

# Die Herstellung von schwerem Wasser

Von Prof. Dr. E. W. BECKER

Physikalisches Institut der Universität Marburg/Lahn\*)

Schweres Wasser wird in Kernreaktoren als Kühlmittel und Neutronenbremssubstanz verwendet. Zu seiner Herstellung sind zahlreiche Wege vorgeschlagen worden, doch kommen für die Gewinnung im technischen Maßstab nur die folgenden Verfahren in Betracht: Wasserelektrolyse mit chemischem Austausch zwischen Wasserstoff und Wasserdampf, Wasserdessillation, Tieftemperaturtrennung und chemischer Austausch in Heiß-Kalt-Systemen. Diese Anreicherungsprozesse werden beschrieben und nach technischen sowie wirtschaftlichen Gesichtspunkten miteinander verglichen.

Schweres Wasser ist wegen seiner günstigen Eigenschaften als Kühl- und Neutronenbremsmittel ein wichtiger Hilfsstoff bei der Kernenergiegewinnung. Da eine mit  $D_2O$  arbeitende mittlere Energiestation 100–200 t schweres Wasser benötigt, würde der Bedarf einer auf  $D_2O$ -Reaktoren beruhenden Energiewirtschaft nach Tausenden von Tonnen zählen. Es ist daher verständlich, daß in der ganzen Welt Anstrengungen gemacht werden, diese Substanz in immer größeren Mengen, mit fortlaufend verminderten Kosten herzustellen.

Ein Vergleich der heute gebräuchlichen Verfahren und ihrer Geschichte ist besonders interessant, da er die für die „Kernindustrie“ charakteristische Ablösung militärischer und politischer Gesichtspunkte durch wirtschaftliche Überlegungen widerspiegelt.

Um den  $D_2O$ -Reaktor neben anderen Reaktortypen auf längere Sicht konkurrenzfähig zu erhalten, muß für das schwere Wasser ein Preis erreicht werden, der vor wenigen Jahren noch als unmöglich galt. Das technologische Problem folgt dabei aus der Tatsache, daß der natürliche Wasservorrat der Erde schweres Wasser nur im Verhältnis 1 : 7000 enthält, und daß sich isotope Wasserstoff-Verbindungen, im Vergleich zu chemisch verschiedenen Substanzen, naturgemäß nur wenig unterscheiden.

Bei dem extremen Verhältnis der zu verarbeitenden Stoffmenge zum Endprodukt müssen Anreicherungsverfahren, die chemische Umsetzungen erfordern, oder andere Deuterium-Quellen als Wasser benutzen, an technische Prozesse angelehnt werden, die zumindest einen Teil der Kosten für die Herstellung oder Verarbeitung des Ausgangsmaterials übernehmen. Die Erzeugung von schwerem Wasser als Nebenprodukt ist jedoch durch die Menge der von der Industrie umgesetzten geeigneten Wasserstoff-Verbindungen begrenzt. So würden bei einem Stickstoff-Werk mit einer Jahreskapazität von 100000 t Ammoniak beispielsweise nur 10–20 t  $D_2O$  pro Jahr zu gewinnen sein. Da solche Produktionsraten für eine mit  $D_2O$ -Reaktoren arbeitende Energiewirtschaft noch relativ gering sind, erhalten selbständige Verfahren, mit unbegrenzter Kapazität, auf längere Sicht besondere Bedeutung.

Im Folgenden werden die heute bekannten Methoden zur technischen Gewinnung von schwerem Wasser beschrieben und in ihrer Wirtschaftlichkeit miteinander verglichen. Angaben über die Entwicklung in USA wurden einem Bericht von Selak und Fincke<sup>1)</sup> entnommen sowie einem Referat von M. Benedict<sup>2)</sup> anläßlich der Kernenergie-Tagung in Genf. Obwohl aus weiteren, in Genf gehaltenen Vorträgen hervorging, daß auch die UdSSR über größere Produktionsstätten für schweres Wasser verfügt, wurde über die in Rußland angewendeten Herstellungsverfahren nichts bekanntgegeben.

\*) Nach einem Plenarvortrag auf der Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Wiesbaden am 26. 9. 1955.

<sup>1)</sup> P. J. Selak u. J. Fincke, Chem. Engng. Progr. 50, 221 [1954].

<sup>2)</sup> M. Benedict, International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Genf, August 1955.

## Wasserelektrolyse

Zu Beginn des zweiten Weltkrieges war lediglich das Elektrolyseverfahren der Norsk Hydro in Norwegen als technisch brauchbar bekannt. Es beruht auf der Tatsache, daß elektrolytisch abgeschiedener Wasserstoff, je nach den Versuchsbedingungen, 3–10mal weniger Deuterium enthält als der Elektrolyt, wodurch sich bei fortschreitender Elektrolyse schweres Wasser in der Flüssigkeit anreichert.

Eine kontinuierlich arbeitende Apparatur ergibt sich nach Bild 1 dadurch, daß man das Flüssigkeitsniveau der Elektrolysezellen 1 durch Frischwasser konstant hält, während das beim Trocknen des Wasserstoffs und Sauerstoffs in den Kühlern  $a_1$  und  $b_1$  anfallende Kondenswasser die

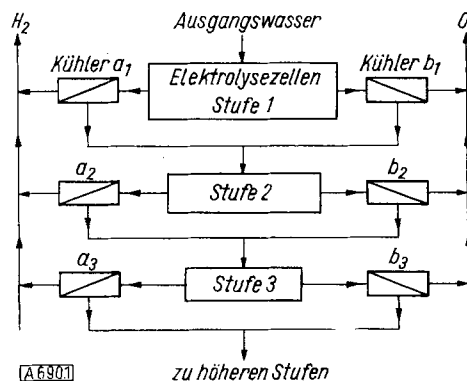


Bild 1  
Wasserelektrolyse ohne Wasserstoff-Verbrennung. Arbeitsweise in den Vorstufen des Elektrolysewerkes der Norsk Hydro (Norwegen)

Zellen der Stufe 2 speist. Durch die Kühler  $a_2$  und  $b_2$  wird eine Stufe 3 versorgt usw. Der Durchsatz der Stufen nimmt dabei, der steigenden Deuterium-Konzentration entsprechend, mit zunehmender Stufennummer ab.

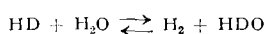
Für eine Reindarstellung von schwerem Wasser ist diese Zellschaltung ungeeignet, da die höheren Einheiten mit Deuterium angereichertem Wasserstoff in das chemische Verbrauchernetz abgeben, wodurch die Deuterium-Ausbeute der Anlage stark vermindert wird. Vom Standpunkt des Deuterium-Haushaltes wäre es zweckmäßig, das Gas aller Zellen, die Wasserstoff mit übernormalem Deuterium-Gehalt liefern, wieder zu verbrennen und das gebildete Wasser in Zellen mit entsprechendem Deuterium-Gehalt des Elektrolyten zurückzuleiten. Durch diese Maßnahme vermindert sich jedoch die für chemische Zwecke bereitstehende Menge Wasserstoff und Sauerstoff, wodurch die auf das schwere Wasser entfallenden Betriebskosten steigen.

Der wirtschaftlichste Kompromiß zwischen Deuterium-Ausbeute und zusätzlichem Stromaufwand hängt von den örtlichen Gegebenheiten ab. Im Werk der Norsk Hydro waren am Anfang des Krieges die ersten 9 Elektrolysestufen nach Bild 1 geschaltet, wobei sich eine Deuterium-Anreicherung auf 15% ergab. Die Hochkonzentrierung

wurde in 9 weiteren Stufen vorgenommen, die mit Wasserstoff-Verbrennung arbeiteten. Bei einer Elektrolyseleistung von 18000 mm<sup>3</sup>/h wurden im Jahr 1,6 t schweres Wasser gewonnen, was einer Deuterium-Ausbeute von nur 8,5% entspricht. Da die mit Wasserstoff-Verbrennung arbeitende Hochkonzentrierung erst bei 15% Deuterium einsetzte, waren die auf das schwere Wasser entfallenden Betriebskosten jedoch außerordentlich gering.

### Wasserelektrolyse mit chemischem Austausch

Eine Steigerung der Deuterium-Ausbeute ist bei der Elektrolyse auch ohne Erhöhung des zu verbrennenden Wasserstoff-Anteils möglich, wenn man nach *Harteck* und *Suess* dem stark Deuterium-haltigen Wasserstoff der höheren Elektrolysestufen die schwere Komponente weitgehend durch katalytischen Austausch mit dem Kondenswasser früherer Stufen entzieht<sup>3)</sup>. Bei 80 °C, wo ein Nickel- oder Platin-Katalysator eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit garantiert, besitzt die Gleichgewichtskonstante der Austauschreaktion



den Wert

$$K = \frac{[\text{H}_2][\text{HDO}]}{[\text{HD}][\text{H}_2\text{O}]} = 2,74$$

Das schwere Isotop zeigt also eine relativ starke Tendenz, sich im Wasser anzureichern, was die Rückführung des Deuteriums in die flüssige Phase sehr erleichtert. Von *Harteck* und Mitarbeitern wurden 1942 in einen Teil der höheren Stufen des norwegischen Elektrolysewerkes katalytische Abstreifsysteme eingebaut.

Etwa zur gleichen Zeit begann man in USA das Elektrolysewerk der Consolidated Mining and Smelting Comp. in Trail, Kanada, das annähernd die gleiche Elektrolysekapazität wie das norwegische Werk besaß, für die Gewinnung von 6 t schwerem Wasser pro Jahr einzurichten. Die gegenüber der norwegischen Anlage um den Faktor 4 gesteigerte Deuterium-Ausbeute konnte dadurch erreicht werden, daß der Haupt-Anreicherungsprozeß in chemische

Austauschkolonnen verlegt wurde, während das Elektrolysewerk im wesentlichen zur Phasenumkehr diente.

Das Prinzip der Anordnung geht aus Bild 2 hervor. Das Ausgangswasser passiert eine Glockenbodenkolonne, bevor es durch Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Der Wasserstoff durchströmt die Kolonne von unten nach oben, wobei er die zwischen den Glockenböden angeordneten Katalysatorbetten gemeinsam mit dem Wasserdampf passiert<sup>4)</sup>. Am Katalysator wird das Austauschgleichgewicht weitgehend eingestellt, so daß sich wegen  $K > 1$  Deuterium im Wasserdampf anreichert. Der Deuterium-Überschuß des Dampfes wird in den Glockenböden vom flüssigen Wasser übernommen, wodurch im Effekt ein aktiver Gegenstrom zwischen Wasserstoff und flüssigem Wasser zustandekommt.

Die resultierende Anreicherung des schweren Isotops am unteren Kolonnenende wird durch die fraktionierende Wirkung der Elektrolyse noch etwas verstärkt. Um eine schädliche Isotopenvermischung zu vermeiden, ist es deshalb zweckmäßig, den vom Wasserstoff mitgeführten Wasserdampf der Elektrolysezellen durch einen Kühler abzustreifen und in einem Anfeuchter durch das weniger stark angereicherte Kolonnenwasser zu ersetzen. Das in den Kühlern anfallende Kondenswasser wird als Produkt abgezogen, oder zum Betrieb höherer Anreicherungsstufen verwendet, deren Durchsätze, der bereits erzielten Anreicherung entsprechend abnehmen.

Die kanadische Anlage setzt sich aus vier Stufen zusammen, deren erste durch zwei parallelgeschaltete Türme von 2,6 m Ø und 34 m Höhe gebildet wird. Die drei folgenden bestehen aus je einem Turm von 1,5 m, 0,76 m und 0,46 m Ø bei annähernd gleicher Höhe. Jede Kolonne ist mit 13 Kombinationen aus Glockenböden und Katalysatorbetten ausgerüstet. Die Stufen 1 bis 3 enthalten als Katalysator Platin auf Aktivkohle, während die letzte mit Nickel auf Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschickt ist. Die Austauschanlage reichert bis auf 2,4% D<sub>2</sub>O an, wobei der stationäre Zustand, wegen des großen Flüssigkeitsvolumens der Elektrolysezellen, erst nach etwa einem Jahr erreicht wird. Für die Hochkonzentrierung ist eine mit Wasserstoff-Verbrennung arbeitende Elektrolyseanlage vorgesehen<sup>5)</sup>.

### Destillation von Wasser

Die elektrolitische Reduktion des Wassers ist nur an wenigen Stellen der Welt rentabel, weshalb die Gesamtmenge an D<sub>2</sub>O, die unter Mithilfe von Elektrolyse erzeugt werden kann, relativ gering ist. Gleichzeitig mit der Ergänzung des Elektrolyseverfahrens durch chemischen Austausch versuchte man daher sowohl in USA als auch in Deutschland, ausbaufähigere Methoden für die technische Deuterium-Gewinnung zu erschließen. Da aus militärischen Gründen Schnelligkeit bei der Entwicklung und Sicherheit beim Arbeiten wichtiger erschienen als geringe Bau- und Betriebskosten, wurde auf beiden Seiten der Destillation von Wasser besondere Aufmerksamkeit geschenkt.

Das Verfahren beruht auf dem geringfügigen Unterschied im Dampfdruck von leichtem und schwerem Wasser, der eine Zerlegung des Gemisches im Prinzip mit normalen

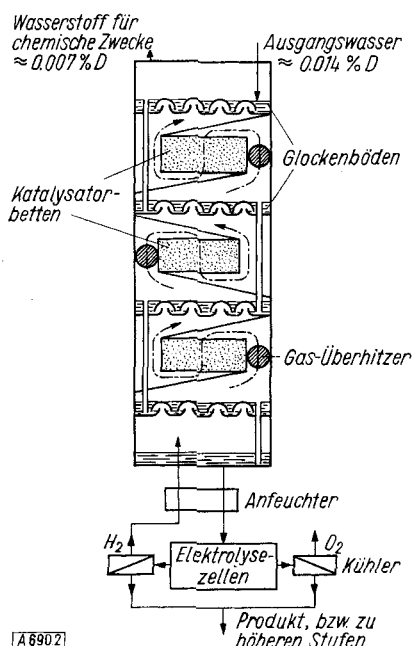


Bild 2

Kombination von Wasserelektrolyse mit chemischem Austausch zwischen Wasserstoff und Wasserdampf. Arbeitsweise im Elektrolysewerk der Consolidated Mining and Smelting Comp. Trail (Kanada)

<sup>3)</sup> P. Harteck: Fiat Review of German Science, Band Physikal. Chemie S. 182ff.

<sup>4)</sup> F. T. Barr, U.S.-Pat. 2676875 v. 27. April 1954. Der Katalysatorvorgang ist in die Gasphase verlegt, da die Aktivität der bisher bekannten Katalysatoren durch flüssiges Wasser um einige Größenordnungen reduziert wird. Aus diesem Grund wird das Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch vor jedem Katalysatorbett zusätzlich noch schwach überhitzt. Vgl. auch H. C. Urey u. A. V. Grosse, U.S.-Pat. 2690379 v. 28. Sept. 1954 sowie H. S. Taylor, U.S.-Pat. 2690380 v. 28. Sept. 1954.

<sup>5)</sup> Die Kosten für die Hochkonzentrierung sind wegen der geringen zu verarbeitenden Materialmengen bei allen Verfahren verhältnismäßig gering.

technischen Rektifikationskolonnen ermöglicht. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch dadurch, daß der relative Dampfdruckunterschied von  $H_2O$  und  $HDO$  bei Zimmertemperatur nur 8% beträgt und mit steigender Temperatur schnell weiter abnimmt (Tabelle 1). Um zu einigermaßen erträglichen Durchsätzen und Kolonnenvolumina zu kommen, muß daher mit Unterdruck gearbeitet werden, wobei der Druckabfall längs der Kolonnen ein technisches und wirtschaftliches Problem darstellt.

Temperatur °C	0,0	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0
$p_{H_2O}/p_{HDO}$	1,12 <sub>0</sub>	1,07 <sub>1</sub>	1,05 <sub>9</sub>	1,04 <sub>6</sub>	1,03 <sub>5</sub>	1,02 <sub>6</sub>

Tabelle 1  
Verhältnis der Dampfdrucke von  $H_2O$  und  $HDO$  in Abhängigkeit von der Temperatur<sup>\*)</sup>

Von Harteck und Mitarbeitern wurden während des Krieges in Zusammenarbeit mit dem Bitterfelder Werk der IG-Farben Kolonnen mit besonders niedrigem Druckabfall entwickelt, die jedoch nicht mehr praktisch eingesetzt werden konnten.

In den Vereinigten Staaten begann man Anfang 1943 mit dem gleichzeitigen Bau von drei Wasserdestillationsanlagen, die für eine gemeinsame Produktion von 26 t  $D_2O$  pro Jahr vorgesehen waren. Die Ausmaße dieser Schwerwasserfabriken, die in etwa 10 Monaten von der E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc. errichtet wurden, gehen aus der Angabe hervor, daß allein die erste Stufe der größten Anlage aus 15 parallel geschalteten Bodenkolonnen von 4,6 m  $\varnothing$  und 31 m Höhe sowie weiteren 15 Bodenkolonnen von 3,7 m  $\varnothing$  und 33 m Höhe besteht. Insgesamt sind acht Stufen mit kleiner werdendem Durchsatz vorgesehen, deren vier letzte durch einheitliche Füllkörperkolonnen von 46 cm  $\varnothing$  und 22 m Höhe gebildet werden. Das gesamte Kolonnenvolumen der einen Anlage beträgt etwa 13000 m<sup>3</sup>. Zur Verminderung des Druckabfalls wird der am Kopf jeder Stufe anfallende Dampf kondensiert und nach Bild 3 der vorhergehenden Stufe flüssig zugeführt.

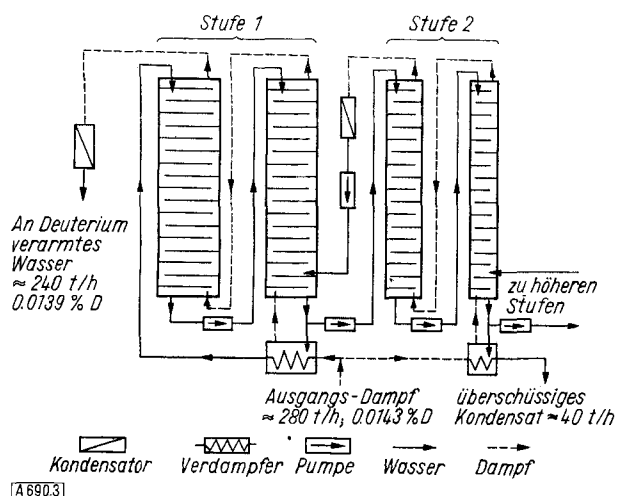


Bild 3

Destillation von Wasser. Die Zahlenangaben gelten für das Werk Wabash River Ordnance Works, Newport (USA)

Die Destillationsanlagen produzierten 90proz.  $D_2O$ , das durch Elektrolyse auf die gewünschte Endkonzentration gebracht wurde. Da die Rektifikationskolonnen aus Zeitmangel nicht genügend erprobt werden konnten, lieferten sie nur etwa 50% der vorgesehenen gemeinsamen Produk-

<sup>\*)</sup> I. Kirshenbaum: Physical Properties and Analysis of Heavy Water; S. 25 ff., McGraw Hill Book Comp. Inc New York 1951.

tionsrate von 26 t  $D_2O$  pro Jahr. Obwohl die Fehler durch nachträgliche Versuche weitgehend aufgedeckt und Möglichkeiten zur Beseitigung angegeben werden konnten, wurde nichts geändert, da dies einen Produktionsausfall von 6 Monaten verursacht hätte.

Wegen der verhältnismäßig niedrigen Produktionsrate und wegen des Verzichtes auf wirtschaftliche Verbundmaßnahmen waren die Kosten für das in den amerikanischen Destillationsanlagen gewonnene schwere Wasser ungewöhnlich hoch. Die 3 Fabriken wurden daher schon im Oktober 1945, d. h. nach nur 19 Monaten Betriebszeit, stillgelegt. Für die amerikanische Kernenergieforschung waren die Wasserdestillationsanlagen jedoch von großer Bedeutung, da sie 20 t schweres Wasser zu einer Zeit geliefert hatten, als leistungsfähigere Verfahren noch nicht entwickelt waren.

Im übrigen läßt sich die Wirtschaftlichkeit der Wasserdestillation bedeutend verbessern: Einmal kann durch Verwendung neuartiger Kolonneneinbauten, wie dem vom British Research Est. entwickelten „spraypak“ (Bild 4),

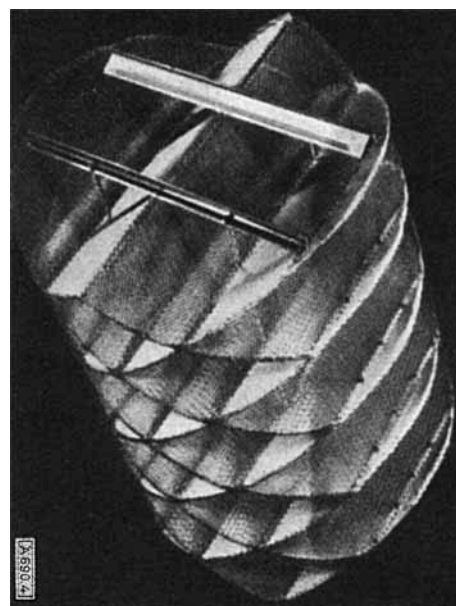


Bild 4

„Spraypak“-Kolonnenfüllung. (Aus Atomics 5, 227 [1954])

das spezifische Kolonnenvolumen und damit der Preis der Anlage erheblich reduziert werden. Zum anderen lassen sich die laufenden Kosten durch Verbundbetrieb mit einem Dampfkraftwerk, das billigen Abdampf zur Verfügung stellt, wesentlich vermindern. Durch den Verbundbetrieb wird allerdings die  $D_2O$ -Produktion von der Stromerzeugung abhängig. Die Verwendung von Wärmepumpen, bei denen am Kopf der Kolonnen abgezogener Dampf verdichtet und bei höherer Temperatur zur Verdampfung des Blaseninhaltes verwendet wird, ist wegen der hohen Investierungs- und Stromkosten im allgemeinen nicht konkurrenzfähig<sup>2)</sup>.

Im Geysirgebiet von Neuseeland wird z. Zt. von einer britisch-neuseeländischen Gesellschaft eine Wasserdestillationsanlage mit Spraypak-Füllung gebaut, die in Kombination mit einem geothermischen Kraftwerk arbeiten soll. Kleinere Destillationsanlagen zur Aufkonzentrierung von vorangereichertem schwerem Wasser wurden in der Schweiz von W. Kuhn und Baertschi in Zusammenarbeit mit der Fa. Sulzer-Winterthur entwickelt.

## Destillation von flüssigem Wasserstoff

Während des Krieges wurden von K. Clusius und K. Starke, zusammen mit der Linde-Gesellschaft in Deutschland, und von H. C. Urey, zusammen mit der duPont Comp. in den USA, Unterlagen für eine technische Gewinnung von Deuterium durch Destillation von flüssigem Wasserstoff erarbeitet.

Das Verfahren ist vom thermodynamischen Standpunkt aus bedeutend günstiger als die Destillation von Wasser, da es einen erheblich größeren Trennfaktor besitzt<sup>7)</sup>, während die Verdampfungswärme von Wasserstoff weit unter der des Wassers liegt. Schwierigkeiten ergeben sich jedoch aus dem Mangel an technischen Erfahrungen bei der Handhabung großer Mengen flüssigen Wasserstoffs, wobei Sicherheitsfragen eine besondere Rolle spielen.

Das von Clusius und Starke vorgeschlagene Arbeitsschema<sup>8)</sup> ist in Bild 5 dargestellt: In der Auswaschsäule

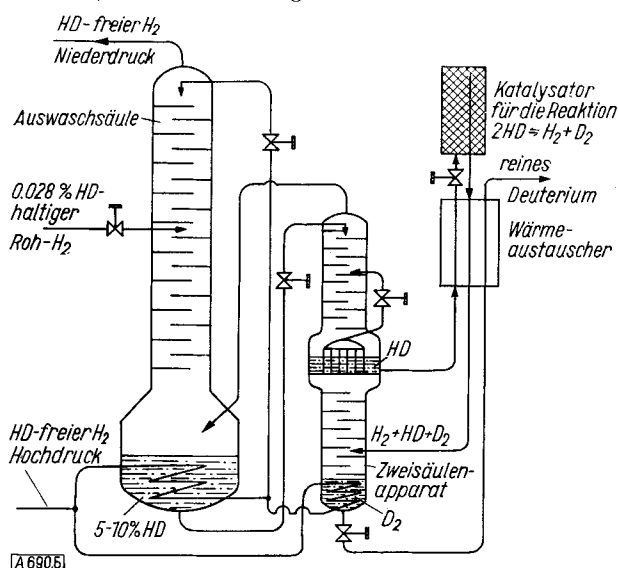


Bild 5

Destillation von flüssigem Wasserstoff. Arbeitsschema von Clusius und Starke<sup>8)</sup>

wird ein Destillationsgleichgewicht mit flüssigem Wasserstoff aufrechterhalten, indem der am oberen Ende anfallende gasförmige Wasserstoff durch Überdruck in der Heizschlange der Blase kondensiert und im flüssigen Zustand auf den Kopf der Säule zurückgeleitet wird. Die Kolonne ist so dimensioniert, daß sich am unteren Ende eine stationäre HD-Konzentration von 5–10% einstellt, während der am Kopf abgezogene Wasserstoff nur etwa 5% der natürlichen Konzentration, d. h. weniger als 0,002% HD enthält. Der zu verarbeitende Wasserstoff wird mit 0,028% HD an passender Stelle eingeführt und durch den Rektifikationsvorgang in eine kleine Menge flüssigen Wasserstoffs mit 5–10% HD sowie eine entsprechend größere Menge gasförmigen Produktes mit weniger als 0,002% HD zerlegt. Während letztere dem Kreislauf am Kopf entnommen und für chemische Zwecke bereitgestellt wird, strömt der HD-reiche flüssige Anteil über ein Ventil auf den oberen Teil eines Lindeschen Zweisäulenapparates, in dem die Anreicherung bis zum reinen HD fortgesetzt wird.

Eine Reindarstellung von D<sub>2</sub> ist in einem Arbeitsgang nicht möglich, da das Deuterium im Ausgangsgas prak-

tisch nur als HD vorliegt, und das Gleichgewicht zwischen H<sub>2</sub>, HD und D<sub>2</sub> sich bei tiefer Temperatur nicht einstellt. Ein Teil des reinen HD wird daher fortlaufend entnommen und bei hoher Temperatur über einen Katalysator geleitet. Mit dem eingestellten Gemisch wird, nach entsprechender Abkühlung, der untere Teil des Zweisäulenapparates gespeist. In dessen Blase sammelt sich reines D<sub>2</sub> an, während das am Kopf anfallende H<sub>2</sub>-HD-Gemisch über ein Ventil in den oberen Kolonnenteil entspannt wird.

Alle wesentlichen Temperaturdifferenzen werden durch Gegenströmer so überbrückt, daß die Anlage mit möglichst geringen Kälteverlusten arbeitet. Der verbleibende Kältebedarf wird durch einen in die Vorkühlung eingeschalteten Kreislauf mit flüssigem Stickstoff gedeckt. Clusius und Starke errechnen für ihr Arbeitsschema einen Energiebedarf von 4800 kWh/kg D<sub>2</sub>O, der wegen der erst später bekannt gewordenen Abweichung vom idealen Mischungsgesetz beim H<sub>2</sub>/HD um etwa 50% zu erhöhen ist. Die Anlage sollte mit weitgehend reinem Wasserstoff gefahren werden, wobei die Möglichkeit in Erwägung gezogen wurde, Restverunreinigungen in kältespeichernden Regeneratoren auszufrieren. Entsprechende Anlagen wurden jedoch während des Krieges nicht mehr ausgeführt.

1950 wurde in den USA die Destillation von flüssigem Wasserstoff erneut als großtechnisches Verfahren zur Erzeugung von schwerem Wasser ernsthaft diskutiert. Die US. Atomic Energy Commission beauftragte die Hydrocarbon Research Inc. mit der Ausarbeitung eines Projektes zur Gewinnung von 40 t D<sub>2</sub>O pro Jahr in Anlehnung an ein Ammoniak-Werk in Texas.

Die Grundzüge der Arbeitsweise von Clusius und Starke werden bei diesem Projekt beibehalten. In Ermangelung genügender Mengen reinen Wasserstoffs ist als Ausgangsmaterial jedoch ein Synthesegas mit 28% Beimischungen aus N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> vorgesehen, was umfangreiche Reinigungs- und Trennmaßnahmen erforderlich macht. Das Gas wird zunächst mit Lauge weitgehend von CO<sub>2</sub> befreit und zur Entfernung von Sauerstoff-Spuren bei höherer Temperatur über einen Palladium-Katalysator geführt. Sodann wird es einer Tieftemperaturtrennung unterworfen, bei der die übrigen Beimischungen teils flüssig, teils fest ausgeschieden werden. Zur Beseitigung der letzten Stickstoff-Spuren soll der Wasserstoff bei 77°K durch Silicagel geleitet werden, was wegen der mit großen Kälteverlusten verbundenen teilweisen Einstellung des ortho-para-H<sub>2</sub>-Gleichgewichtes problematisch ist. Es muß eine möglichst geringe Silicagel-Menge angestrebt werden, von der alle katalytisch aktiven Verunreinigungen, insbesondere Sauerstoff, fernzuhalten sind.

Der Kältebedarf der Anlage wird durch zwei dreistufige, im reinen Wasserstoff laufende, Entspannungsturbinen gedeckt, die einen Stickstoff-Kreislauf zur Vorkühlung überflüssig machen. Durch die mit hohem Wirkungsgrad (74%) arbeitenden Turbinen wird der spezifische Energiebedarf der Anordnung besonders gering. Der Kälteinhalt aller flüssig und fest abgeschiedenen Beimischungen wird in Gegenströmern zur Vorkühlung des Ausgangsmaterials herangezogen, wonach die gasförmig zurückgewonnenen Produkte dem die Anlage verlassenden Wasserstoff wieder zugemischt werden.

Die Auswaschsäule (vgl. Bild 5) besteht aus einer vakuumisolierten, mit 80 Glockenböden ausgerüsteten Kolonne von 43 m Höhe und 4 m Ø. Für die höheren Stufen sind Einheiten mit Stedman-Füllung vorgesehen. Alle kälteführenden Teile wie Gegenströmer, Rohrleitungen usw. sind in vakuumdichten Gehäusen untergebracht, die

<sup>7)</sup> Bei 23°K beträgt das Dampfdruckverhältnis von reinem H<sub>2</sub> und reinem HD 1,60. Für die relative Flüchtigkeit der beiden Molekelsorten in einem Gemisch mit überwiegendem H<sub>2</sub>-Gehalt wird dagegen nur der Wert 1,39 erwartet. (Hydrocarbon Research Inc., Report NYO-889 to U.S.A.E.C., 15. März 1951; war dem Verfasser nicht zugänglich).

<sup>8)</sup> K. Clusius u. K. Starke, Z. Naturforsch. 4a, 549 [1949].

eine Santocel- oder Pearlite-Isolierung von mindestens 1,5 m Dicke enthalten. Ursprünglich war beabsichtigt, die Gehäuse zur Verdrängung der Luft mit Wasserstoffgas unter schwachem Überdruck zu füllen. Neuerdings wird es dagegen als zweckmäßiger erachtet, die Gehäuse vollständig zu evakuieren<sup>2)</sup>.

Obwohl sich bei der Berechnung erneut klar zeigte, daß die Destillation von flüssigem Wasserstoff schweres Wasser mit besonders niedrigen Kosten liefern würde, wurde die Anlage wegen technischer Unsicherheiten bei der Handhabung großer Mengen flüssigen Wasserstoffs nicht ausgeführt. Inzwischen hat die französische Atomenergiekommission jedoch die Firma L'Air Liquide beauftragt, eine Destillationsanlage für flüssigen Wasserstoff in ihrem Toulouser Ammoniak-Werk aufzubauen. In Deutschland wird das Tieftemperaturverfahren von der Firma Linde zusammen mit den Farbwerken Hoechst bearbeitet. Es ist geplant, eine Anlage mit einer Jahreskapazität von 6 t schwerem Wasser zu errichten.

Nach einem Vorschlag von Hardeck läßt sich die Tieftemperaturrektifikation durch einen Wasserstoff-Kreislauf, dessen Deuterium-Gehalt bei hoher Temperatur mit Wasserdampf regeneriert wird, von technischen Wasserstoff-Quellen unabhängig machen<sup>3)</sup>. Die Betriebs- und Investierungskosten werden dadurch zwar etwas ansteigen. Eine entsprechende Anlage wäre jedoch einfacher als die des USA-Projektes und in ihrer Kapazität unbegrenzt.

### Chemischer Austausch in Heiß-Kalt-Systemen

Die Tieftemperaturrektifikation verspricht wegen ihrer niedrigen Betriebskosten besondere Vorteile, doch sind die technologischen Schwierigkeiten bei der Verwirklichung nicht unerheblich. Es wurde daher noch eine Reihe anderer Methoden intensiv bearbeitet, von denen die „Heiß-Kalt-Verfahren“ hervorzuheben sind. Sie beruhen auf dem chemischen Unterschied der Isotope, vermeiden jedoch eine kostspielige chemische Umwandlung der Reaktionspartner durch Ausnützung der negativen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

1.) Bei einem von Hardeck und Suess<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Schema wird nach Bild 6 im Kreislauf geführter Wasserstoff zunächst bei hoher und danach bei tiefer Temperatur

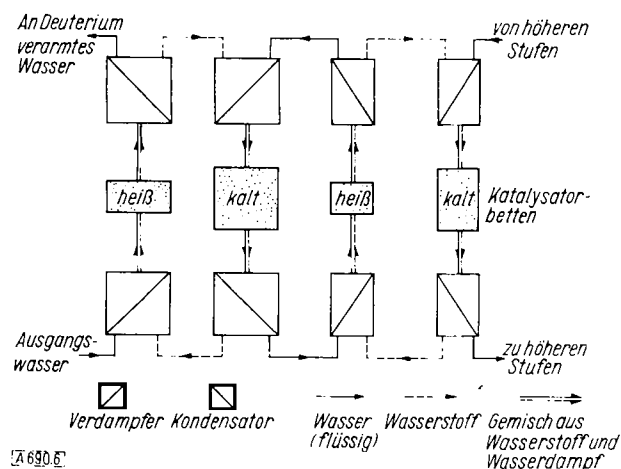


Bild 6. Heiß-Kalt-Verfahren von Hardeck und Suess<sup>3)</sup>

in Gegenwart eines Katalysators mit Wasserdampf in Berührung gebracht, der gleichfalls im Kreis umläuft. Da die Gleichgewichtskonstante bei der hohen Temperatur (etwa 500 °C) nahe bei 1 liegt (Tabelle 2), bei der tiefen (100 °C) jedoch eine Anreicherung des Deuteriums im Wasserdampf

bewirkt, kann durch Hintereinanderschalten solcher Kreisläufe im Prinzip eine beliebige Anreicherung erzielt werden.

Für eine Anlage, die bis auf 2% D<sub>2</sub>O anreichert, sind nach Hardeck und Jensen<sup>3)</sup> etwa 13 Kreisläufe, d. h. 26 Verdampfungen und Kondensationen erforderlich. Obwohl die in den einzelnen Stufen umlaufenden Materialmengen mit steigendem Deuterium-Gehalt schnell abnehmen, müssen zur Herstellung von 1 kg D<sub>2</sub>O rund 2·10<sup>5</sup> kg Wasser verdampft und kondensiert werden. Da eine Übertragung der Verdampfungswärme durch Wärmeaustausch wegen der Beimischung des Wasserstoffs nur beschränkt möglich ist, dürfte die praktische Verwendung des Verfahrens im allgemeinen an den zu hohen Energiekosten scheitern.

Temperatur °C	50	60	70	80	90	100	120	140
K	3,05	2,92	2,83	2,74	2,64	2,56	2,41	2,28
Temperatur °C	160	180	200	300	400	500	600	700
K	2,16	2,06	1,98	1,69	1,52	1,39	1,30	1,24

Tabelle 2

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K  $\frac{[H_2O]}{[H_2][D_2O]}$  der Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und Wasserdampf. (Graphisch ausgeglichene experimentelle Werte von Suess<sup>3)</sup> sowie Cerrai und Mitarb.<sup>10)</sup>)

2.) Von Cerrai und Mitarb.<sup>10)</sup> wurde daher eine Schaltung vorgeschlagen, bei der die wiederholte Vereinigung und Trennung der Komponenten durch Verdampfen und Kondensieren vermieden wird. Nach Bild 7 durchläuft das

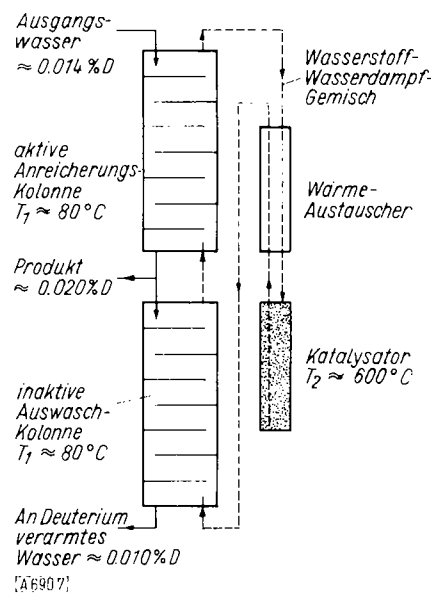


Bild 7

Heiß-Kalt-Verfahren von Cerrai, Marchetti, Renzoni, Roseo, Silvestri und Villani<sup>10)</sup>

Ausgangswasser zunächst die „Anreicherungs-Kolonne“, in der Glockenböden mit Katalysatorbetten abwechseln (vgl. Bild 2) und anschließend die „Auswasch-Kolonne“, die keinen Katalysator enthält. Beide Einheiten befinden sich auf der gleichen, verhältnismäßig niedrigen Temperatur T<sub>1</sub> (≈ 80 °C). Ein im Gegenstrom zum Wasser im Kreislauf geführtes Gemisch aus Wasserstoff und Wasserdampf gibt in der Anreicherungs-Kolonne auf Kosten des Wasserstoffs Deuterium an das flüssige Wasser ab, wobei der Wasserstoff gegenüber dem Ausgangswasser etwa um den Faktor 1/K<sub>T<sub>1</sub></sub> an Deuterium verarmt<sup>11)</sup>. Das Ge-

<sup>9)</sup> H. E. Suess, Z. Naturforsch. Ia, 328 [1949].

<sup>10)</sup> E. Cerrai, C. Marchetti, R. Renzoni, L. Roseo, M. Silvestri u. S. Villani, Chem. Engng. Progr. Symp. Series 50, No. 11, 271 [1954].

<sup>11)</sup> Bei einer genauen Rechnung ist die geringfügige Isotopenverschiebung zwischen Wasserdampf und flüssigem Wasser nach Tab. 1 zu berücksichtigen.

misch aus Wasserstoff und Wasserdampf passiert dann den auf der hohen Temperatur  $T_2$  ( $\approx 600^\circ\text{C}$ ) gehaltenen Katalysator, in dem das Verhältnis der Deuterium-Konzentrationen von Wasserstoff und Wasserdampf wieder auf  $1/K_{T_2}$  heraufgesetzt wird. Der an Deuterium nunmehr verarmte Wasserdampf ergänzt seinen Deuterium-Gehalt beim Durchströmen der Auswasch-Kolonne auf Kosten des von oben kommenden flüssigen Wassers, so daß dieses die Anlage an Deuterium verarmt verläßt. Der Wasserstoff, der die Auswasch-Kolonne ohne Austausch passiert, gibt seinen für die niedrige Temperatur zu hohen Deuterium-Gehalt in der Anreicherungs-Kolonne an die flüssige Phase ab, wodurch im Endeffekt eine Deuterium-Stauung zwischen den beiden Kolonnen etwa um den Faktor  $\sqrt{K_1/K_2} = 1,45$  bewirkt wird. Eine weitere Anreicherung ist wieder durch Hintereinanderschalten mehrerer Aggregate möglich.

Der Wegfall der Verdampfungen und Kondensationen reduziert die umgesetzten Energiemengen erheblich, wobei der verbleibende Rest noch in einem Wärmeaustauscher mit etwa 90proz. Wirkungsgrad übertragen werden kann. Die Energiekosten der Anordnung von Cerrai und Mitarbb. dürften daher außergewöhnlich niedrig sein<sup>12)</sup>. Durch die Verwendung der komplizierten, mit Gaskatalyse arbeitenden Kolonnen, deren jede nur einen maximalen Anreicherungsfaktor 1,46 liefert, wird die Anlage jedoch sehr umfangreich und teuer<sup>13)</sup>.

Eine praktische Anwendung des Verfahrens von Cerrai und Mitarbb. ist nicht bekannt geworden.

3.) Schon 1943 hat Geib im Leuna-Werk der IG.-Farben ein Heiß-Kalt-Verfahren entwickelt, das ohne Katalysator arbeitet<sup>9)</sup>. Es benutzt die Austauschreaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser, die zu einer Anreicherung des Deuteriums im Wasser führt. Zur Vervielfachung des Elementareffektes läßt man das Ausgangswasser gemäß Bild 8 nacheinander durch zwei normale

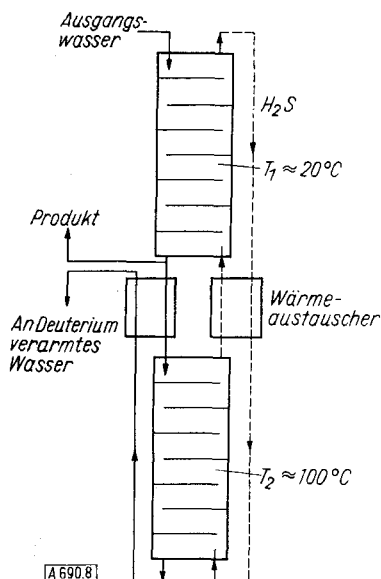


Bild 8  
Schwefelwasserstoff-Verfahren von Geib<sup>9)</sup>

Glockenbodenkolonnen laufen, deren obere sich auf Zimmertemperatur befindet, während die untere eine Temperatur von etwa  $100^\circ\text{C}$  besitzt. Durch beide wird, im Gegenstrom zu Wasser, Schwefelwasserstoff im Kreislauf ge-

führt. Wegen der negativen Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (Tabelle 3) kommt, wie bei der Anordnung von Cerrai und Mitarbb., eine Stauung des Deuteriums zwischen den Kolonnen zustande. Da der Austausch auf der heißen Seite jedoch nicht in einer Einzelstufe, sondern in einer aktiven Gegenstromkolonne geschieht, läßt sich die Anreicherung mit der Bodenzahl im Prinzip beliebig steigern.

Temperatur $^\circ\text{C}$	5	10	25	100
K	2,52	2,48	2,34	1,92

Tabelle 3  
Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{[\text{H}_2\text{S}][\text{HDO}]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HDS}]}$  der Austauschreaktion zwischen Schwefelwasserstoff und flüssigem Wasser

Für eine Erhöhung des Deuterium-Gehaltes um den Faktor 100 sind bei den angegebenen Temperaturen Kolonnen mit größenordnungsmäßig 100 theoretischen Böden erforderlich. Sie werden zweckmäßig bei 10–15 atm betrieben, um die Energiemenge zu reduzieren, die mit dem Wasserdampf aus der heißen in die kalte Kolonne transportiert wird. Wesentlich höhere Drucke lassen sich wegen der großen Löslichkeit des Schwefelwasserstoffs und der in der kalten Kolonne bereits bei etwa 20 atm einsetzenden Kondensation nicht anwenden. Die verbleibenden Wärmeströme werden, soweit als möglich, in Gegenströmern ausgetauscht.

Da die Temperatur der heißen Kolonne wegen der eingeschränkten Partialdruckverhältnisse auf etwa  $100^\circ\text{C}$  begrenzt ist, arbeitet die Anordnung nur mit einer Deuterium-Ausbeute von ca. 15%. Die Verwendbarkeit normaler Glockenbodenkolonnen und der verhältnismäßig niedrige Energieverbrauch sichern dem Verfahren dennoch größtes Interesse. Bis 1946 war es allerdings nicht möglich, die mit dem System  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}$  verbundenen Korrosionsschwierigkeiten zu überwinden, so daß die Entwicklungsarbeiten vorübergehend aufgegeben werden mußten. Neuerdings ist es jedoch in den USA gelungen, eine technisch brauchbare Lösung zu finden, durch die das Schwefelwasserstoff-Verfahren an die Spitze der großtechnischen Prozesse zur Herstellung von schwerem Wasser gerückt sein soll<sup>14)</sup>. Einzelheiten wurden bisher nicht bekanntgegeben.

4.) Eine Übertragung des Zwei-Kolonnen-Verfahrens von Geib auf das System  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$  ist wegen der günstigeren Gleichgewichtskonstanten, der größeren zugänglichen Druck- und Temperaturbereiche und wegen des Fehlens chemischer Probleme verlockend. Entsprechende Versuche scheitern jedoch bei der bisher üblichen Gaskatalyse an dem zu hohen Preis der Spezial-Kolonnen (Bild 2) und an der Notwendigkeit, die heißen und kalten Systeme, zur Abstimmung der Wasserstoff- und Wasserdampfströme, mit stark verschiedenen Drucken zu betreiben.

Die Verhältnisse verbessern sich für das System Wasserstoff/Wasser erheblich, wenn der Austausch von einem in der Flüssigkeit arbeitenden Katalysator übernommen wird, der mit dem Wasser in Form eines Sols oder einer Aufschwemmung im Kreislauf durch die Kolonnen fließt<sup>15)</sup> (Bild 9). Durch diese Maßnahme lassen sich, wie beim  $\text{H}_2\text{S}$ -Verfahren, normale, unter gleichem Druck stehende Bodenkolonnen verwenden. Da die Aktivität des Katalysators mit der Temperatur stark zunimmt, empfiehlt

<sup>12)</sup> Es ist allerdings nicht bekannt, wie groß der Energiebedarf für die wiederholte Überhitzung der Gasströme innerhalb der Anreicherungskolonnen ist (vgl. Anm. 4)).

<sup>13)</sup> Die italienischen Autoren schlagen noch eine andere Heiß-Kalt-Anordnung vor, die jedoch mit dem Schema von Hardeck und Suess weitgehend identisch ist.

<sup>14)</sup> Mündliche Fassung des Vortrages von M. Benedict<sup>2)</sup> und persönliche Mitteilung.

<sup>15)</sup> E. W. Becker, D.P.-Anmeldung v. 8. 9. 1954. Für den Austausch mit flüssigem Wasser sind die Gleichgewichtskonstanten nach Tab. 4 maßgeblich. Sie liegen wegen des Dampfdruckunterschiedes von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{HDO}$  etwas höher als die in der Tabelle 2 wiedergegebenen Werte für den Austausch mit Wasserdampf.

es sich, die „kalte“ Einheit bei etwa 70 °C und die heiße bei etwa 200 °C zu betreiben. Zur Verminderung der zwischen den Kolonnen übertretenden Dampfströme (s. oben) und zur weiteren Steigerung der Austauschkapazität des Katalysators sind Drucke von etwa 200 atm anzuwenden. Die größeren Wandstärken der Kolonnen, Rohrleitungen und Gegenströmer werden dabei in den Kosten zum Teil durch ihre kleineren Querschnitte aufgewogen.

Temperatur °C	0	25	50	75	100	125
K	4,69	3,87	3,37	2,99	2,69	2,47

Tabelle 4

Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{[H_2][HDO]}{[HD][H_2O]}$  der Austauschreaktion zwischen Wasserstoff und flüssigem Wasser<sup>6)</sup>

Bei Verwendung von Wasserstoff als Ausgangsmaterial, wie er in Hydrierwerken mit ausreichender Reinheit unter hohem Druck zur Verfügung steht, sind Kolonnenvolumen und Energieaufwand besonders gering. Reversible Katalysatorgifte, wie Ammoniak, Metall-Ionen usw. lassen sich aus dem Katalysatorkreislauf durch eingebaute Ionenaustauscher-Patronen kontinuierlich entfernen. Auch irreversible Vergiftungen, durch  $H_2S$ -Spuren oder dgl., sind durch fortgesetztes Ausschleusen kleinerer Katalysatoranteile zu beherrschen, die außerhalb der Anlage aufgearbeitet werden.

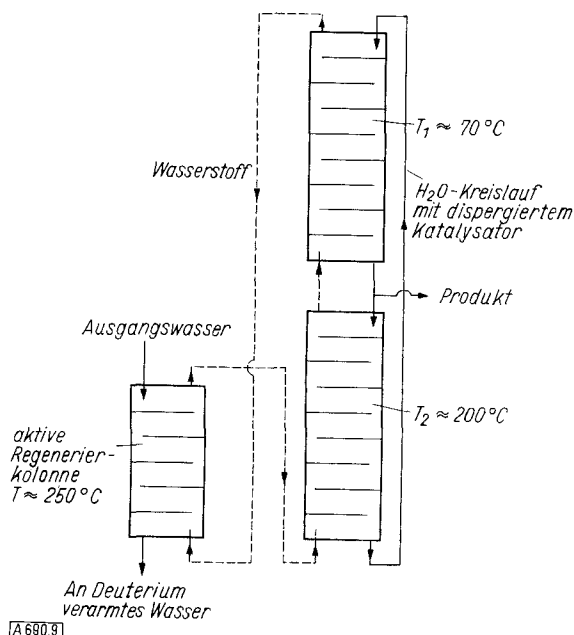


Bild 9

Hochdruck-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Wasser mit umlaufender Katalysator-Dispersion. Bei der Verwendung von Wasserstoff als Ausgangsmaterial fällt die Regenerierkolonne fort. (Wärmeaustauscher nicht eingezeichnet)

Nach Bild 9 läßt sich auch Wasser als Ausgangsmaterial verwenden, das in der bei hoher Temperatur betriebenen Regenerierkolonne den Deuterium-Gehalt eines im Kreislauf geführten Wasserstoffs ergänzt. Als Regenerierkolonne kann eine kurze, mit Gaskatalyse arbeitende Einheit nach Bild 2 verwendet werden, die unter dem gleichen Druck wie die Anreicherungskolonnen steht.

Zur Verminderung des Gesamtvolumens, der Katalysatormenge und der Einstellzeit wird die Anlage aus mehreren hintereinander geschalteten Kolonnen-Paaren aufgebaut, deren Durchsatz mit steigender Deuterium-Konzentration abnimmt. (Bild 10). Jedes Kolonnenpaar reichert dabei

nur um einen Faktor 3 bis 4 an. Eine stärkere Unterteilung ist wegen der ansteigenden Energiekosten im allgemeinen unzweckmäßig.

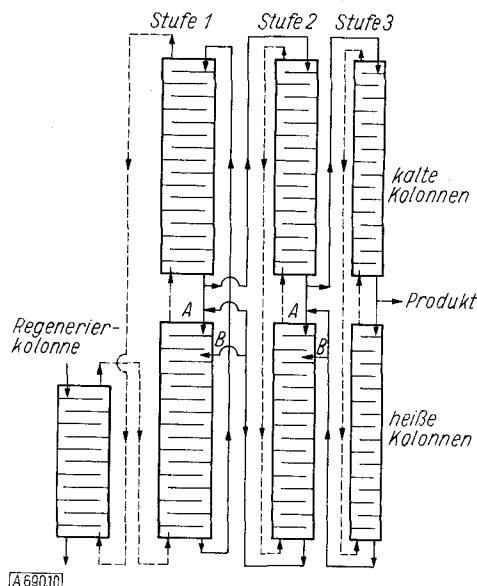


Bild 10

Staffelung beim Hochdruck-Austausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Wasser (vgl. Bild 9). Die Verbindung der Stufen untereinander ist sinngemäß auch über die Gasphase möglich. Das von einer höheren Stufe kommende Material kann statt bei A auch an einer Stelle B in den Kreislauf der vorhergehenden Stufe zurückgeführt werden, wo die sich vermischenden Ströme gleiche Isotopenzusammensetzung besitzen

Das Verfahren wurde noch nicht im technischen Maßstab durchgeführt. Laboratoriumsversuche lassen es jedoch als sehr aussichtsreich erscheinen.

### Wirtschaftlichkeit der Verfahren

Eine  $D_2O$ -Anlage kann heute nur als wirtschaftlich gelten, wenn sie bei einer 10proz. Verzinsung und Amortisation des investierten Kapitals einen Gestehpreis von etwa 500 DM pro kg  $D_2O$  ermöglicht. Bei der Wasserelektrolyse wird diese Grenze nur mit einer relativ kleinen Deuterium-Ausbeute erreicht, während der Einbau von Abstreifsystemen oder Austauschkolonnen die spezifischen Kosten im allgemeinen zu stark erhöht. Die Kapitalinvestierung für die kanadischen Austauschkolonnen betrug 1943 3 Millionen \$, eine Zahl, die heute etwa zu verdoppeln wäre<sup>16)</sup>. Bei 130 \$/kg an Betriebskosten und einer Produktionsrate von 6 t/Jahr ergibt sich ein Preis von 230 \$ pro kg  $D_2O$ , der erheblich über dem geforderten Index liegt. Bei einer Neuplanung wären zwar einige Verbesserungen möglich, doch würde das Verfahren nicht allzuviel an Interesse gewinnen, da die in der Welt noch bereitstehenden Elektrolysekapazitäten für eine Großproduktion ohnehin viel zu gering sind<sup>17)</sup>. In Deutschland gibt es keine nennenswerten Wasserelektrolyse.

Auch die Destillation von Wasser kommt wegen der hohen Energiekosten nur in Ausnahmefällen als wirtschaftliches Verfahren in Betracht<sup>18)</sup>. Selbst der Verbundbetrieb mit einem Kraftwerk ist energetisch noch problematisch, da die durch eine Destillationsanlage verursachte Erhöhung der Kondensatortemperatur zu einem Leistungsverlust des Kraftwerkes führt. Da die Destillationsanlage eine gleich-

<sup>16)</sup> Seit 1943 ist der Preisindex für Apparatebau in den USA um den Faktor 2,23 gestiegen<sup>9)</sup>.

<sup>17)</sup> Die Chlor-Alkali-Elektrolyse kann nicht ausgenutzt werden, da bei ihr die flüssige Phase als Produkt entnommen wird.

<sup>18)</sup> Für die Herstellung von 1 kg  $D_2O$  werden bei der Wasserdistillation etwa 200 t Dampf benötigt.

bleibende Heizleistung erfordert, ist bei einem Kraftwerk mit lastgesteuerter Dampferzeugung im übrigen nur die bei der Grundlast anfallende Dampfmenge für die Deuterium-Anreicherung zu verwenden. Die Wasser-Destillation ist infolgedessen nur wirtschaftlich, wenn der Dampf, wie in Neuseeland, ungewöhnlich billig und gleichmäßig zur Verfügung steht. Auch dieses Verfahren dürfte daher für Deutschland nicht geeignet sein.

Bei der Tieftemperaturtrennung ist für eine Anlage mit einer Jahresproduktion von 36 t D<sub>2</sub>O nach den amerikanischen Berechnungen eine Kapitalinvestierung von 13,4 Millionen \$ erforderlich. Die Betriebskosten werden mit 1,3 Millionen \$ pro Jahr geschätzt<sup>2)</sup>, woraus sich ein Gestehpreis von 73 \$/kg D<sub>2</sub>O ergibt, der erheblich unter der geforderten Grenze liegt. Bei der Übertragung auf deutsche Verhältnisse ist wegen der größeren Strom- und Wasserstoff-Preise mit einer Erhöhung der Betriebskosten um mindestens 50% zu rechnen. Außerdem werden die spezifischen Apparatkosten bei der geplanten, 6mal kleineren Anlage ungünstiger liegen. Dennoch wird das Tieftemperaturverfahren, nach Überwindung der technischen

Schwierigkeiten, auch in Deutschland besonders wirtschaftlich arbeiten.

In den Vereinigten Staaten soll das Schwefelwasserstoff-Verfahren an der Spitze der technisch realisierten Prozesse stehen. Die Anlagen dürften etwa 15 t Dampf pro kg D<sub>2</sub>O verbrauchen, was bei dem in den USA erreichbaren Preis von 0,9 \$ pro Tonne Hochdruckdampf einem Betriebskostenanteil von nur 13,5 \$ pro kg D<sub>2</sub>O entspricht. In Deutschland wäre diese Zahl etwa zu verdoppeln. Die Investierungskosten sind kaum zu schätzen, da nicht bekannt ist, welches Material zur Überwindung der Korrosionsschwierigkeiten verwendet worden ist. Aus diesem Grund kommt das Verfahren für Deutschland zunächst noch nicht in Frage.

Der Hochdruckaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser mit in der flüssigen Phase umlaufendem Katalysator wird einen ähnlichen Energieverbrauch haben wie das Schwefelwasserstoff-Verfahren. Die genauen Anlagekosten sind noch nicht bekannt. Sie dürften jedoch in der gleichen Größenordnung wie beim Tieftemperaturverfahren liegen.

Eingegangen am 29. Oktober 1955 [A 690]

## Neuere Entwicklungen in der Chemie der Naturstoffe

Von Prof. Dr. R. B. WOODWARD, Harvard University, Cambridge, Mass./USA

Nach einem Plenarvortrag anläßlich der GDCh-Hauptversammlung in München am 13. September 1955

Strukturelle Übereinstimmungen von Naturstoffen legen gleiche biogenetische Aufbauprinzipien nahe. Für die Alkaloide gelingt es, drei Reaktionsmerkmale herauszuarbeiten, die, verbunden mit einer Ringspaltung, den Bau vieler Alkaloide so eindeutig zu beschreiben vermögen, daß man u. U. an der Richtigkeit von Alkaloid-Formeln, die dem nicht entsprechen, zweifeln darf. Sind derart für die Alkaloid-Bildung das Zusammentreffen von basischem Stickstoffatom, Aldehyd-Gruppe und einem Kohlenstoffatom von welchem Elektronen zur Herstellung einer Bindung abgezogen werden können wesentlich, so werden als Vorstufen für pilzliche Stoffwechselprodukte (Antibiotica u. a.) Polycarbonyl- bzw. Polypropionsäure-Verbindungen nachgewiesen.

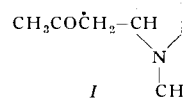
Die Strukturbestimmung eines Naturstoffs — oder seine Synthese — ist an sich für den organischen Chemiker schon spannend, anreizend und ermunternd genug, als daß sie irgendwelche zusätzliche Rechtfertigung erheischen würde. Doch wenn der Bau einer in der Natur vorkommenden Verbindung bekannt und gar ihre Synthese gelungen ist, können wir es dabei bewenden lassen? Gelegentlich werden wir zusätzliches Vergnügen und eine tiefere Einsicht erhalten, wenn wir etwas weiter gehen. Stellen wir zum Beispiel die folgende Frage: Können wir, wenn wir nur die Struktur der einzelnen Vertreter einer großen Gruppe von Naturstoffen kennen, irgend etwas über die Art ihrer Bildung in der Natur ableiten? Genau genommen liegt natürlich die Erforschung der Bildungsweise von Naturstoffen in den Händen der Biochemiker, und zweifellos kann keine Frage solcher Art endgültig beantwortet werden, bevor nicht umfassende biochemische Experimente mit Vitalsystemen erfolgreich abgeschlossen worden sind. Nichtsdestoweniger war es in bestimmten Gebieten der Chemie möglich, zu allgemein gültigen Schlüssen über den Aufbau von organischen Verbindungen in der Natur zu gelangen, ohne sich auf die tatsächlichen Vorgänge im lebenden Organismus stützen zu müssen. In diesen Bereich der Chemie, den man als theoretische Biochemie bezeichnen könnte, sind die nachstehenden Überlegungen einzugliedern.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der theoretischen Biochemie waren vielleicht am ausgeprägtesten in der Familie der Alkaloide, und es wäre wohl ungerecht, erwähnten

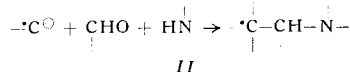
wir in diesem Zusammenhang nicht sogleich die hervorragenden Beiträge von Sir Robert Robinson in Großbritannien und C. Schöpf in Deutschland. Der erste Schritt solcher Überlegungen besteht im Versuch, gemeinsame strukturelle Züge in verschiedenen Molekeln derselben Naturstoffgruppe herauszuschälen.

### Zur Biogenese der Alkaloide

Werfen wir z. B. einen Blick auf das sehr einfach gebaute Alkaloid Hygrin (I). Das tertiäre Stickstoffatom dieser Molekel ist an eine CH-Gruppe gebunden, welche



ihrerseits eine Bindung zu einem Kohlenstoffatom (mit Punkt gekennzeichnet) aufweist, von welchem Elektronen zwecks Herstellung einer Bindung abgezogen werden können (kationoides Kohlenstoffatom). Die Tatsache, daß in fast allen Alkaloiden die gleiche oder eine ähnliche strukturelle Anordnung vorkommt, führt uns zur Annahme, die im Reaktionsschema II formulierte Kondensation stelle eine fundamentale biogenetische Reaktion für Alkaloide dar.



Es ist hervorzuheben, daß drei Komponenten an dieser Kondensation beteiligt sind: Erstens ein basisches