

Das Trennrohr. VIII., Zur Anreicherung von ^{13}C im Methan

Autor(en): **Clusius, K. / Dickel, G.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **23 (1950)**

Heft I-II

PDF erstellt am: **06.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112096>

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. VIII. Zur Anreicherung von ^{13}C im Methan

von K. Clusius und G. Dieckel.

(15. 10. 1949.)

Zusammenfassung: Es wird über Versuche zur Anreicherung von ^{13}C berichtet, bei denen Methan vom Molgewicht 16,211 erhalten wurde. Es besteht aus 82,1% $^{12}\text{CH}_4$, 17,0% $^{13}\text{CH}_4$ und 0,9% $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Wegen des Deuteriumgehalts des gewöhnlichen Methans ist es unmöglich, in einem Arbeitsgang reines $^{13}\text{CH}_4$ zu isolieren. Besser als Methan sollte sich zur Vorkonzentration Kohlenoxyd eignen, das im Laufe des Arbeitsganges mit Wasserstoff zu Methan und Wasser umgesetzt wird, so dass die schweren Sauerstoffisotope als Nebenprodukt abfallen. Die kleinere relative Massendifferenz zwischen $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ gegenüber $^{12}\text{CH}_4$ und $^{13}\text{CH}_4$ wird durch die grössere „Härte“ der Kohlenoxydmolekel wettgemacht.

1. Zu den wichtigeren inaktiven Isotopen gehört das schwere Kohlenstoffisotop ^{13}C . Seine Anreicherung wurde mit dem Diffusionsverfahren von HERTZ, dem chemischen Austauschverfahren von UREY und schliesslich mit dem Trennrohr erreicht. Mit jeder Methode liessen sich beträchtliche Konzentrationsverschiebungen erzielen, wenn auch eine eigentliche Reindarstellung noch nicht gelungen zu sein scheint¹⁾.

2. Wir haben uns zuerst im Sommer 1941 mit der Abspaltung von ^{13}C aus Kohlendioxyd im Trennrohr befasst und bekamen damals eine Steigerung des ^{13}C -Gehaltes auf das 1,6-fache. Die massenspektroskopischen Analysen wurden dazu freundlichst von Herrn MATTAUCH ausgeführt, wofür wir hier nochmals danken. An sich ist Kohlendioxyd wegen seiner kleinen Thermodiffusionskonstanten kein geeignetes Füllgas für ein Trennrohr, wenn auch seine thermische Stabilität und seine leichte Reindarstellung gewisse Vorteile bieten. Später haben wir daher die Versuche mit Methan als Trenngas fortgesetzt. Dabei ist nicht nur die Isotopie des Kohlenstoffs, sondern auch die des Wasserstoffs zu berücksichtigen, was meist übersehen wird. Die Häufigkeitsverteilung²⁾

98,9% ^{12}C , 1,1% ^{13}C und 99,98₅% H, 0,01₅% D

darf wegen der Geringfügigkeit des Deuteriumgehalts nicht dazu verleiten, ihn auch für den Trennprozess als unerheblich anzusehen.

Fassen wir nämlich die drei häufigsten Molekelsorten ins Auge, so ergibt sich folgende Zusammensetzung des normalen Methans:

Masse	Anteil	Molekelsorte
16	98,84%	$^{12}\text{CH}_4$
17	1,10%	$^{13}\text{CH}_4$
17	0,06%	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$

Molekelsorten der Masse 18 und schwerer können wegen ihrer grossen Seltenheit ausser acht bleiben. Falls die Thermodiffusionskonstante von $^{13}\text{CH}_4$ mit der von $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ identisch ist, werden beide Molekelsorten im Verhältnis ihrer Häufigkeit abgetrennt. Die angereicherten Molekeln der Masse 17 bestehen dann zu 94,8% aus $^{13}\text{CH}_4$ und zu 5,2% aus $^{12}\text{CH}_3\text{D}$. Die Voraussetzung gleicher Thermodiffusionskonstanten wird zwar nicht streng zutreffen, aber doch eine brauchbare Näherung abgeben. Jedenfalls zeigt sich, *dass in einem Arbeitsgang die Abscheidung von reinem schwerem Kohlenstoff aus Methan infolge der Anwesenheit von schwerem Wasserstoff nicht möglich ist.* Für viele Zwecke ist reiner ^{13}C allerdings unnötig und daher spielt diese Schwierigkeit allein für die Eignung des Verfahrens noch keine entscheidende Rolle.

Erschwerender ist der Umstand, dass man kaum grössere Mengen technischen Methans von genügender Reinheit erhalten kann. Da Methan (abgesehen von Wasserstoff und Helium) das leichteste Gas ist, werden bei der Abscheidung von $^{13}\text{CH}_4$ alle Verunreinigungen mit abgetrennt. Das Gas wurde uns freundlichst von der Firma Linde, Höllriegelskreuth bei München, zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier danken. Es war an sich gut gereinigt, enthielt aber doch noch einige Promille Stickstoff, Kohlenoxyd und höhere Kohlenwasserstoffe. Diese Verunreinigungen haben gegenüber dem Methan $^{12}\text{CH}_4$ eine viel grössere Thermodiffusionskonstante als die Methane der Masse 17 und werden am schweren Ende so rasch angereichert, dass das übliche Endtrennrohr zu ihrer Beseitigung nicht mehr genügt. Dabei traten in den Konvektionskreisen zwischen den einzelnen Trennröhren so grosse Dichteunterschiede auf, dass die Zirkulationsströmung stockte, wie durch Analysen an den Enden der einzelnen Trennröhre festgestellt wurde. Um die Strömung wieder in Gang zu bringen, mussten die Konvektionskreise einzeln auskondensiert und rasch wiederverdampft werden, wodurch sie genügend durchmischt wurden. In dem Masse, wie das Ausgangsgas reiner wurde, fiel diese Schwierigkeit mehr und mehr weg.

3. Für die chemischen Atomgewichte erhält man aus Massenzahl, Packungsanteil und Smythe'schen Umrechnungsfaktor nach dem Zusammenhang

Massenzahl $(1 + \text{Packungsanteil} - 0,000275) = \text{Chemisches Atomgewicht}$ die Werte:

$$\begin{aligned} \text{H: } & 1 (1 + 0,008131 - 0,000275) = 1,007856 \\ \text{D: } & 2 (1 + 0,007363 - 0,000275) = 2,014176 \\ ^{12}\text{C: } & 12 (1 + 0,000323 - 0,000275) = 12,000576 \\ ^{13}\text{C: } & 13 (1 + 0,000582 - 0,000275) = 13,003991 \end{aligned}$$

Daraus berechnen sich folgende Molgewichte:

Gewöhnliches CH_4	$^{12}\text{CH}_4$	$^{13}\text{CH}_4$	$^{12}\text{CH}_3\text{D}$
16,042	16,032	17,035	17,038

4. Wir begannen unsere Versuche am 17. Juni 1943 und beendeten sie am 22. März 1944. Es wurde dieselbe Trennrohranlage benutzt, die zur Isolierung des schweren Sauerstoffisotops ^{18}O gedient hatte³). Die Leistungsaufnahme betrug 2,1 Kilowatt, der Druck in der Anlage 700 mm Hg. Der Fortschritt der Trennung wurde durch Dichtemessungen mit der Schwebewaage verfolgt, indem alle 2—4 Wochen Proben entnommen, gemessen und dann der Trennanlage wieder zugeführt wurden. Bald zeigte es sich, dass das Endtrennrohr zur Beseitigung der Verunreinigungen nicht ausreichte, denn das Molgewicht stieg bis 17,54 (!) an. Während das Gas zunächst mit flüssigem Stickstoff bis auf 12 mm Hg, den Dampfdruck des Methans kondensabel war, liess sich das an ^{13}C angereicherte Gas wegen der Anwesenheit von CO und N_2 nur mehr schwierig und unvollkommen verflüssigen. Sobald Molgewichte über 17 auftraten, wurde der Inhalt des Endtrennrohrs abgefüllt und aufgehoben.

Als reichlich 1 Liter Gas aufgesammelt war, unterwarfen wir es in einer kleinen Rektifikationssäule in einem Bad von flüssigem Sauerstoff der Trennung. Wie an dem sich einstellenden Dampfdruck zu erkennen war, entwich erst reiner Stickstoff, darauf Kohlenoxyd. Dann sank der Druck rasch auf den des Methans, von dem nach Abtrennung eines reichlichen Vorlaufs etwa 0,6 Liter reines Gas aufgefangen wurden. Festes Kohlendioxyd, durchtränkt mit höheren Kohlenwasserstoffen bildete den Destillationsrückstand.

5. Das gereinigte Methan vom Molgewicht 16,211 zeigte einen scharfen Schmelzpunkt. Aus der Beziehung

$$17,035 x + 16,032 (1 - x) = 16,211$$

folgt, dass 17,9% des Methans zur Masse 17 gehören. Berücksichtigt

man das oben erörterte Häufigkeitsverhältnis von $^{13}\text{CH}_4$ zu $^{12}\text{CH}_3\text{D}$, so ergibt sich die Zusammensetzung unserer Probe zu

$$82,1\% \text{ } ^{12}\text{CH}_4, 17,0\% \text{ } ^{13}\text{CH}_4 \text{ und } 0,9\% \text{ } ^{12}\text{CH}_3\text{D}$$

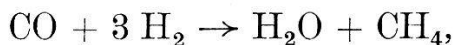
6. Obwohl heute in Amerika laufend schwerer Kohlenstoff nach dem Trennröhrverfahren hergestellt wird, dürfte Methan hierfür nicht das geeignetste Gas sein. Neben dem Nachteil, dass eine Reindarstellung von ^{13}C vom Methan aus in einem Schritt überhaupt unmöglich ist, wird der Vorzug seines kleinen Molgewichts und des grossen relativen Massenunterschieds der isotopen Molekeln durch seine verhältnismässig grosse „Weichheit“ zunichte gemacht. So kommt es, dass die „härtere“ CO-Molekel trotz eines fast doppelt so grossen Molgewichts nach der Theorie einen grösseren Thermo-diffusionsfaktor α als CH_4 erwarten lässt.

NIER⁴⁾ fand zwischen 23° und 300°C $\alpha_{\text{CH}_4} = 0,0074$. Andererseits folgen aus der Zähigkeit des Kohlenoxyds für 347° , bzw. 525° abs. die Reduktionsfaktoren R_T 0,49, bzw. 0,68, durch die die Umrechnung vom ideal harten auf das Molekül endlicher Weichheit vorgenommen wird⁵⁾. Aus diesen Daten ergibt sich für die Mitteltemperatur von 436° , die hinreichend mit dem Temperaturmittel zwischen 23°C und 300°C — das ist 434° abs. — übereinstimmt, $R_T = 0,58$. Daraus erhalten wir

$$\alpha_{\text{CO}} = 0,58 \cdot 0,89 \frac{m_{^{13}\text{CO}} - m_{^{12}\text{CO}}}{m_{^{13}\text{CO}} + m_{^{12}\text{CO}}} = 0,0090 > \alpha_{\text{CH}_4} = 0,0074$$

Da die Abschätzung aus der Zähigkeit nach unseren Beobachtungen³⁾ eher zu kleine α -Werte liefert, so dürfte beim Trennröhrverfahren das Kohlenoxyd dem Methan noch überlegener sein, als es diese Zahlen andeuten.

Die Verwendung von Kohlenoxyd bietet den weiteren Vorteil, dass sich gleichzeitig die Isotope ^{17}O und ^{18}O gewinnen lassen. Das an ^{13}C , ^{17}O und ^{18}O angereicherte Gas wird dazu auf Methan und Wasser durch Hydrieren verarbeitet:



wobei das Wasser die schweren Sauerstoffisotope, das Methan den schweren Kohlenstoff übernimmt. Führt man nach einer Anreicherung von ^{13}C auf 20% die Hydrierung mit elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff durch, dessen D-Gehalt leicht kleiner als 1:20000 zu halten ist, so stört der CH_3D -Gehalt selbst bei einer Reindarstellung von ^{13}C nicht mehr.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.
München, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Literaturverzeichnis.

- ¹⁾ H. HARMSSEN, G. HERTZ und W. SCHÜTZE, Z. f. Phys. **90**, 703 (1934). (Diffusion nach HERTZ I mit CH_4 , 10% ^{13}C); D. E. WOODBRIDGE und F. A. JENKINS, Phys. Rev. **49**, 404, 704 (1936). (Diffusion nach HERTZ I mit CH_4 , 13% ^{13}C); M. DE HEMPTINNE und P. CAPRON, J. Physique et le Radium **10**, 171 (1939). (Diffusion nach Hertz II mit CH_4 , 50% ^{13}C); H. C. UREY, A. H. W. ATEN und A. S. KESTON, J. Chem. Phys. **4**, 622 (1936). (Austausch von CO_2 mit H_2CO_3 , 1,4% ^{13}C); C. A. HUTCHISON, D. W. STEWART und H. C. UREY, J. Chem. Phys. **8**, 532 (1940). (Austausch von HCN mit CN' , 25% ^{13}C); T. L. TAYLOR und G. GLOCKLER, J. Chem. Phys. **7**, 530 (1939) bzw. **8**, 843 (1940). (Trennrohr mit CH_4 , 3,5% ^{13}C); A. O. NIER, Phys. Rev. **57**, 30 (1940). (Trennrohr mit CH_4 , 4,5% ^{13}C); A. O. NIER und J. BARDEEN, J. Chem. Phys. **9**, 690 (1941). (Trennrohr mit CH_4 , 11,3% ^{13}C); W. W. WATSON, Science (N. Y.) **93**, 473 (1941). (Trennrohr mit CH_4 , 20% ^{13}C); W. GROTH, Chemische Technik **17**, 29 (1944). (Drucktrennrohr mit CH_4 , 4% ^{13}C).
- ²⁾ Isotopenbericht von J. MATTAUCH und A. FLAMMERSFELD, Tübingen 1949.
- ³⁾ K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. f. phys. Chem. **193**, 274 (1944).
- ⁴⁾ A. O. NIER, Phys. Rev. **56**, 1009 (1939) und **57**, 338 (1940).
- ⁵⁾ R. C. JONES und W. H. FURRY, Phys. Rev. **58**, 111 (1940).
- ⁶⁾ K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. f. phys. Chem. (B) **52**, 365 (1942).