

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 unsern Untersuchungen über die Isotopentrennung bei der Rektifikation von Wasser¹⁾ 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 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ und $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ 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 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ bzw. $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ in Abhängigkeit von der Temperatur zu messen. Dabei wurden auch neue Werte für den bereits von verschiedenen Autoren²⁾ gemessenen Trennfaktor des Systems $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ gefunden, was in Anbetracht der sehr starken Schwankungen der besagten Literaturwerte als wünschenswert erschien.

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

²⁾ 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); F. H. RIESENFELD & 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; ZHAVARONKOV, 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 γ_1 und γ_2 vorliegen, wobei also $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$ ist. Für den Molenbruch γ_v einer ins Auge gefassten Komponente im Gleichgewichts-Dampf über der Flüssigkeit mit dem Gehalt γ_F gilt die bekannte Beziehung³⁾:

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

Dabei bedeutet δ 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 δ von der Zusammensetzung, d. h. von γ unabhängig.

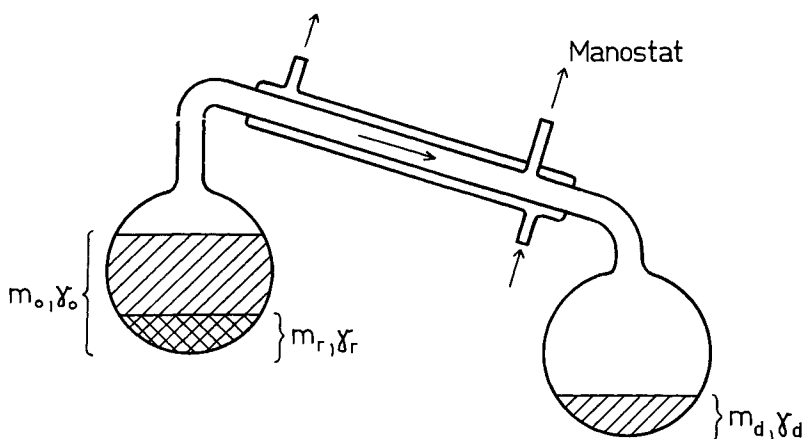


Fig. 1. Schematische Darstellung einer RAYLEIGH-Destillation

Werden von m Molen Flüssigkeitsgemisch, welche das interessierende Isotop mit dem Molenbruch γ_F enthalten, dm Mole als Dampf mit dem Gehalt γ_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}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

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

³⁾ 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 γ_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, γ_r/γ_0 das entsprechende Molenbruchverhältnis. Somit kann unter den vorausgesetzten Bedingungen ($\gamma \ll 1$, $|\delta| \ll 1$) durch Messung der Werte von γ_r/γ_0 und m_r/m_0 der Trennparameter mit Hilfe von (6) durch RAYLEIGH-Destillation bestimmt werden⁴⁾.

Eine zweite Möglichkeit zur Bestimmung von δ mittels RAYLEIGH-Destillation besteht darin, dass die Ausgangsmenge m_0 mit dem Gehalt γ_0 im Destillationskolben (links in Fig. 1) mit der Destillatmenge m_d und ihrem Gehalt γ_d im Auffanggefäß (rechts in Fig. 1) verglichen wird.

Eine Beziehung zwischen γ_0 , m_0 , γ_d , m_d und δ 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 γ_r/γ_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

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

⁴⁾ 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 δ mittels RAYLEIGH-Destillation besteht darin, dass bei ein und derselben Destillation Menge m_d und Molenbruch γ_d des ersten Destillates mit Menge m_r und Molenbruch γ_r des Rückstandes (siehe Fig. 1) in Beziehung gebracht werden.

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

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

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

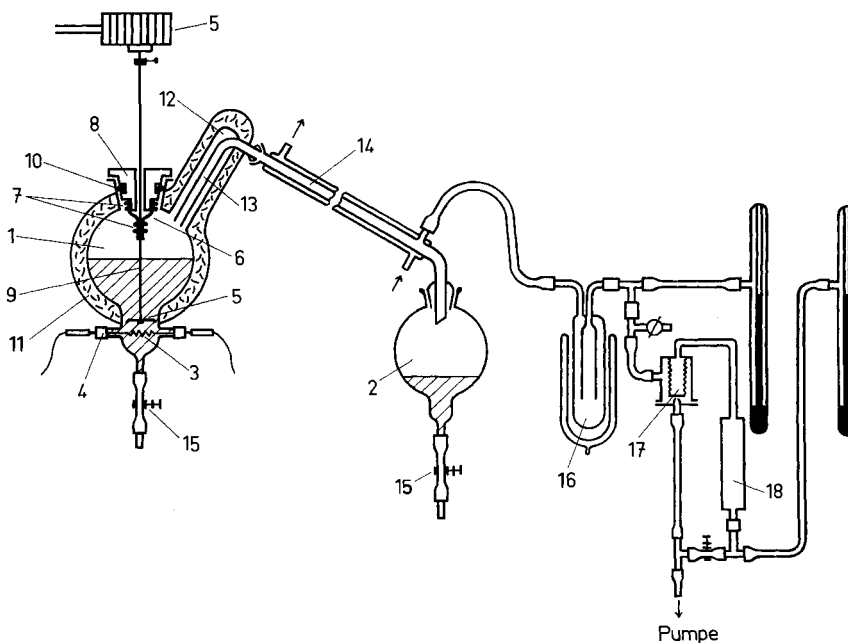


Fig. 2. RAYLEIGH-Destillationsapparatur zur Bestimmung der Trennparameter δ in den Systemen $H_2^{16}O/H_2^{18}O$ und $D_2^{16}O/D_2^{18}O$

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 Drahtbriden (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 δ , womit bei den angewandten Verdampfungsgeschwindigkeiten die Einstellung des Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichtes sichergestellt ist.

Zur Vermeidung eines Rückflusses und damit einer Rektifizierung 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 Quetschhahnen 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 CO_2 , das mit den Wasserproben nach der von BAERTSCHI⁵⁾ 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 α

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

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

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

Darin bedeuten A_S und A_L die molaren Verdampfungswärmen 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.

⁵⁾ P. BAERTSCHI, *Helv.* 36, 1352 (1953).

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

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

oder

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

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

Zusammen mit (18a) ergibt sich

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

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

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

Für die im 2. Glied von (17) erscheinende Entropiedifferenz ΔS ergibt sich aus (17) und (21)

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

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 δ_H bzw. δ_D für die Fraktionierung der Sauerstoffisotopen bei leichtem bzw. schwerem Wasser gegeben durch

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

Die Differenz der Trennparameter wird

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

Führen wir als theoretische Trennparameter⁶⁾ 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 α

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

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

⁶⁾ Die für die Fraktionierung der Wasserstoffisotopen massgebenden Trennparameter δ sind zufolge des sofort eingestellten Austauschgleichgewichts $H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$ in Wirklichkeit nur etwa halb so gross wie die theoretischen δ -Werte von (16). Mit den effektiven Trennparametern δ' 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 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{16}\text{O}$, $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ und $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ nach (24) sofort auch der Trennparameter für das bis jetzt noch nicht untersuchte System $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ 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 δ der Sauerstoffisotopen sind mit den wichtigsten Versuchsdaten in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Trennparameter δ 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 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ 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:

$$\text{System } \text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}: \delta_H = (5,8/T) - 10,5 \cdot 10^{-3}; \quad (26)$$

$$\text{System } \text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}: \delta_D = (4,5/T) - 7,5 \cdot 10^{-3}. \quad (27)$$

Die Gerade für δ_H liegt nahe der oberen Grenze des Schwankungsbereiches der bisher gemessenen δ_H -Werte²⁾. Zu hohe δ -Werte könnten durch das Auftreten eines Rücklaufes infolge ungenügender Wärmeisolation des RAYLEIGH-Apparates auftreten.

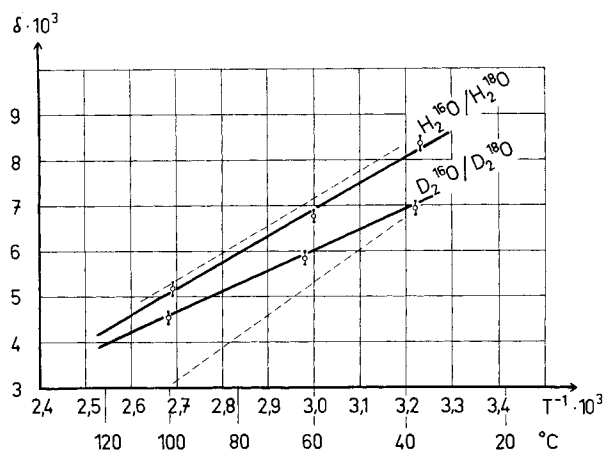


Fig. 3. Trennparameter δ der Systeme $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ und $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ als Funktion von $1/T$. Die punktierten Geraden bilden die ungefähre Grenze des Variationsbereiches der bis jetzt publizierten Messungen²⁾ am System $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$.

Dass dieser Effekt nicht vorhanden war, zeigen die für verschiedene Heizleistungen praktisch gleichen Werte von δ bei 99° (Versuche Nr. 2–5). Wir halten dementsprechend unsere δ_H -Werte für richtig.

Tabelle 2. Mittlere Trennparameter δ_H und δ_D

System $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$			System $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$		
t °C	(1/T) 10^3	δ_H	t °C	(1/T) 10^3	δ_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 $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ ist nach Fig. 3 bei 100° um 10%, bei 30° um 15% kleiner als für das System $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$. Für beide Isotopenpaare $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$ bzw. $\text{D}_2^{16}\text{O}/\text{D}_2^{18}\text{O}$ wurden die Trennparameter für 3 Temperaturen bestimmt. Sowohl die Destillationsversuche Nr. 1–5 bei 99° 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}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 δ_H und δ_D .

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

$$A_S - A_L = R \frac{A\delta}{A(1/T)} \quad (21a)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\delta_{sO} = (65/T) - 14,7 \cdot 10^{-2}.$$

Es ist nach (26) und (27)

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

und damit ergibt sich mit (24a)

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

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 HAUSTEIN 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 H_2O and D_2O 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 $\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$. 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 Capsanthin¹⁾ 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. SZABOLCS²⁾ die früher allgemein für Capsanthin angenommene Bruttoformel $\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{O}_3$ 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 & WEEDON³⁾ 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 μ eine neue Carbonylfrequenz, die so kurzweilig ist – 5,75 μ –, dass kaum ein Zweifel bestehen kann, dass diese Carbonylgruppe in einem Kohlenstoff-

¹⁾ Vgl. auch Helv. 39, 1263 (1956).

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 606, 194 (1957).

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