

Das Trennrohr. VII., Anreicherung der schweren Xenonisotope : Bemerkung zur Trennung von mehrkomponentigen Gemischen

Autor(en): **Clusius, Klaus**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **22 (1949)**

Heft IV

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112013>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Das Trennrohr VII. Anreicherung der schweren Xenonisotope. Bemerkung zur Trennung von mehrkomponentigen Gemischen*)

von Klaus Clusius.

(23. IV. 1949.)

In einer 27 m langen Trennrohranlage werden aus 14 Liter rohem Xenon die schweren Isotope angereichert. Eine von Herrn Dr. W. PAUL vorgenommene Massenanalyse gibt für die Massenzahlen folgende Häufigkeiten:

Massenzahl	124	126	128	129	130	131	132	134	136
Normales Xenon %	0,09 ₄	0,08 ₄	1,91	26,23	4,06	21,18	26,98	10,55	8,95
Trennrohr-Xenon %	0,04	0,06	0,12	0,23	0,15	3,45	17,51	33,61	44,83

Danach hat das Trennrohrxenon das Atomgewicht 134,32 gegenüber dem Wert 131,31 beim gewöhnlichen Xenon. Es wird vorgeschlagen, zur Trennung so komplexer Isotopengemische, wie es das Xenon ist, Gase geeigneter Masse und Wirkungsquerschnitte zuzusetzen, die sich zwischen die Isotopen Komponenten schieben und dadurch den Trennvorgang verbessern.

1. Trennversuche sind am Xenon wegen seines grossen „isotopen Moments“ von 1,68, das für eine Trennung günstig ist, mehrfach durchgeführt worden. Darunter versteht man nach Aston den Ausdruck $\sum \gamma | \Delta M |$, in dem γ den Molenbruch des einzelnen Isotops und $| \Delta M |$ den absoluten Betrag seiner Massendifferenz gegen das durchschnittliche Atomgewicht bedeuten¹⁾. Den Quotienten aus isotopen Moment und durchschnittlichem Atomgewicht definiert Aston als die „Trennbarkeit“, sie ist für Xenon $1,28 \cdot 10^{-2}$. Guten Erfolg hatten GROTH und HARTECK im Trennrohr²⁾, mit dem sie leichte und schwere Fraktionen erhielten, die maximal um 2,95 Atomgewichtseinheiten auseinanderlagen. Weiter hat GROTH mit Gaszentrifugen die Xenonisotope angereichert³⁾, während Rektifikationsversuche mit einer einfachen Wendelsäule wegen des minimalen Dampfdruckunterschieds der Isotope erfolglos blieben⁴⁾.

Bei der Reinigung von Xenon für thermodynamische Messungen waren früher 2,5 Liter dieses Gases mit etwas Argon und Krypton,

*) Letzte Veröffentlichung: K. CLUSIUS und E. W. BECKER, Das Trennrohr VI. Isolierung des Mischmoleküls $^{14}\text{N}^{15}\text{N}$. Z. f. Naturforschung 2a, 154 (1947).

weitere 1,2 Liter verunreinigt durch Kohlenwasserstoffe, sowie schliesslich bei einer Untersuchung des Tripelpunktsdruckes rund 10 Liter eines Rektifikationsvorlaufs mit geringen Beimengungen unbekannter Natur angefallen^{4) 5)}. Dieses Xenon eignete sich ohne weitere Reinigung bestens zur Anreicherung seiner schweren Isotope. Alle Verunreinigungen konnten nur leichter als Xenon sein und mussten im Gasvorrat zurückbleiben. Das Fortschreiten der Trennung liess sich daher mit der Gaswaage am schweren Ende bequem verfolgen, wobei trockene, CO₂-freie Luft als Vergleichsgas diente. Für exakte Bestimmungen wäre reines Normalxenon oder wenigstens ein Gas ähnlicher Dichte erforderlich gewesen, die nicht in ausreichender Menge zur Verfügung standen. Dieser Umstand fiel aber nicht weiter ins Gewicht, da die Messungen doch nur relativen Wert besaßen, denn ein Rückschluss auf die genaue Zusammensetzung des aus 9 Komponenten aufgebauten Xenons war aus den Gasdichten allein nicht möglich.

2. Der Versuch wurde 1943/44 in der 27 m langen, sogenannten „kleinen“ Trennanlage des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität München vorgenommen. Die Trennrührdrähte von 0,4 mm Dicke bestanden aus mit Beryllium gehärtetem Platin, der Durchmesser der wassergekühlten Glasrohre betrug 8,4 mm. Folgende Daten legen die Betriebsverhältnisse fest:

Drahttemperatur $T = 1000^{\circ}$ abs.

Mittlere Gastemperatur $\bar{T} = 450^{\circ}$ abs.

Wandtemperatur $T_w = 300^{\circ}$ abs.

Zähigkeit bei \bar{T} , $\eta = 3,34 \cdot 10^{-4}$ g cm⁻¹ sec⁻¹.

Gaskonstante $R = 82,04$ cm³ Atm/Mol.

Molgewicht $M = 131,31$ g/Mol.

Charakteristischer Rohrradius $R_0 = 0,37_5$ cm.

Rohrradius $R_r = 0,42$ cm.

Drahtradius $r = 0,02$ cm.

Proportionalitätsfaktor der Selbstdiffusion²⁾ $f = 1,24$.

Gravitationsbeschleunigung $g = 981$ cm sec⁻².

Der optimale Gasdruck für die grösste Trennschärfe²⁾

$$p_0 = \frac{\eta R \bar{T}}{M} \sqrt{\left(\frac{5,57}{R_0}\right)^3 \frac{f \bar{T}}{g(T - T_w)} \ln \frac{R_r}{r} \frac{\ln \frac{R_r}{r} - 1}{\ln \frac{R_r}{r} - 1,88}}$$

berechnet sich daraus zu 0,35 Atmosphären. Es wurde aber zur Erhöhung des Transportes ein grösserer Anfangsdruck, etwa 0,5 Atm.

gewählt. Man hatte dann die Möglichkeit, durch Entnahme von Gasproben auf der schweren Seite den Druck allmählich zu senken, wodurch die Trennschärfe erhöht und die Verarmung des Ausgangsgases an schweren Isotopen in gewissem Umfang kompensiert wurde. Der Versuch endete am 13. Juli 1944 durch die Zerstörung der Anlage bei einem Luftangriff, wobei die 14 Liter Xenon verloren gingen.

3. Es zeigte sich bald, dass die Dichte der schweren Fraktionen bis zu 3 Einheiten über das normale Atomgewicht anstieg. Eine Probe wurde 1947 durch Herrn Dr. W. PAUL in Göttingen massenspektroskopisch untersucht. Das Ergebnis ist mit dem für gewöhnliches Xenon auf Fig. 1 verglichen, wobei das von Grund auf geänderte Intensitätsverhältnis der einzelnen Isotope sofort in die Augen springt. Die Verschiebung der mittleren Massenzahl von 131,40 beim gewöhnlichen Xenon bis zu 134,41 beim Trennröhrenxenon ist durch die gestrichelten Vertikalen angedeutet. Mit dem

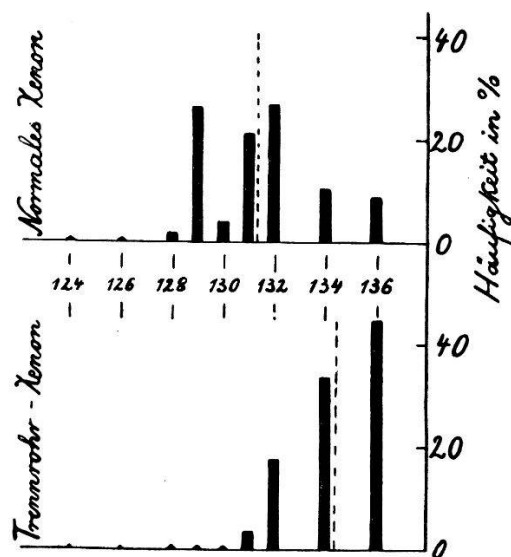


Fig. 1.

Isotope Häufigkeiten der verschiedenen Massenzahlen beim gewöhnlichen Xenon (Atom-Gew. 131,31) und beim Trennröhren-Xenon (Atom-Gew. 134,32). Die mittlere Massenzahl ist gestrichelt eingetragen, Häufigkeiten unter 1% sind als Dreiecke angedeutet.

Smythe'schen Faktor 1.000275 zur Umrechnung der chemischen auf die physikalische Atomgewichtsskala und dem Packungsanteil von $-4,2 \cdot 10^{-4}$ findet man für das Atomgewicht

$$134,41 (1 - 0.000275 - 0.00042) = 134,32,$$

während das gewöhnliche Xenon den Wert 131,31 hat. Das Trennröhrenxenon ist also 3,01 Atomgewichtseinheiten schwerer als das normale Gas und weist nur noch 4 Komponenten mit mehr als 1%

Häufigkeit auf, während das Ausgangsgas deren 7 hatte. Das isotope Moment ist auf 1,41, die Trennbarkeit auf $1,05_2 \cdot 10^{-2}$ zurückgegangen, wie es bei fortschreitender Trennung der Fall sein muss.

Gleichwohl ist die Trennbarkeit des Gemisches noch als sehr gut anzusehen. Sie ist ebenso gross wie die des gewöhnlichen Kryptons und dasselbe Verfahren, das dort zur Isolierung der Isotope ^{84}Kr und ^{86}Kr mit Erfolg benutzt wurde⁶⁾, liesse sich für ^{134}X und ^{136}X anwenden. Zur Isolierung von ^{134}X wären allerdings einige Liter des Gemisches erforderlich, um das Isotop ^{132}X sauber abzutrennen, während man für ^{136}X mit viel weniger, vielleicht schon 1 Liter auskäme. Wie schon früher ausgeführt wurde, sind die äusseren Komponenten eines komplexen Isotopengemisches am leichtesten abzuspalten, falls sie nicht gar zu selten sind wie ^{124}X und ^{126}X , deren natürliche Häufigkeit noch nicht 0,1% beträgt. Ganz gut sollte noch die Abscheidung des ungeraden ^{129}X gelingen, da seine unmittelbaren Nachbarn verhältnismässig selten sind. Dafür unterscheiden sie sich nur um 1 Atomgewichtseinheit, so dass die charakteristische Trennrohlänge bei der Isolierung von ^{129}X doppelt so gross wie bei ^{134}X und ^{136}X ausfällt.

4. Die Tatsache, dass flankierende Isotope sehr viel leichter zu isolieren sind, führt auf den Gedanken, die Aufspaltung eines Mehrkomponentensystems, wie es das Xenon ist, in zwei oder mehrere Gemische niederer Komplexität durch einen Kunstgriff zu erreichen. Dazu betrachten wir als Modellversuch die quantitative Zerlegung einer Neon-Argonmischung im Trennrohr. Zu diesem Zweck fügt man reinen Sauerstoff hinzu und bekommt wegen der unterschiedlichen Masse der Molekeln von oben nach unten die Schichtung Ne-O₂-A. Bei einer ausreichenden Sauerstoffmenge enthält der Mittelteil im Endzustand nur reinen Sauerstoff, der nach oben durch eine Übergangszone allmählich in Neon, nach unten in Argon übergeht. Trennt man im Bereich des Sauerstoffs Ober- und Unter- teil durch einen Hahn voneinander, so lässt sich der Sauerstoff chemisch absorbieren, worauf reines Neon, bzw. reines Argon übrig bleiben. Durch die Zugabe eines dritten Gases wird also eine *restlose* Aufarbeitung möglich, während bei der Behandlung des ursprünglichen, binären Gemisches ohne Sauerstoff stets eine Mischzone der beiden Gase ihre quantitative Trennung verhindert. Enthält das Ausgangsgemisch eine der beiden Komponenten, Neon bzw. Argon, nur in kleiner Konzentration, so lässt sich dieser Anteil doch in grosser Reinheit gewinnen. Dazu unter- bzw. überschichtet man das Gas mit so viel Sauerstoff, dass die häufigere Komponente von dem einen Trennrohrende ganz abgedrängt wird, worauf die

seltene Komponente in dieses Sauerstoffpolster eindiffundiert und sich in ihm ansammelt. Wird der Sauerstoff abgezogen und chemisch weggenommen, so bleibt die seltene Komponente quantitativ zurück. (Dieser Gedanke lässt sich natürlich nicht nur auf die verschiedensten Gaspaare, sondern auch mutatis mutandis auf verschiedene Trennverfahren wie z. B. die Adsorption, Rektifikation usw. anwenden.)

Auf das Isotopengemisch des normalen Xenons übertragen, sollte man durch Zugabe von Jodwasserstoff HJ, bzw. DJ die leichteren Xenonisotope von den schwereren Begleitern abdrängen können. Ähnlich müssten sich die Bromwasserstoffe $H^{79}Br$, $H^{81}Br$ bzw. $D^{79}Br$, $D^{81}Br$ in die Plejade des Kryptons ^{78}Kr , ^{80}Kr , ^{82}Kr , ^{83}Kr , ^{84}Kr , ^{86}Kr einschieben lassen und deren Trennung erleichtern. Oder die Chlorwasserstoffe $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ bzw. $D^{35}Cl$, $D^{37}Cl$ sollten die Abtrennung kleiner, aber hochkonzentrierter Mengen der seltenen Argonisotope ^{36}A und ^{38}A vom Hauptisotop ^{40}A erlauben.

Diese Betrachtung setzt freilich voraus, dass der Thermodiffusionsfaktor allein von der relativen Massendifferenz der Molekeln abhängt. Tatsächlich sind die Verhältnisse gerade bei Molekeln vergleichbarer Masse viel komplizierter, wie aus den schönen Arbeiten von Chapman hervorgeht⁷⁾. Ausser der Masse spielt dann der unterschiedliche Durchmesser der Molekeln, das zwischen ihnen waltende Kraftgesetz und die Abweichung des effektiven Wirkungsquerschnitts von dessen geometrisch erwarteten Betrag eine entscheidende Rolle. Die beiden letzteren Einflüsse sind noch vom Mischungsverhältnis abhängig, so dass sogar das Vorzeichen der Thermodiffusion umgekehrt und die schwerere, aber härtere und kleinere Molekel am oberen, d. h. „leichten“ Ende des Trennrohrs angereichert werden kann. GREW hat diesen Effekt mit einem Trennrohr an Ammoniak-Neon-Mischungen nachgewiesen⁸⁾*). Berücksichtigt man weiter die Tatsache, dass der Thermodiffusionsfaktor noch von der Temperatur und der Abweichung vom idealen Gaszustand⁹⁾ abhängt, so lässt sich für die genannten und manche anderen Systeme eine Fülle von Erscheinungen erwarten, die kaum theoretisch in ihren Feinheiten vorauszusagen sind, sondern experimentall klar-

*) Die Ergebnisse von GREW müssen allerdings in doppelter Hinsicht überprüft werden. Einmal verwendete er keine reinen Neonisotope, sondern das natürliche Gemisch, was bei Bestimmung so kleiner Thermodiffusionsfaktoren, wie sie im System NH_3 -Ne auftreten, nicht zulässig ist. Zum andern liefert das Trennrohr für Gasgemische variabler Zähigkeit η nicht ohne weiteres die richtigen Relativwerte für den Thermodiffusionsfaktor. Dies ist nur der Fall, wenn man bei konstanten η/ρ -Werten arbeitet, also für jedes Gemisch die richtige Dichte ρ durch Wahl des passenden Drucks einstellt.

gestellt werden müssen. Dass sich mancher der dabei auftretenden Effekte zu einer Erleichterung der Trennung physikalisch und chemisch sehr ähnlicher Komponenten wird benutzen lassen, ist wohl sicher. Mit derartigen Versuchen sind wir z. Zt. in Zürich beschäftigt.

5. Herrn Dr. G. DICKEL danke ich für seine Hilfe beim Einfüllen des Xenons in die Trennanlage und Herrn Dr. W. SCHANZER für verschiedene Dichtemessungen. Besonderen Dank schulde ich weiter Herrn Dr. W. PAUL in Göttingen sowie Herrn Dr. H. KNOPF für die Massenanalyse. Der Firma für Linde's Eismaschinen AG., Höllriegelskreuth, verdanke ich schliesslich die kostenlose Beschaffung des Xenons.

Universität Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut.

LITERATURLEGENDE.

- 1) F. W. ASTON, Mass Spectra and Isotops. Edward Arnold & Co. 1948, S. 211.
 - 2) W. GROTH und P. HARTECK, Z. f. Elektrochem. **47**, 167 (1941).
 - 3) W. GROTH, Angewandte Chemie **61**, 34 (1949) ohne Zahlenangaben.
 - 4) K. CLUSIUS, L. STAVELEY und G. DICKEL, Z. f. phys. Chem. (B) **50**, 403 (1941).
 - 5) K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. f. phys. Chem. (B) **38**, 81 (1937).
 - 6) K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. f. phys. Chem. (B) **52**, 348 (1942).
 - 7) S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. London A **177**, 38 (1940).
 - 8) K. E. GREW, Nature **150**, 320 (1942). Phil. Mag. **35**, 30 (1944).
 - 9) E. W. BECKER und A. SCHULZEFF, Naturwiss. **35**, 219 (1948).
-