbunden. Diese sind an kurze Platinhülsen angeschmolzen, die in die Sacklöcher oben eingelötet wurden. Temperaturschwankungen und Kondensation der Gase in diesen Zuleitungen verhindert ein Vakuummantel aus Neusilberrohr, der gleichzeitig den Kupferblock trägt. Die Durchführung der Gaszuleitungsrohre durch den Vakuummantel ist mit Hilfe von Vakumschlauch und Lack gedichtet, damit die inneren Glasrohre mit dem Neusilberrohr nicht starr verbunden sind. Der Druck im Vakuummantel wird während der Messung durch eine Quecksilber-Diffusionspumpe unter 10^{-5} Torr gehalten. Den in der Zeichnung abgebildeten Rührer verbündet eine biegsame Welle mit einem Elektromotor. Der Schlauch der biegsamen Welle und die Kapselung des Elektromotors sind vakuundicht ausgeführt; durch eine derartige Anordnung wird die Verwendung einer vakuundichten Stopfbüchse umgangen. Bild 2 zeigt die Vorrichtung, welche das Einfüllen, Nachfüllen und Abpumpen des flüssigen Stickstoffs gestattet. Die Kühlflüssigkeit wird in das Vorratsgefäß eingefüllt und über die Vakuummantelleitung in den Kryostaten gedrückt. Die Temperatur des siedenden Bades wird durch Regelung des Druckes über der Flüssigkeit mit Hilfe eines Nadelventils eingestellt. Als Badflüssigkeit ist nur reiner Stickstoff zu verwenden, da sonst die Temperatur nicht konstant ge-

halten werden kann. Durch Abpumpen mit einer Rotationspumpe (Leybold Typ D 5) wird der Dampfdruck des Stickstoffs bis auf wenige Torr herabgesetzt.

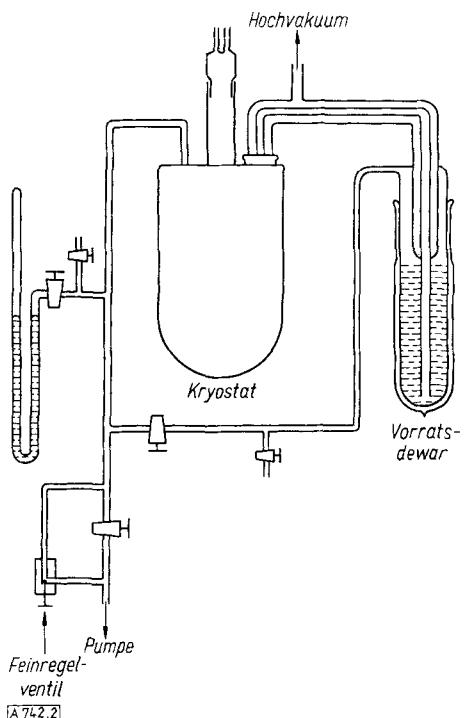


Bild 2. Anlage für Kühlflüssigkeit

In Bild 3 ist der Gesamtaufbau des Dampfdruckdifferenzmessers schematisch dargestellt. Das Volumen des Apparates wurde möglichst klein gehalten, es ließ sich aber nicht vermeiden, daß

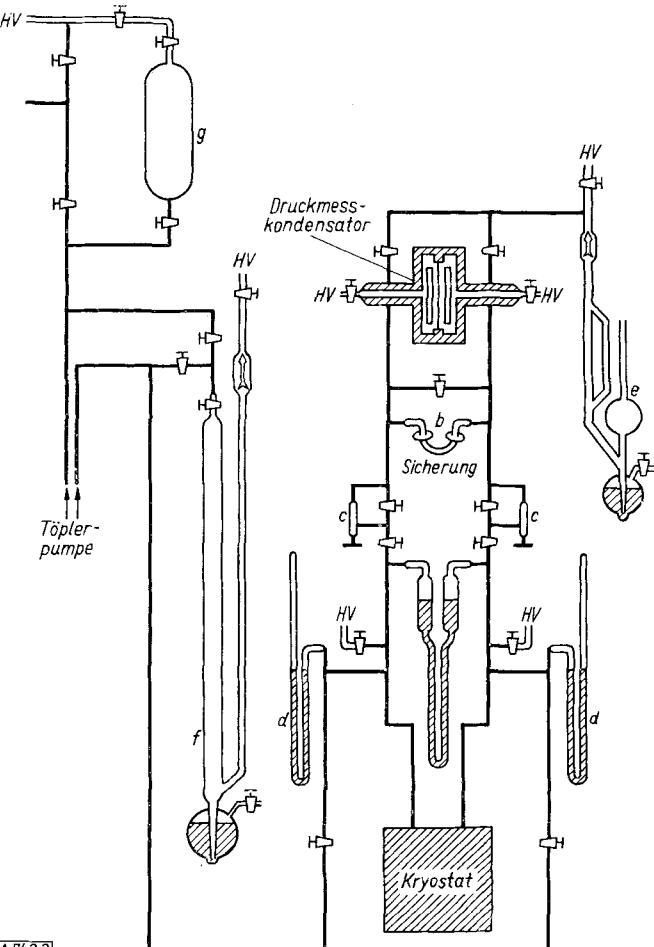


Bild 3. Dampfdruckdifferenzmesser

die direkten Gasleitungen vom Kryostaten zum Membran-Kondensator-Manometer einen Durchmesser von 6 mm erhalten. Um die Höhe der Kondensatmengen in den Sacklöchern des Kupferblocks bequem dauernd gleich halten zu können, sind alle Teile des Dampfdruckdifferenzmessers völlig symmetrisch gebaut. Dadurch werden auch Strömungswiderstände der beiden Leitungen vom Kryostaten zu den Kammern des Membrankondensator-Manometers gleich. Zum Füllen des Membranmanometers können die Feinregelventile (c) benutzt werden, deren hoher Strömungswiderstand bei der Messung durch Öffnen von Umgehungshähnen unwirksam gemacht wird. Vor dem Füllen des Membranmanometers kann man die Größenordnung des Dampfdruckunterschieds an dem Quecksilbermanometer (a) erkennen. Die Sicherung (b) soll verhindern, daß eine Druckdifferenz größer als 1 Torr die Membran beschädigt. Die übrigen Vorrichtungen gestatten das Einfüllen abgemessener Gasmengen in den Dampfdruckdifferenzmesser und die Messung der Sättigungsdrucke der Kondensate.

c) Arbeitstechnik

Beide Seiten des Dampfdruckdifferenzmessers werden mit der gleichen Menge von den Gasproben gefüllt, deren Dampfdruckdifferenz gemessen werden soll. Das Membranmanometer bleibt dabei vorerst leer. Die Gasmengen sind so zu bemessen, daß bei allen Messungen mindestens 30 mm³ Kondensat in den Sacklöchern bleiben. Nach dem Einfüllen der Gase wird der Block gekühlt und durch Abpumpen die tiefste Temperatur hergestellt, welche die Pumpe zu erreichen gestattet. Nach vorsichtigem Füllen der beiden Kammern des Membranmanometers läßt man die Temperatur des Bades langsam auf den für die Messung gewünschten Wert ansteigen. Diese Arbeiten sind mit großer Vorsicht auszuführen, weil die dabei auftretenden Druckdifferenzen immer innerhalb des Meßbereichs des Manometers bleiben müssen.

Es hat sich herausgestellt, daß selbst bei einer so günstigen Anordnung der Meßstellen dicht nebeneinander in der Mitte eines großen Kupferblocks die Wärmeleitfähigkeit des Kupfers nicht ausreicht, um die für die Messung erforderliche Temperaturgleichheit der beiden Kondensate ohne weiteres zu gewährleisten. Die Temperatur der beiden Meßstellen ist dann hinreichend gleich, wenn sich die Temperatur des ganzen Kupferblocks innerhalb einer Minute um weniger als 2 · 10⁻⁴ Grad ändert. Ist die Voraussetzung dieser Temperaturkonstanz erfüllt, so ist man sicher, daß durch Temperaturunterschiede zwischen den Meßstellen kein Untergrund über 1 · 10⁻⁴ Torr verursacht wird. Es gelingt leicht, die erforderliche hohe Temperaturkonstanz für einige Minuten zu erreichen, wenn man den Druck über der siedenden Badflüssigkeit innerhalb von 2/10 Torr konstant hält, das Bad hoch auffüllt, so daß der Kupferblock tief unter dem Flüssigkeitsspiegel liegt und von Zeit zu Zeit durch Rühren gut durchmischt. Eine besonders hohe Konstanz der Badtemperatur läßt sich auch für längere Zeit am Tripelpunkt der Badflüssigkeit aufrecht erhalten. Es ist vorteilhaft, beim Erreichen des Tripelpunkts während des Abpumpens zu rühren, damit die feste Phase sich nicht als Kruste auf der Oberfläche ausscheidet, sondern in kleinen Stücken durch die Flüssigkeit gewirbelt wird.

Ob hinreichende Temperaturkonstanz erreicht ist, wird geprüft, indem das Membranmanometer so geschaltet wird, daß es die zeitlichen Änderungen der Temperatur des Kupferblocks anzeigt. Dazu wird der Hahn zwischen einer Kammer und der zugehörigen Meßstelle geschlossen. Der Druck in der abgeschlossenen Kammer des Membranmanometers bleibt über längere Zeit genügend konstant.

B. II. Herstellung der Meßgase

Die Abschätzung der Fehler in A ergibt, daß die zur Messung verwendeten Gasproben einen Reinheitsgrad besitzen müssen, der Dampfdruckunterschiede über 2 · 10⁻⁴ Torr ausschließt, die durch Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung bedingt sind. Als Beispiel diene die Verunreinigung des Sauerstoffs durch Wasserstoff. Was-

serstoff bleibt bei der Kondensation von Sauerstoff praktisch vollständig im Gasraum. Das Volumen einer Seite des Dampfdruckdifferenzmessers ist etwa 200 cm³. Um in diesem Volumen einen Wasserstoffdruck von 10⁻⁴ Torr zu erzeugen, sind $\frac{10^{-4}}{760} \cdot 200$, also rund 2 · 10⁻⁵ Torr N cm³ Wasserstoff erforderlich. Da für die Dampfdruckdifferenzmessung etwa 100 N cm³ Sauerstoff benötigt werden, darf das Gas nicht mehr als 4 · 10⁻⁵ Molprozent Wasserstoff enthalten.

Die Gasproben wurden wie folgt geprüft:

Es wurden mehrere Chargen Sauerstoff mit der natürlichen Isotopenzusammensetzung hergestellt und mehrere Chargen Sauerstoff, der an ¹⁸O angereichert war. Diese Proben wurden durch Desorption fraktioniert und die Dampfdrucke der Fraktionen mit Hilfe des Dampfdruckdifferenzmessers verglichen. Wenn alle Proben gleichen ¹⁸O-Gehalts ohne Rücksicht darauf, aus welchem Herstellungsgang sie stammten, bei dieser Prüfung untereinander keinen größeren Dampfdruckunterschied aufweisen als 2 · 10⁻⁴ Torr, ist sichergestellt, daß mit dem verwendeten Herstellungsverfahren ein genügend gleichmäßig reines Gas zu gewinnen ist und bei der Messung des Dampfdruckunterschiedes von Proben verschiedenen ¹⁸O-Gehalts durch Verunreinigen kein Fehler über 2 · 10⁻⁴ Torr hervorgerufen wird.

Für die Gewinnung des an ¹⁸O angereicherten Sauerstoffs stand Wasser mit etwa 6 % H₂¹⁸O zur Verfügung. Die Elektrolyse dieses Wassers zeigt Bild 4. Da jeweils nur einige Zehntel cm³ Wasser verbraucht werden durften und prak-

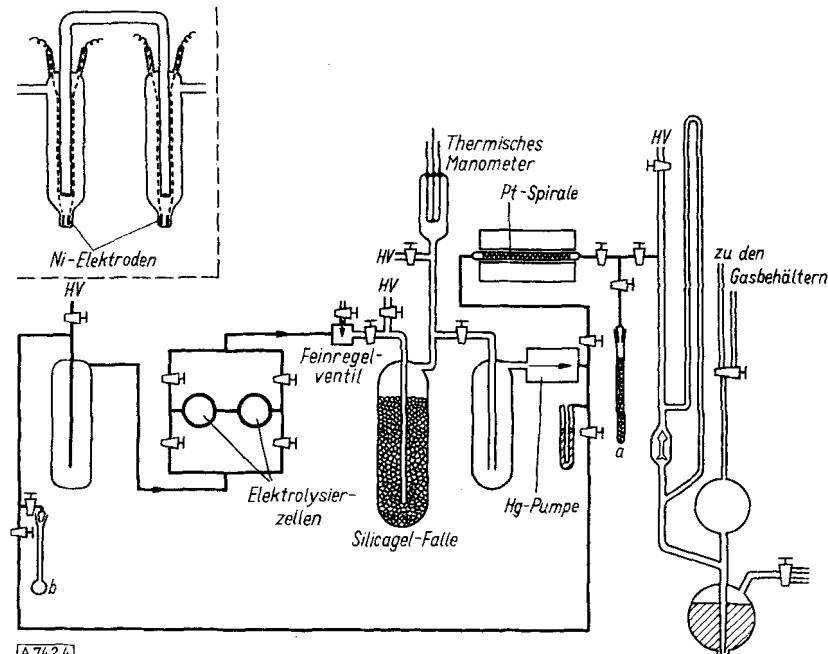


Bild 4
Elektrolyseanlage; links oben: Mikro-Elektrolyseur

tisch vollständig zersetzt werden mußten, wurde ein Mikro-Elektrolyseur zur Entwicklung von Knallgas verwendet.

Der Elektrolyseur lag zusammen mit einer Silicagel-Falle und einer Quecksilberdampfstrahlpumpe in einem Wasserstoffgas-Kreislauf. Der umlaufende Wasserstoff transportierte das in der Elektrolyse Zelle entwickelte Knallgas in die durch flüssigen Sauerstoff gekühlte Silicagel-Falle, in welcher der Sauerstoff adsorbiert wurde. Die Menge des Silicagels war so bemessen, daß ca. 3 g Adsorptionsmittel 1 N cm³ Sauerstoff aufnahmen. Um die für den Betrieb des Gasumlaufs benötigte Wasserstoff-Menge klein zu halten, war die Kreislaufapparatur durch ein Feinregelventil in zwei Druckstufen geteilt. Auf der Saugseite hielt die Quecksilberdampfstrahlpumpe bis zu dem Feinregelventil vor der Silicagel-Falle einen Druck von 10⁻² Torr aufrecht, auf ihrer Druckseite war der Druck auf etwa 15 Torr eingestellt. Überschüssige Wasserstoff-Mengen wurden über die Tropfpumpe, die als Überdruckventil diente, durch eine Hochvakuumpumpe abgesaugt. Der für den Umlauf benötigte Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt und durch Desorption von Silicagel bei

Stickstoff-Siedetemperatur gereinigt. Das Wasser wurde bei einer Temperatur von 0°C elektrolysiert. Um Verdampfungsverluste zu vermeiden war die Elektrolysierzelle als Kühlfaile ausgebildet, wie Bild 4 zeigt. Der umlaufende Wasserstoff-Strom konnte so geleitet werden, daß der vom Wasserstoff mitgenommene Wasserdampf in der zweiten mit flüssiger Luft gekühlten Elektrolysierzelle ausgefroren wurde. Zur Herstellung jeder Sauerstoff-Charge wurden $0,16 \text{ cm}^3$ Wasser zersetzt, dem 2 mg NaOH zur Erhöhung der Leitfähigkeit zugesetzt waren. Die durch den Alkali-Zusatz bedingte Änderung der Anreicherung des H_2^{18}O ist gering und kann in Kauf genommen werden. An die Elektrolysierzelle wurde eine Gleichspannung von 24 Volt gelegt. Es fließen dann etwa 100 mA. Als Elektroden wurden zwei gewölbte Nickelbleche von $5 \times 5 \text{ mm}^2$ Fläche verwendet, die in etwa 2 mm Abstand einander gegenüberstehend den Boden und die Wände des Gefäßes berühren. Dadurch gelingt es, etwa 99 % des eingesetzten Wassers zu zersetzen.

Praktisch wurde bei der Herstellung des Sauerstoffs wie folgt verfahren: Normales Wasser, bzw. Wasser, das an ^{18}O angereichert war, wurde aus dem Kölbchen (b) (Bild 4) im Vakuum in eine der beiden Elektrolysierzellen destilliert. Dann wurde die zweite Falle mit Methanol-Trockeneis-Mischung gekühlt und das Wasser in diese Zelle sublimiert. Die im Wasser gelösten Gase saugte dabei eine Hochvakuumpumpe ab. Nachdem die Quecksilberdampfstrahlpumpe (Bild 4) in Betrieb gesetzt war, wurde der dünner gezeichnete Teil der Kreislauf-Apparatur mit reinstem Wasserstoff bis zu einem Druck von ca. 15 Torr gefüllt. Nun konnte das in einer der Elektrolysierzellen durch die Kühlung mit Methanol-Trockeneis-Mischung kondensierte Eis auf 0°C erwärmt werden, ohne daß dieses Wasser in die benachbarten Kühlfallen abdestilliert.

Die Kühlfallen (A) und (B) waren mit flüssigem Sauerstoff gekühlt und verhinderten die Kondensation von Quecksilber in der Silicagel-Falle und den Elektrolysierzellen. Die nicht mit Wasser gefüllte Elektrolysierzelle wurde mit flüssigem Sauerstoff gefüllt und so geschaltet, daß der vom Wasserstoff-Strom mitgenommene Wasserdampf in ihr kondensierte. Dann wurden die Hähne zu der mit flüssigem Sauerstoff gekühlten Silicagel-Falle geöffnet und das Feinregelventil so eingestellt, daß die Quecksilberdampfstrahlpumpe über dem Kieselgel einen Druck von etwa 10^{-2} Torr aufrechterhielt. Nach diesen Vorbereitungen begann die elektrolytische Wasserzersetzung. Die Zersetzung wurde unterbrochen, wenn die gerade in Betrieb befindliche Zelle praktisch kein Wasser mehr enthielt. Dann wurde der Wasserstoff-Strom in der umgekehrten Richtung durch die Elektrolysierzellen geleitet und die Zersetzung in der Zelle weitergeführt, die bisher zum Ausfrieren des Wassers gedient hatte. Diese Funktion übernahm dann die andere Zelle. Das Umschalten der beiden Zellen war während der Herstellung einer Sauerstoff-Charge etwa 3- bis 4 mal erforderlich. Nachdem praktisch alles Wasser zersetzt war, wurde der Wasserstoff aus der Kreislaufapparatur in ein Vorratsgefäß gebracht und von der Kieselgelfalle der Hauptteil des adsorbierten Wasserstoffs abgepumpt.

Außer mit einer Verunreinigung durch Wasserstoff hat man bei dieser Art der Herstellung des Sauerstoffs noch mit geringen Mengen von Ozon zu rechnen, die bei der elektrolytischen Zersetzung von Wasser entstehen⁵⁾. Dieses Ozon kann durch Reaktion mit dem Hahnfett Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd bilden. Um die Ozon-Bildung herabzusetzen, wurden Nickelelektroden verwendet⁶⁾.

Der überwiegende Teil des noch adsorbierten Wasserstoffs kann durch Auftauen und Wiederabkühlen der Kieselgelfalle an weniger aktive Stellen des Kieselgels gebracht und dann durch Desorption bei der Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffs abgetrennt werden^{7), 8, 9, 10)}. Auch wenn man dieses Verfahren wiederholt anwendet, bleiben Spuren von Wasserstoff als Verunreinigung im Gas, wie sich bei Messungen des Untergrunds herausgestellt hat. Die Spuren an Wasserstoff können gemeinsam mit dem Ozon und eventuell gebildetem Kohlenmonoxyd dadurch entfernt werden, daß der Sauerstoff bei einem Druck von etwa 10 bis 40 Torr mehrmals durch einen auf 700°C geheizten Platin-Kontakt mit großer Oberfläche geleitet wird. Was-

serstoff und Kohlenmonoxyd werden dabei zu Wasser bzw. Kohlendioxyd verbrannt, die sich durch anschließende Desorption des Sauerstoffs von Silicagel leicht abtrennen lassen. Das Ozon geht in Sauerstoff über.

Auf Grund der Messungen des Untergrundes wurde das Meßgas schließlich nach folgenden Verfahren gereinigt:

Wenn nach beendeter Elektrolyse der überwiegende Teil des Wasserstoffs durch Desorption abgetrennt war, wurde die Kieselgelfalle abgesperrt und auf Zimmertemperatur erwärmt. Anschließend wurde sie von unten her mit flüssigem Sauerstoff gekühlt, so daß Silicagel im unteren Drittel der Falle die Hauptmenge des Gases adsorbierte. Nach Kühlung der darüber liegenden Silicagel-Schichten wurde der nun desorbierbare Wasserstoff abgepumpt. Anschließend wurde der Sauerstoff aus der Silicagel-Falle bei abgesperrten Elektrolysierzellen in die Kreislaufapparatur gebracht und bei einem Anfangsdruck von ca. 40 Torr langsam über den Platin-Kontakt geleitet, die kleine Silicagel-Menge (ca. 30 g), die sich in der Falle (a) befand (Bild 4), adsorbierte das Gas. Durch Abpumpen von Stickstoff konnte die Falle (a) auf etwa 63°K gekühlt werden. Der Sauerstoff-Gleichgewichtsdruck über dem Silicagel betrug bei 63°K rund 10^{-1} Torr. Die Kreislaufapparatur wurde nun durch langsames Auftauen der Falle (a) in etwa 10 min wieder mit dem Gas gefüllt. Durch Wiederholung dieses Arbeitsganges wurde der Sauerstoff mehrfach über dem Platin-Kontakt geleitet. Schließlich mußte das Gas wieder an der großen Silicagel-Falle adsorbiert werden, dann wurde das Bad von flüssigem Sauerstoff durch ein Bad von -150°C Petroläther ersetzt und der Sauerstoff mit der Quecksilberdampfstrahlpumpe abgesaugt. Zwischen -150°C und -120°C ließen sich 98 % der eingesetzten Sauerstoff-Menge abpumpen. Der Desorptionsdruck wurde mit einem thermischen Manometer gemessen und durch Regelung der Badtemperatur bei $2 \cdot 10^{-2}$ Torr konstant gehalten. Die Temperatur des Bades kontrollierte ein Platin-Widerstands-Thermometer. Erwärmte wurde durch Eintauchen eines Metallstabes, abgekühlt durch Aufgießen von flüssigem Stickstoff. Der abgepumpte Sauerstoff adsorbierte zunächst die mit flüssigem Stickstoff gekühlte kleine Silicagel-Falle (a). Von Zeit zu Zeit wurde die Falle (a) aufgetaut und das Meßgas mit Hilfe der Töpfer-Pumpe in Fraktionen von je 48 Nem^3 in den Vorratsgefäß gesammelt und für die Messung bereitgestellt. Die Verwendung einer kleinen Silicagel-Falle zum Sammeln des Sauerstoffs nach dem Abpumpen ist von großem Vorteil.

Für weniger genaue Messungen würde eine sorgfältige Desorption des Sauerstoffs ohne weiteres ausreichen. Eine Messung der Dampfdruckdifferenz zwischen einer nur durch Desorption gereinigten Sauerstoffprobe und einer Probe, bei der die Wasserstoffspuren vor der Desorption über dem Kontakt verbrannt worden waren, ergab einen Dampfdruckunterschied von 10^{-3} Torr bei einem Sauerstoffdruck von 11,4 Torr (Stickstoff-Tripelpunktemperatur). Das entspricht einem Wasserstoff-Molenbruch von etwa $2 \cdot 10^{-6}$ im Sauerstoff. Wie früher erwähnt, ist es möglich, mit reinem Stickstoff als Badflüssigkeit für den Kryostaten am Tripelpunkt des Stickstoffs Dampfdruckdifferenzen zweier Sauerstoff-Proben besonders empfindlich zu messen. Die Temperaturkonstanz des Kupferblocks reicht dann aus, um Dampfdruckdifferenzen von $1 \cdot 10^{-5}$ Torr noch sicher nachzuweisen zu können.

C. Messungen und Ergebnisse

Nach dem beschriebenen Verfahren wurden in je zwei Herstellungsgängen Sauerstoff-Proben mit normalem Gehalt an ^{18}O und Sauerstoff-Proben mit einem Gehalt von 6,19 % an ^{18}O gewonnen, die zur Messung verwendet wurden sind. Die Dampfdruckunterschiede verschiedener Desorptionsfraktionen eines Herstellungsganges waren bei der Tripelpunktemperatur des Stickstoffs ($p_{\text{O}_2} = 11,47$ Torr) kleiner als $1 \cdot 10^{-4}$ Torr, auch die Proben verschiedener Herstellungsgänge und gleicher Isotopenzusammensetzung entsprachen dieser Forderung. Die Messungen wurden in zwei Reihen ausgeführt. Hierbei wurden jeweils Proben verschiedener Herstellungsgänge von Sauerstoff mit natürlichem ^{18}O -Gehalt und von Sauerstoff verwendet, der

⁵⁾ R. Kremann, Z. anorg. allg. Chem. 36, 403 [1903].

⁶⁾ A. Coehn u. Y. Osaka, ebenda 34, 86 [1903].

⁷⁾ P. Harteck u. K. A. Suhr, diese Ztschr. 56, 535 [1941].

⁸⁾ W. Groth u. P. Harteck, Naturwissenschaften 29, 535 [1941].

⁹⁾ R. Edse u. P. Harteck, diese Ztschr. 52, 32 [1939].

¹⁰⁾ K. Peters u. W. Lohmar, ebenda 50, 40 [1937].

an ^{18}O angereichert war. Der ^{18}O -Gehalt wurde nach beendeter Messung massenspektrometrisch bestimmt. Eine Isotopentrennwirkung der fraktionierten Desorption wurde bei den Versuchen nicht beobachtet¹¹⁾.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die zur Messung der Dampfdruckunterschiede verwendeten Proben hatten eine Differenz im Gehalt an ^{18}O von 5,99%. Die in Spalte 4 angegebenen Werte für das Dampfdruckverhältnis sind unter der Annahme der Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes über den gesamten Mischungsbereich aus den gemessenen Δp und p_{O_2} -Werten errechnet.

$P_{^{18}\text{O}_2}$ Torr	$\Delta p \cdot 10^2$ Torr	T Grad K	$q = \frac{P_{^{18}\text{O}^{16}\text{O}}}{P_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}}$
Reihe A			
11,47	1,74	63,14	1,01286
13,32	1,99	63,76	1,01263
17,88	2,54	65,10	1,01199
19,33	2,73	65,46	1,01183
26,51	3,57	67,00	1,01136
29,55	3,87	67,55	1,01105
46,72	5,71	69,92	1,01031
55,98	6,71	70,96	1,01010
64,11	7,44	71,73	1,00978
69,00	7,90	72,16	1,00965
77,42	8,69	72,84	1,00945
86,20	9,51	73,55	1,00930
92,38	10,01	74,05	1,00912
Reihe B			
11,40	1,73	63,10	1,01283
15,48	2,26	64,44	1,01236
23,60	3,22	66,41	1,01153
30,81	4,07	67,75	1,01114
35,90	4,58	68,53	1,01076
41,15	5,16	69,24	1,01058
48,68	6,00	70,17	1,01039
59,45	7,01	71,30	1,00994
68,39	7,91	72,11	1,00975
73,15	8,33	72,50	1,00960
77,56	8,73	72,85	1,00948
81,05	9,01	73,13	1,00937

Tabelle 1

Nach den Meßergebnissen läßt sich der Logarithmus des Dampfdruckverhältnisses $^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$\ln q_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}} = 75,380 \cdot \frac{1}{T^{2,096}} - 0,0004 \quad (1)$$

Unter Verwendung der Beziehung¹²⁾

$$q_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}} = (q_{^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}})^{1/2} \quad (2)$$

ergibt sich für das Dampfdruckverhältnis $^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}$:

$$\ln q_{^{16}\text{O}^{16}\text{O}/^{18}\text{O}^{18}\text{O}} = 150,760 \cdot \frac{1}{T^{2,096}} \quad (3)$$

Diese Gleichungen sind gültig von 63 bis 74 °K.

¹¹⁾ G. A. Melkonian u. B. Reps, Z. Elektrochem. 58, 616 [1954].

Die Extrapolation auf die Temperatur des Sauerstoffs-Tripelpunktes liefert den Wert $q_{^{16}\text{O}^{18}\text{O}/^{16}\text{O}^{18}\text{O}} = 1,0176$.

D. Möglichkeit der Anreicherung von ^{18}O durch Sauerstoff-Rektifikation

Als tiefste Temperatur, bei der man Sauerstoff praktisch noch rektifizieren kann, ist die Tripelpunktstemperatur des Stickstoffs anzunehmen. Der Sauerstoff hat bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 11,47 Torr, der für eine Rektifikation in modernen Rohrkolonnen ausreichend ist. Zur Kühlung des Kondensators kann Stickstoff verwendet werden, der auf Tripelpunktstemperatur abgekühlt ist; unter dieser Bedingung läßt sich die Temperatur des Kondensors besonders leicht konstant halten. Der relative Dampfdruckunterschied von 1,28% zwischen $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ und $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ist bei 63,14 °K noch etwa 50% höher als der entsprechende Wert zwischen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ beim Tripelpunkt des Kohlenmonoxyds. Daher ließe sich durch Rektifikation von Sauerstoff mit einer Kolonne einer bestimmten Anzahl von theoretischen Böden eine wesentlich höhere Anreicherung des Sauerstoffisotops ^{18}O erzielen als durch Rektifikation von Kohlenmonoxyd mit einer Kolonne gleicher Trennwirkung.

Unter Verwendung der Näherungsformel

$$\ln \frac{c}{c_0} = (q-1) z$$

q = Dampfdruckverhältnis = p_1/p_s

z = Anzahl der theoretischen Böden

c_0 = Molprozente des schwerflüchtigen Stoffes am Kopf der Kolonne

c = Molprozente des schwerflüchtigen Stoffes nach Anreicherung über z theoretische Böden

ergibt sich für eine Kolonne mit 400 theoretischen Böden vergleichsweise:

CO-Rektifikation (68,2 °K)¹⁾

$$\ln \frac{c}{c_0} = 0,0085 \cdot 400$$

$c = 6\%$

$$(c_0 = 0,2\%)$$

O_2 -Rektifikation (63,1 °K)

$$\ln \frac{c}{c_0} = 0,0128 \cdot 400$$

$c = 33\%$

Zur Aufrechterhaltung der Konzentration c_0 am Kopf der Kolonne sind beträchtliche Mengen reinen Gases erforderlich, die für die Sauerstoff-Rektifikation aus Luft-Destillationsanlagen billig zur Verfügung stehen.

Demgegenüber hat die Rektifikation von Kohlenmonoxyd den Vorteil, daß gleichzeitig ^{13}C angereichert wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Arbeit, besonders für das verwendete Massenspektrometer.

Eingegangen am 13. Juni 1956 [A 742]

¹²⁾ I. Kirshenbaum u. H. C. Urey, J. chem. Physics 10, 706 [1942].