

## ZUSAMMENFASSUNG

Wasserfreies  $ZnBr_2$  und  $ZnJ_2$  wurde morphologisch und röntgenographisch untersucht.

Die Diagramme wurden rechnerisch indiziert. Die Elementarzellen sind tetragonal. Beide Salze sind isostrukturell.

Die Anionen sind in einer leicht deformiert kubisch dichtesten Packung angeordnet, wobei die Zink-Ionen in einer noch zu beschreibenden, regelmässigen Weise auf die Tetraederlücken verteilt sind.

Es wird eine Erklärung für die abweichenden Ergebnisse der Elektronenbeugungsuntersuchungen vorgeschlagen.

Universität Bern, Institut für  
anorganische, analytische und physikalische Chemie

---

## 10. Isotopie-Effekt für die Trennung der Sauerstoff-Isotopen $^{16}O$ und $^{18}O$ bei der Rektifikation von leichtem und schwerem Wasser

von Peter Baertschi und Max Thürkauf

(29. X. 59)

### 1. Einleitung

Bei unsrern Untersuchungen über die Isotopentrennung bei der Rektifikation von Wasser<sup>1)</sup> wurde festgestellt, dass unter gleichen Bedingungen die Fraktionierung der Sauerstoffisotopen bei der Destillation von  $H_2O$  etwas stärker ist als bei der Destillation von  $D_2O$ . Abgesehen vom allgemeinen Interesse, das diesem Unterschied der Trennparameter der Systeme  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  und  $D_2^{16}O/D_2^{18}O$  zukommt, ist er auch von praktischer Bedeutung für die Auslegung von Trennkaskaden für die Gewinnung von  $H_2^{18}O$ . Bei diesen findet eine rasch fortschreitende Konzentrierung des  $D_2O$  statt, so dass bei den höhern Stufen, die im wesentlichen  $D_2O$  verarbeiten, mit einem kleineren Trennfaktor für die  $^{18}O$ -Konzentrierung gerechnet werden muss als für die Anfangsstufen, in denen  $H_2O$  destilliert wird.

Die vorliegende Arbeit hatte den Zweck, die Grösse dieses Isotopie-Effektes der Trennfaktoren von  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  bzw.  $D_2^{16}O/D_2^{18}O$  in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Dabei wurden auch neue Werte für den bereits von verschiedenen Autoren<sup>2)</sup> gemessenen Trennfaktor des Systems  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  gefunden, was in Anbetracht der sehr starken Schwankungen der besagten Literaturwerte als wünschenswert erschien.

<sup>1)</sup> P. BAERTSCHI & W. KUHN, Proceedings of the 1. Internat. Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy Vol. 8, 411 (1956).

<sup>2)</sup> G. N. LEWIS & R. F. CORNISH, J. Amer. chem. Soc. 55, 2616 (1933); M. H. WAHL & H. C. UREY, J. chem. Physics 3, 411 (1935); E. H. RIESENFIELD & T. L. CHANG, Z. physik. Chem. B 33, 127 (1936); I. DOSTROVSKI, I. GILLIS, D. R. LLEWELLYN & B. H. VROMEN, J. chem. Soc. 1952, 673; ZHAVARONOV, UVAROV & SEVRYNGOVA, Primenenie Mechanykh Atomov v Anal. Khim. Akad. Nauk SSSR 1955, 223; McWILLIAMS, PRATT, DELL & IONES, Trans. Instr. chem. Engrs. 34, 24 (1956). – Vgl. Zusammenfassung der Resultate bei I. DOSTROVSKI & A. RAVIV, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, Amsterdam 1957, North Holland Publ. Co. 1958, S. 336.

## 2. Bestimmung von Trennparametern mittels RAYLEIGH-Destillation

Im Destillationskolben links in Fig. 1 befinden sich zu Beginn des Versuches  $m_0$  Mole einer binären Mischung, in welcher die Komponenten mit den Molenbrüchen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  vorliegen, wobei also  $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$  ist. Für den Molenbruch  $\gamma_V$  einer ins Auge gefassten Komponente im Gleichgewichts-Dampf über der Flüssigkeit mit dem Gehalt  $\gamma_F$  gilt die bekannte Beziehung<sup>3)</sup>:

$$\frac{\gamma_V}{1 - \gamma_V} = \frac{\gamma_F}{1 - \gamma_F} e^\delta. \quad (1)$$

Dabei bedeutet  $\delta$  den in (16) als natürlichen Logarithmus des Trennfaktors definierten Trennparameter der binären, idealen Mischung. Im Falle einer idealen Mischung, welche bei Isotopengemischen immer vorliegt, ist  $\delta$  von der Zusammensetzung, d. h. von  $\gamma$  unabhängig.

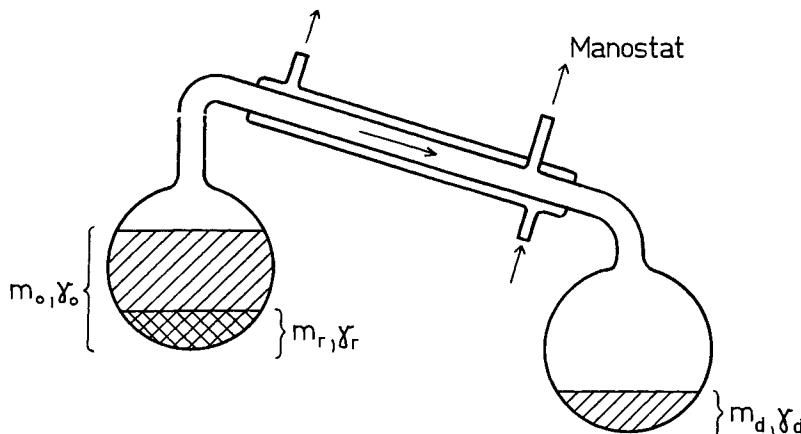


Fig. 1. Schematische Darstellung einer RAYLEIGH-Destillation

Werden von  $m$  Molen Flüssigkeitsgemisch, welche das interessierende Isotop mit dem Molenbruch  $\gamma_F$  enthalten,  $dm$  Mole als Dampf mit dem Gehalt  $\gamma_V$  unter Einhaltung des Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichtes entnommen, so muss offenbar die folgende Stoffbilanz gelten:

$$\gamma_{F,(m-dm)}(m - dm) = m \gamma_{F,m} - dm \gamma_V,$$

oder

$$\gamma_{F,(m-dm)} = \frac{m \gamma_{F,m} - dm \gamma_V}{m - dm}. \quad (2)$$

Für den hier interessierenden Fall der Fraktionierung der Sauerstoffisotopen im Wasser mit  $^{18}\text{O}$  als interessierendem Isotop gilt:

$$\gamma_F \ll 1, \gamma_V \ll 1 \text{ und } |\delta| \ll 1.$$

Damit vereinfacht sich (1) mit guter Näherung zu

$$\gamma_V = \gamma_F(1 + \delta). \quad (3)$$

<sup>3)</sup> M. R. FENSKE, Ind. Eng. Chemistry 24, 482 (1932); W. KUHN, Helv. 25, 252 (1942).

Durch Einsetzen von (3) in (2) erhält man

$$\gamma_{F,(m-dm)} = \gamma_{F,m} - \frac{dm}{m} \gamma_F \delta . \quad (4)$$

Daraus folgt

$$\frac{d\gamma_F}{\gamma_F} = \delta \frac{dm}{m} . \quad (5)$$

Mit der Grenzbedingung, dass zu Beginn des Versuches  $m_0$  Mole mit der relativen Konzentration  $\gamma_0$  vorliegen, liefert die Integration von (5)

$$\delta = \ln \frac{\gamma_r}{\gamma_0} / \ln \frac{m_r}{m_0} . \quad (6)$$

Dabei ist  $m_r/m_0$  das Mengenverhältnis von Destillationsrückstand zur Ausgangsmenge,  $\gamma_r/\gamma_0$  das entsprechende Molenbruchverhältnis. Somit kann unter den vorausgesetzten Bedingungen ( $\gamma \ll 1$ ,  $|\delta| \ll 1$ ) durch Messung der Werte von  $\gamma_r/\gamma_0$  und  $m_r/m_0$  der Trennparameter mit Hilfe von (6) durch RAYLEIGH-Destillation bestimmt werden<sup>4)</sup>.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung von  $\delta$  mittels RAYLEIGH-Destillation besteht darin, dass die Ausgangsmenge  $m_0$  mit dem Gehalt  $\gamma_0$  im Destillationskolben (links in Fig. 1) mit der Destillatmenge  $m_d$  und ihrem Gehalt  $\gamma_d$  im Auffanggefäß (rechts in Fig. 1) verglichen wird.

Eine Beziehung zwischen  $\gamma_0$ ,  $m_0$ ,  $\gamma_d$ ,  $m_d$  und  $\delta$  lässt sich wiederum für den Fall  $\gamma \ll 1$  und  $|\delta| \ll 1$  wie folgt herleiten:

In jedem Zeitpunkt der RAYLEIGH-Destillation gelten die Bilanzen

$$m_r = m_0 - m_d \quad (7)$$

und

$$\gamma_r m_r = \gamma_0 m_0 - \gamma_d m_d ; \quad (8)$$

unter Berücksichtigung von (7) ergibt sich

$$\gamma_r (m_0 - m_d) = \gamma_0 m_0 - \gamma_d m_d . \quad (9)$$

Daraus folgt

$$\frac{\gamma_r}{\gamma_0} = \frac{m_0}{m_0 - m_d} - \frac{\gamma_d}{\gamma_0} \cdot \frac{m_d}{m_0 - m_d} . \quad (10)$$

Da  $\gamma_r/\gamma_0$  unter den vorliegenden Bedingungen nur sehr wenig von 1 abweicht, darf für (6) unter Berücksichtigung von (7) mit guter Näherung geschrieben werden:

$$\delta = \left[ \frac{\gamma_r - \gamma_0}{\gamma_0} \right] / \ln \frac{m_0 - m_d}{m_0} . \quad (11)$$

Unter Berücksichtigung von (10) erhält man aus (11)

$$\delta = \frac{\frac{m_0}{m_0 - m_d} - \frac{\gamma_d}{\gamma_0} \cdot \frac{m_d}{m_0 - m_d} - 1}{\ln \frac{m_0 - m_d}{m_0}} . \quad (12)$$

Daraus ergibt sich

$$\delta = \frac{\frac{\gamma_0 - \gamma_d}{\gamma_0}}{\frac{m_0 - m_d}{m_d} \ln \frac{m_0 - m_d}{m_0}} . \quad (13)$$

<sup>4)</sup> Lord RAYLEIGH, Phil. Mag. 4, 521 (1902); A. WEISSBERGER, Technique of Organic Chemistry, Vol. 4, New York 1951, S. 99.

Eine dritte Möglichkeit zur Bestimmung von  $\delta$  mittels RAYLEIGH-Destillation besteht darin, dass bei ein und derselben Destillation Menge  $m_d$  und Molenbruch  $\gamma_d$  des ersten Destillates mit Menge  $m_r$  und Molenbruch  $\gamma_r$  des Rückstandes (siehe Fig. 1) in Beziehung gebracht werden.

Durch Addition von (11) und (13) erhält man unter Berücksichtigung von (7)

$$\delta = \frac{\frac{\gamma_r - \gamma_d}{\gamma_0}}{\ln \frac{m_r}{m_0} \left[ 1 + \frac{m_r}{m_d} \right]} \quad (14)$$

Da die relative Konzentrationsdifferenz  $(\gamma_r - \gamma_d)$  grösser und daher genauer messbar ist als  $(\gamma_r - \gamma_0)$  oder  $(\gamma_0 - \gamma_d)$ , wurden die im folgenden beschriebenen Messungen unter Zugrundelegung von (14) ausgewertet. Die Beziehungen (6) und (13) haben dann Bedeutung, wenn aus experimentellen Gründen entweder das Destillat oder der Rückstand nicht aufgefangen werden kann.

### 3. Durchführung der RAYLEIGH-Destillationen

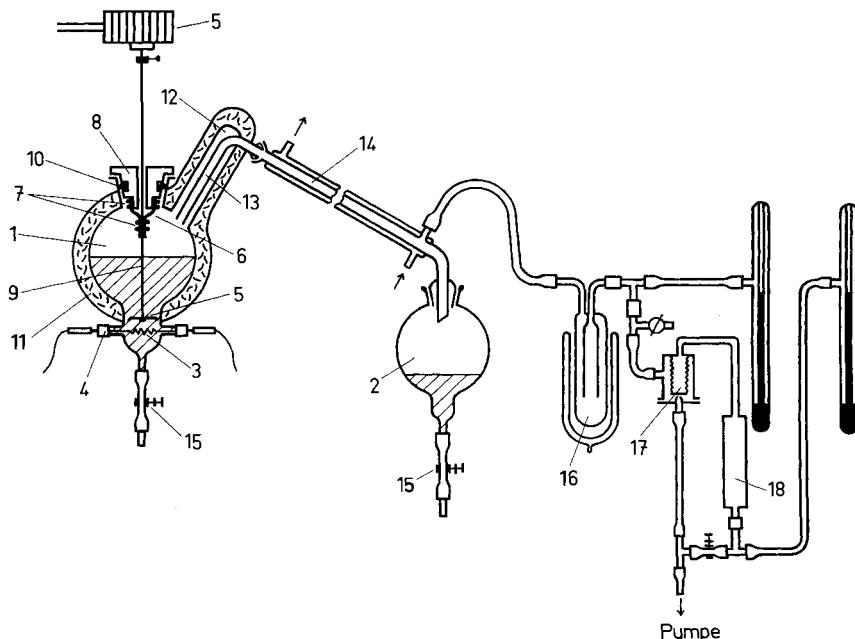


Fig. 2. RAYLEIGH-Destillationsapparatur zur Bestimmung der Trennparameter  $\delta$  in den Systemen  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  und  $D_2^{16}O/D_2^{18}O$

Fig. 2 zeigt eine schematische Darstellung der von uns verwendeten RAYLEIGH-Destillationsapparatur, mit welcher die Trennparameter der Systeme  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  und  $D_2^{16}O/D_2^{18}O$  in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wurden.

In den 5 l fassenden Destillationskolben (1) wurde pro Versuch die Menge  $m_0$  von ca. 3000 g Wasser eingewogen, aus welchem ein erstes Destillat  $m_d$  von 150-200 g über die Vorlage (2) entnommen wurde. Anschliessend wurde das vorgelegte Wasser weiter bis auf einen Rückstand  $m_r$  von ebenfalls 150-200 g eingedampft. Die Wassermengen wurden auf 0,1 g genau gewogen.

Als Heizung diente die Wendel (3) aus 0,5–0,8 mm Kanthaldraht, von ca. 2 mm Steigung, welche direkt in das Wasser eintauchte und welche bei Spannungen zwischen 10 und 30 Volt (aus einem Reguliertransformator) Leistungen bis 1200 Watt abgeben konnte. Die Stromzuführung zur Heizwendel erfolgte über die O-Ring-Verschraubungen (4). Zur Förderung der Einstellung des Gleichgewichtes zwischen Dampf und Flüssigkeit während des Abdestillierens wurde der Inhalt des Kolbens (1) mit dem Vibromischer (5) kräftig durchgerührt. Als vakuumdichte Durchführung des Vibromischers diente der Latexgummischlauch (6), welcher mit den Drahtbrüden (7) am Abschlußstopfen (8) und am Mischerschaft (9) befestigt war. Der in den Normalschliff (10) passende konische Abschlußstopfen aus Polyäthylen war mit einem in eine Rille eingelegten Buna-O-Ring gegen das Glas abgedichtet.

Zur Prüfung, ob die Verdampfung unter Gleichgewicht erfolgt, wurde bei ein und derselben Temperatur mit stark verschiedenen Heizleistungen gearbeitet. Mit 150, 200, 400, 500 und 1000 Watt ergaben sich innerhalb der normalen Streuungen dieselben Werte für einen bestimmten Trennparameter  $\delta$ , womit bei den angewandten Verdampfungsgeschwindigkeiten die Einstellung des Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichtes sichergestellt ist.

Zur Vermeidung eines Rückflusses und damit einer Rektifizierungswirkung im Kolben (1) war dieser mit einer ca. 5 cm dicken Glaswollisolation (11) versehen. Die Dampfentnahme durch das in den Dampfraum des Kolbens (1) eintauchende Rohr (13) verhindert den besonders störenden Effekt des Rücklaufes im Kolbenhals (12).

Im Kühler (14) von ca. 1 m Länge und 1,5 cm Kühlrohrdurchmesser wurde der Dampf kondensiert und in der Vorlage (2) aufgefangen. Zum Ablassen des Inhaltes von (1) und (2) dienten die mit Quetschhähnen versehenen Latexschläuche (15). Im Kühler nicht kondensierter Dampf wurde in der mit Trockeneis gekühlten Falle (16) ausgefroren. Mit Hilfe des Federbalg-Manostaten (17), dessen Balg am Referenzdruck-Volumen (18) angeschlossen war, wurde der Druck in der Destillationsapparatur während einer Destillation auf  $\pm 0,5$  Torr konstant gehalten.

Die Isotopenanalysen des Sauerstoffs erfolgten mittels eines Massenspektrometers (CEC 21–201) an  $\text{CO}_2$ , das mit den Wasserproben nach der von BAERTSCHI<sup>5)</sup> beschriebenen Methode ins Austauschgleichgewicht gebracht worden war.

#### 4. Thermodynamische Zusammenhänge

Bezeichnen  $P_L$  und  $P_S$  die Sättigungsdrucke der reinen leichten bzw. schweren Molekelsorte, so gilt unter der für Isotopengemische immer zutreffenden Voraussetzung idealer Flüssigkeitsgemische für den Trennfaktor  $\alpha$

$$\alpha = P_L/P_S. \quad (15)$$

Als Trennparameter definieren wir ferner die Grösse

$$\delta = \ln \alpha = \ln (P_L/P_S). \quad (16)$$

Die Anwendung der CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung auf die Dampfdrucke der reinen isotopen Komponenten liefert die bekannte thermodynamische Beziehung für den Trennparameter

$$\delta = \ln \frac{P_L}{P_S} = \frac{\Delta_A - \Delta_L}{RT} + \frac{1}{R} \underbrace{[(S_S - S_L)_F - (S_S - S_L)_V]}_{\Delta S}. \quad (17)$$

Darin bedeuten  $\Delta_A$  und  $\Delta_L$  die molaren Verdampfungswärmnen der schweren bzw. leichten Molekelsorte bei der absoluten Temperatur  $T$ ,  $(S_S - S_L)_F$  die molare Entropiedifferenz der reinen Isotopen im flüssigen,  $(S_S - S_L)_V$  diejenige im dampfförmigen Zustand bei  $T^\circ\text{K}$ , und zwar einschliesslich der Entropiebeiträge am absoluten Nullpunkt.

<sup>5)</sup> P. BAERTSCHI, Helv. 36, 1352 (1953).

Die Ermittlung der beiden Glieder von (17) aus dem experimentell bestimmten Verlauf von  $\delta$  als Funktion von  $1/T$  erfolgt am sichersten ausgehend von der CLAUSSIUS-CLAPEYRON-Gleichung. Für das 1. Glied gilt folgende Überlegung:

$$\frac{d \ln P_L}{dT} - \frac{d \ln P_S}{dT} = \frac{\Delta_L}{RT^2} - \frac{\Delta_S}{RT^2} \quad (18)$$

oder

$$\frac{d \ln (P_L/P_S)}{dT} = \frac{d(\delta)}{dT} = \frac{\Delta_L - \Delta_S}{RT^2} \quad (18a)$$

$$\frac{d(\delta)}{dT} = \frac{d(\delta)}{d(1/T)} \cdot \frac{d(1/T)}{dT} = \frac{d(\delta)}{d(1/T)} \cdot \left( -\frac{1}{T^2} \right). \quad (19)$$

Zusammen mit (18a) ergibt sich

$$\frac{d(\delta)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta_L - \Delta_S}{R} \quad (20)$$

und damit für die Differenz der Verdampfungswärmen bei  $T^\circ K$

$$\Delta_S - \Delta_L = R \frac{d(\delta)}{d(1/T)}. \quad (21)$$

Für die im 2. Glied von (17) erscheinende Entropiedifferenz  $\Delta S$  ergibt sich aus (17) und (21)

$$\Delta S = [(S_S - S_L)_F - (S_S - S_L)_V] = R \left( \delta - \frac{\Delta_S - \Delta_L}{RT} \right) = R \left( \delta - \frac{1}{T} \frac{d(\delta)}{d(1/T)} \right). \quad (22)$$

Aus dem gemessenen Verlauf von  $\delta = f(1/T)$  lassen sich also beide Glieder von (17) exakt bestimmen, und zwar für beide Isotopenpaare  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  bzw.  $D_2^{16}O/D_2^{18}O$ .

*Beziehungen zur Fraktionierung der Wasserstoffisotopen:* Nach (15) sind die Trennparameter  $\delta_H$  bzw.  $\delta_D$  für die Fraktionierung der Sauerstoffisotopen bei leichtem bzw. schwerem Wasser gegeben durch

$$\delta_H = \ln (P_{H_2^{16}O}/P_{H_2^{18}O}) ; \quad \delta_D = \ln (P_{D_2^{16}O}/P_{D_2^{18}O}). \quad (16a)$$

Die Differenz der Trennparameter wird

$$\delta_H - \delta_D = \ln \left[ \frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{H_2^{18}O}} \cdot \frac{P_{D_2^{18}O}}{P_{D_2^{16}O}} \right] = \ln \left[ \frac{P_{H_2^{16}O}}{P_{D_2^{16}O}} \middle/ \frac{P_{H_2^{18}O}}{P_{D_2^{18}O}} \right]. \quad (23)$$

Führen wir als theoretische Trennparameter<sup>6)</sup> für die Fraktionierung der Wasserstoffisotopen im  $^{16}O$ -Wasser bzw. im  $^{18}O$ -Wasser die Bezeichnungen

$$\delta_{^{16}O} = \ln (P_{H_2^{16}O}/P_{D_2^{16}O}) ; \quad \delta_{^{18}O} = \ln (P_{H_2^{18}O}/P_{D_2^{18}O}) \quad (16b)$$

ein, so liefert (23) die sehr einfache Beziehung

$$\delta_H - \delta_D = \delta_{^{16}O} - \delta_{^{18}O} \quad (24)$$

oder mit den entsprechenden Trennfaktoren  $\alpha$

$$\alpha_H/\alpha_D = \alpha_{^{16}O}/\alpha_{^{18}O}. \quad (25)$$

(24) gilt natürlich ganz allgemein für die Fraktionierung eines Stoffes mit zwei

<sup>6)</sup> Die für die Fraktionierung der Wasserstoffisotopen massgebenden Trennparameter  $\delta$  sind zufolge des sofort eingestellten Austauschgleichgewichts  $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$  in Wirklichkeit nur etwa halb so gross wie die theoretischen  $\delta$ -Werte von (16). Mit den effektiven Trennparametern  $\delta'$  ergibt sich (24) zu

$$\delta_H - \delta_D = 2 (\delta'_{^{16}O} - \delta'_{^{18}O}). \quad (24a)$$

Sorten von isotopen Elementen. Bezeichnen wir die Differenz der Trennparameter in (24) als Isotopie-Effekt des einen isotopen Elementes auf den Trennparameter des bezüglich des andern Elementes isotopen Stoffes, so sind die beiden Isotopie-Effekte einander gleich.

In unserm Fall lässt sich auf Grund dieser Beziehung aus den bekannten Trennparametern für die Fraktionierung der Isotopenpaare  $H_2^{16}O/D_2^{16}O$ ,  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  und  $D_2^{16}O/D_2^{18}O$  nach (24) sofort auch der Trennparameter für das bis jetzt noch nicht untersuchte System  $H_2^{18}O/D_2^{18}O$  angeben.

### 5. Messergebnisse

Die durch massenspektrometrische Untersuchungen von erstem Destillat  $m_d$  und Rückstand  $m_r$  aus den in den Abschnitten 2 und 3 beschriebenen RAYLEIGH-Destillationen unter Anwendung von (14) gewonnenen Werte für die Trennparameter  $\delta$  der Sauerstoffisotopen sind mit den wichtigsten Versuchsdaten in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. *Trennparameter  $\delta$  der Sauerstoffisotopen*

Nr.	Beschickung	Dest. Druck Torr	Temp. °C	Heizleist. Watt	$\delta \cdot 10^3$
1	$H_2O$ 1% $^{18}O$	732	99	1070	5,00
2	$H_2O$ 1% $^{18}O$	732	99	520	5,21
3	$H_2O$ 1% $^{18}O$	732	99	235	5,19
4	$H_2O$ 0,2% $^{18}O$	732	99	400	5,15
5	$H_2O$ 0,2% $^{18}O$	732	99	400	5,31
6	$H_2O$ 0,2% $^{18}O$	150	60	400	6,90
7	$H_2O$ 0,2% $^{18}O$	150	60	400	6,70
8	$H_2O$ 1% $^{18}O$	46	36,6	410	8,54
9	$H_2O$ 1% $^{18}O$	46	36,6	195	8,32
10	$H_2O$ 1% $^{18}O$	46	36,6	145	8,42
11	$H_2O$ 0,2% $^{18}O$	46	36,6	400	8,22
12	$H_2O$ 0,2% $^{18}O$	46	36,6	400	8,39
13	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	725	100,1	400	4,47
14	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	725	100,1	400	4,61
15	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	150	62	400	5,74
16	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	150	62	400	5,94
17	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	45,2	38,2	400	7,06
19	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	45,2	38,2	400	6,46
19	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	45,2	38,2	400	7,14
20	$D_2O$ 0,2% $^{18}O$	45,2	38,2	400	7,00

Die Kontrolle der Reproduzierbarkeit der Isotopenanalysen verschiedener Wasserproben aus ein und demselben Destillationsversuch lieferte eine Übereinstimmung innerhalb von  $\pm 0,5\%$  vom Mittelwert.

Die Drucke über dem siedenden Wasser wurden auf  $\pm 0,5$  Torr konstant gehalten und gemessen.

Die in Tab. 2 enthaltenen mittleren Trennparameter sind in Fig. 3 gegen  $1/T$  aufgetragen. Die besonders beim System  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$  gut erkennbaren Abweichungen

von der Geraden, die allerdings innerhalb der Streuung der Einzelmessungen liegen, deuten gemäss (20) auf eine mit steigender Temperatur abnehmende Differenz der Verdampfungswärmen  $A_S - A_L$ . Vernachlässigt man diese Abweichungen, so lässt sich der Verlauf des Trennparameters mit guter Näherung durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$$\text{System } H_2^{16}\text{O}/H_2^{18}\text{O}: \delta_H = (5,8/T) - 10,5 \cdot 10^{-3}; \quad (26)$$

$$\text{System } D_2^{16}\text{O}/D_2^{18}\text{O}: \delta_D = (4,5/T) - 7,5 \cdot 10^{-3}. \quad (27)$$

Die Gerade für  $\delta_H$  liegt nahe der oberen Grenze des Schwankungsbereiches der bisher gemessenen  $\delta_H$ -Werte<sup>2)</sup>. Zu hohe  $\delta$ -Werte könnten durch das Auftreten eines Rücklaufes infolge ungenügender Wärmeisolation des RAYLEIGH-Apparates auftreten.

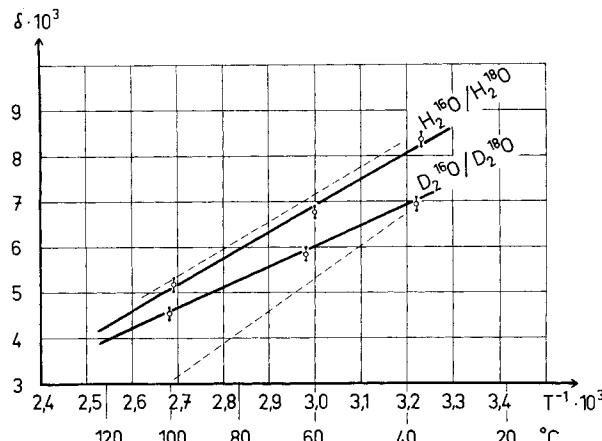


Fig. 3. Trennparameter  $\delta$  der Systeme  $H_2^{16}\text{O}/H_2^{18}\text{O}$  und  $D_2^{16}\text{O}/D_2^{18}\text{O}$  als Funktion von  $1/T$ . Die punktierten Geraden bilden die ungefähre Grenze des Variationsbereiches der bis jetzt publizierten Messungen<sup>2)</sup> am System  $H_2^{16}\text{O}/H_2^{18}\text{O}$

Dass dieser Effekt nicht vorhanden war, zeigen die für verschiedene Heizleistungen praktisch gleichen Werte von  $\delta$  bei  $99^\circ$  (Versuche Nr. 2–5). Wir halten dementsprechend unsere  $\delta_H$ -Werte für richtig.

Tabelle 2. Mittlere Trennparameter  $\delta_H$  und  $\delta_D$

System $H_2^{16}\text{O}/H_2^{18}\text{O}$			System $D_2^{16}\text{O}/D_2^{18}\text{O}$		
$t$ °C	$(1/T) \cdot 10^3$	$\delta_H$	$t$ °C	$(1/T) \cdot 10^3$	$\delta_D$
99	2,69	5,17	100,1	2,68	4,54
60	3,00	6,80	62	2,98	5,84
36,6	3,23	8,38	38,2	3,22	6,94

Der Trennparameter für das System  $D_2^{16}\text{O}/D_2^{18}\text{O}$  ist nach Fig. 3 bei  $100^\circ$  um 10%, bei  $30^\circ$  um 15% kleiner als für das System  $H_2^{16}\text{O}/H_2^{18}\text{O}$ . Für beide Isotopenpaare  $H_2^{16}\text{O}/H_2^{18}\text{O}$  bzw.  $D_2^{16}\text{O}/D_2^{18}\text{O}$  wurden die Trennparameter für 3 Temperaturen bestimmt. Sowohl die Destillationsversuche Nr. 1–5 bei  $99^\circ$  als auch Nr. 8–12 bei

36,6° zeigen praktisch keinen Einfluss der Destillationsgeschwindigkeit (Heizleistung) auf den Trennparameter. Ebenso ist die Verwendung von gewöhnlichem Wasser oder von solchem mit 1%  $^{18}\text{O}$ -Gehalt offensichtlich ohne Einfluss auf den Trennparameter. Die seiner Berechnung gemäss (14) zugrunde liegenden Mengenverhältnisse zwischen Ausgangsmenge  $m_0$  und erstem Destillat  $m_d$  bzw. Ausgangsmenge  $m_0$  und Rückstand  $m_r$  lagen in der Gegend von 20.

Aus Tab. 1 ergeben sich für die gewählten Destillationstemperaturen die in Tab. 2 zusammengestellten Mittelwerte für die Trennparameter  $\delta_H$  und  $\delta_D$ .

Für die Differenz der Verdampfungswärmen ergibt sich gemäss (21) bei linearem Verlauf

$$\Delta_s - \Delta_L = R \frac{\Delta \delta}{\Delta(1/T)} \quad (21a)$$

System  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ :  $(\Delta_s - \Delta_L)_H = 11,6 \text{ cal/Mol}$

System  $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ :  $(\Delta_s - \Delta_L)_D = 9,0 \text{ cal/Mol}$

Für die im 2. Glied der Dampfdruckgleichung (17) auftretende Entropiedifferenz liefert (22)

$$\Delta S = (S_s - S_L)_F - (S_s - S_L)_V = R \left( \delta - \frac{1}{T} \cdot \frac{\Delta \delta}{\Delta(1/T)} \right) \quad (22a)$$

System  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ :  $\Delta S = -21,0 \cdot 10^{-3} \text{ cal/Mol Grad}$

System  $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ :  $\Delta S = -15,0 \cdot 10^{-3} \text{ cal/Mol Grad}$

Durch Einsetzen dieser Zahlenwerte in (17) erhält man wieder (26) bzw. (27).

*Fraktionierung der Wasserstoffisotopen:* Der Trennparameter  $\delta_{^{18}\text{O}}$  im System  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{HD}^{16}\text{O}$  lässt sich unter Verwendung der publizierten Messungen darstellen durch

$$\delta_{^{18}\text{O}} = (65/T) - 14,7 \cdot 10^{-2}$$

Es ist nach (26) und (27)

$$\delta_H - \delta_D = (1,3/T) - 3,0 \cdot 10^{-3}$$

und damit ergibt sich mit (24a)

$$\delta'_{^{18}\text{O}} = \delta_{^{18}\text{O}} - (\delta_H - \delta_D)/2 = (63,7/T) - 14,4 \cdot 10^{-2}$$

als Trennparameter des bis jetzt noch nicht untersuchten Systems  $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{HD}^{18}\text{O}$ .

Wir danken Herrn Prof. Dr. WERNER KUHN für seine wertvollen Anregungen und das der Arbeit entgegengebrachte Interesse. Ebenfalls danken wir Herrn stud. phil. DIETER HAUENSTEIN für die sorgfältige Durchführung der RAYLEIGH-Destillationen und die Messungen am Massenspektrometer. Die Arbeit wurde im Rahmen eines von der SCHWEIZERISCHEN KOMMISSION FÜR ATOMENERGIE finanzierten Forschungsprogrammes durchgeführt.

#### SUMMARY

The vapour-liquid separation factors of the isotopic systems  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  and  $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$  have been determined by means of RAYLEIGH-distillation of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{D}_2\text{O}$  respectively. The results obtained by mass-spectrometric evaluation of the isotopic composition of oxygen in the water samples show that the separation-parameter ( $\delta = \ln \alpha$ ) of the system  $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$  is some 10–15% lower than that of the system  $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ . The temperature dependence of the separation-parameters of

both systems is given, showing generally poor agreement with the results of other authors concerning the system  $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ . This investigation leads to a general principle stating that in compounds containing two species of isotopic elements, the isotope effect of the first element upon the separation-factor of the isotopes of the second element has the same magnitude as the isotope effect of the second element upon the separation-factor of the isotopes of the first element.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel

## 11. Zur Konstitution des Capsanthins und Capsorubins

von R. Entschel und P. Karrer

(30. X. 59)

Alle bisher für Capsanthin<sup>1)</sup> und Capsorubin vorgeschlagenen Strukturformeln stehen mit experimentellen Ergebnissen, die verschiedene Forschergruppen in den vergangenen Jahren erzielten, im Widerspruch und können daher nicht richtig sein.

Neuerdings haben L. CHOLNOKY, D. SZABÓ & J. SZABOLCS<sup>2)</sup> die früher allgemein für Capsanthin angenommene Bruttoformel  $C_{40}H_{58}O_3$  mit 10 Kohlenstoffdoppelbindungen angezweifelt und die Ansicht vertreten, Capsanthin enthalte 11 Kohlenstoffdoppelbindungen; auch Capsorubin, der Begleiter des Capsanthins in der Paprika-Frucht, wird von den genannten Autoren mit 11 (statt 9) Kohlenstoffdoppelbindungen formuliert. Wir haben daher die Wasserstoffaufnahme von Capsanthin und Capsorubin unter den von den ungarischen Autoren gewählten Bedingungen (Eisessig,  $PtO_2$ , 20°) nochmals überprüft, können aber deren Ansichten nicht teilen. Die Hydrierwerte der beiden Pigmente und des Diacetylcapsanthins lagen zwar etwas über 10 Mol  $H_2$  (10,4 bzw. 10,75 Mol), die Intensität der Ketobande in den IR.-Spektren der Hydrierungsprodukte wurde jedoch dabei um so geringer, je mehr sich die Zahl der absorbierten Mole  $H_2$  der Summe aus der bisher angenommenen Zahl der C-Doppelbindungen und der Zahl der Ketogruppen (für beide Farbstoffe also der Zahl 11) näherte. Außerdem zeigten die Hydrierkurven im Bereich der bisher angenommenen Zahl von Kohlenstoffdoppelbindungen eine sehr starke Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Wasserstoffaufnahme, welche bei der Hydrierung des Capsanthins 10 und beim Capsorubin 9 Mol  $H_2$  überschreitet, geht daher zweifellos zu Lasten der in diesen Pigmenten enthaltenen CO-Gruppen.

Einen Fortschritt in der Konstitutionsaufklärung der beiden Paprikafarbstoffe brachte die Erkenntnis, dass es gelingt, eine Hydroxylgruppe im Capsanthin und die beiden OH-Gruppen im Capsorubin zu Carbonylgruppen zu dehydrieren; wir verwendeten dazu die Oxydationsmethode von OPPENAUER. Zwar haben WARREN & WEEDON<sup>3)</sup> kürzlich mitgeteilt, dass ihnen eine solche Dehydrierung nicht gelungen sei. Nach unseren Erfahrungen macht sie jedoch keinerlei Schwierigkeiten.

Aus Capsanthin erhielten wir in 22-proz. Ausbeute ein schön kristallisiertes Diketon, das wir Capsanthon nennen. In dessen IR.-Spektrum (Fig. 2) findet sich neben der Carbonylbande 6,01  $\mu$  eine neue Carbonylfrequenz, die so kurzwellig ist – 5,75  $\mu$  –, dass kaum ein Zweifel bestehen kann, *dass diese Carbonylgruppe in einem Kohlenstoff-*

<sup>1)</sup> Vgl. auch Helv. 39, 1263 (1956).

<sup>2)</sup> Liebigs Ann. Chem. 606, 194 (1957).

<sup>3)</sup> C. K. WARREN & B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc. 1958, 3972.