

International Symposium on Isotope Separation

Amsterdam, 23. bis 27. April 1957

Die Niederländische Physikalische Gesellschaft hatte in Zusammenarbeit mit der Internationalen Union für Reine und Angewandte Physik zu der ersten internationalen Tagung über das Gesamtgebiet der Isotopen trennung eingeladen. Vor etwa 200 Fachleuten wurden 62 Vorträge über wissenschaftliche und technische Ergebnisse der Isotopen trennung gehalten. Die Tagung wurde von Prof. Dr. J. A. A. Ketelaar als Präsident und von Prof. Dr. J. Kistemaker als Sekretär geleitet.

Aus den Vorträgen:

P. H. H. ABELSON und J. I. HOOVER, Washington: *Liquid thermal diffusion* (vorgetr. von Ph. H. Abelson).

Zur Anreicherung des leichten Uran-Isotops wurde während des Krieges in den USA auch die Thermodiffusion von flüssigem Uranhexafluorid angewendet.

Die Trennkolonnen bestanden aus 3 konzentrischen Rohren von 14 m Länge, von denen die beiden inneren einen ringförmigen Thermodiffusionsraum von 4,2 cm Ø und 0,25 mm Wandabstand bildeten. Das innere Rohr wurde durch Naßdampf von 67 atm auf 286 °C geheizt, während die Außenwand des Ringspaltes durch Kühlwasser auf 67 °C gehalten wurde. Das flüssige Uranhexafluorid stand unter 80 atm Druck. Aus den Kolonnen, die im stationären Zustand ohne Isotopenentnahme einen Anreicherungsfaktor 1,6 bis 1,7 erreichten, konnten ungefähr 200-300 g UF₆/Tag mit einem Anreicherungsfaktor 1,25 entnommen werden.

Vortr. beschreibt den Aufbau einer 4-stufigen Trennkaskade, bei der von den oben angegebenen Kolonnen in der ersten Stufe 22, in der zweiten Stufe 14, in der dritten 8 und in der vierten 3 parallel geschaltet waren. Die Anlage produzierte nach einer Anlaufzeit von etwa 30 Tagen 0,54 kg UF₆/Tag mit einem Anreicherungsfaktor 1,8. Nach Kriegsende wurden die Thermodiffusionsanlagen wegen ihres hohen Energieverbrauches stillgelegt.

K. COHEN, San José (USA): *The application of isotope separation theory to experiment*.

Im ersten Teil des Vortrags wurde die allgemeine Theorie der Isotopen trennung am Beispiel der Thermodiffusion von flüssigem Uranhexafluorid entwickelt, im zweiten Teil diskutierte Vortr., wie sich eine Änderung des Preises für natürliches Uran auf die Kosten des an ²³⁵U angereicherten Materials auswirken würde. Bei dem jetzigen Uran-Preis von 40\$/kg ergibt sich bei der Uran-Trennung in den US-Diffusionsanlagen ein optimales Verhältnis von Materialaufwand zu Trennaufwand, wenn das von den Trennanlagen zurückgelieferte Abfallmaterial auf einen ²³⁵U-Gehalt von 0,22%, d. h. auf etwa 1/3 der natürlichen Häufigkeit verarbeitet ist. Bei einem angenommenen Uran-Preis von 20\$/kg würde die optimale ²³⁵U-Konzentration des Abfallmaterials auf 0,29% steigen. Unter dieser Voraussetzung sollte sich bei der angenommenen Preissenkung für natürliches Uran der Preis des angereicherten Materials mit 2% ²³⁵U auf 2/3 des z. Z. gültigen Wertes (220\$/kg) erniedrigen; bei dem Produkt mit 90% ²³⁵U würde der Preis entsprechend dem höheren Trennaufwand nur auf 3/4 des jetzigen Wertes (15400\$/kg) sinken.

G. A. GARRETT und J. SHACTER, OakRidge (USA): *Evaluation of isotope separation processes* (vorgetr. von G. A. Garrett).

Vortr. diskutierte die Gesichtspunkte, die bei der Auswahl der für eine technische Anwendung in Frage kommenden Isotopen-trennverfahren zu berücksichtigen sind. Die Überlegungen wurden auf das von Taylor und Spindel entwickelte chemische Austauschverfahren zur Anreicherung von ¹⁵N¹) angewendet. Dabei wies der Vortr. darauf hin, daß die „Gestalt“ einer Trennkaskade, d. h. ihre Breite und Höhe, nur dann an die aus der allgemeinen Theorie der Isotopen trennung bekannte „ideale“ Kaskade anzunähern ist, wenn die wesentlichen Kosten des Verfahrens dem „Gesamtdurchsatz“, d. h. der Summe aller Ströme innerhalb der Kaskade proportional sind, wie z. B. bei irreversiblen Prozessen. Werden dagegen die überwiegenden Kosten, wie bei dem erwähnten ¹⁵N-Verfahren, durch den Chemikalienverbrauch bzw. durch die Phasenumwandlung bestimmt, so erhält man eine optimale Kaskade, die wesentlich länger und schmäler als eine „ideale“ Kaskade sein kann.

P. BAERTSCHI und WERNER KUHN, Basel: *Differences in vapour pressure of isotopic substances due to infrared absorption bands* (vorgetr. von W. Kuhn).

Bei der fraktionierten Destillation von CCl₄ reichern sich die Moleküle mit dem schweren Kohlenstoff-Isotop ¹³C am oberen Ende der Destillationskolonne an; für die Chlor-Isotop ³⁷Cl und

1) Vgl. das Referat des Vortrages von T. I. Taylor.

³⁷Cl wurde zwar die übliche Richtung des Trenneffektes, d. h. die Anreicherung des leichten Isotops am oberen Ende, jedoch ein wesentlich kleinerer Betrag der Isotopenverschiebung gefunden. Aus der gemessenen Isotopenverschiebung ergab sich für die relative Dampfdruckdifferenz $\delta = (p_1 - p_s)/p_1$ des Molekelpaares ¹²CCl₄/¹³CCl₄ ein Wert $\delta = -2,03 \cdot 10^{-3}$. Der Effekt wurde vom Vortr. folgendermaßen gedeutet: Der Dampfdruckunterschied isotoper Moleküle wird gewöhnlich darauf zurückgeführt, daß – bei gleicher *van der Waals*-Energie der beiden Molekelsorten – die schwerere Moleköl eine kleinere Nullpunktenergie der Schwingung im Flüssigkeitsgitter besitzt und damit fester gebunden ist als die leichtere. Diesem Effekt, der immer einen höheren Dampfdruck der leichteren Molekelsorte zur Folge hat, kann sich jedoch bei Molekülen, die Infrarot-Absorption zeigen, ein umgekehrt gerichteter Dampfdruckunterschied überlagern, weil in diesem Fall das *van der Waals*-Anziehungspotential der isotopen Moleküle verschieden ist. Das ist darauf zurückzuführen, daß die zwischenmolekularen Dispersionskräfte bei Molekülen mit Infrarot-Absorption außer einem auf den optischen bzw. ultravioletten Frequenzen beruhenden und damit von der Isotopie praktisch unabhängigen Anteil einen auf den Infrarot-Frequenzen beruhenden und damit von der Molekellmasse abhängigen Anteil enthalten. Dieser Teil der Anziehungskräfte, der proportional zu den Infrarot-Frequenzen ist, führt zu einer stärkeren zwischenmolekularen Bindung und damit zu einem kleineren Dampfdruck der leichteren Molekelsorte. Wegen der verschiedenen starken Temperaturabhängigkeit der beiden gegenläufigen Isotopie-Effekte kann es bei Molekülen mit Infrarot-Absorption zu einem Vorzeichenwechsel der Dampfdruckdifferenz $p_1 - p_s$ kommen.

Ein negativer Wert der Dampfdruckdifferenz $p_1 - p_s$ wurde außer beim CCl₄ für die Kohlenstoff-Isotope in CS₂ und C₆H₆, für die Wasserstoff-Isotope in C₆H₆ sowie für die Bor-Isotope in BF₃ und BCl₃ experimentell nachgewiesen. Die gemessenen Werte der relativen Dampfdruckdifferenz sind dem Betrage nach kleiner als die theoretischen Werte, die sich mit den Infrarot-Frequenzen dieser Moleküle aus dem Unterschied der *van der Waals*-Kräfte berechnen lassen. Das ist verständlich, da bei dieser Berechnung der Unterschied in der Nullpunktenergie nicht berücksichtigt wurde.

T. F. JOHNS, Harwell (England): *Vapour pressures of some isotopic substances*.

Zwischen 60 °K und 80 °K wurde für flüssiges und für festes Kohlenmonoxyd der Dampfdruck von reinem ¹²C¹⁶O mit dem Dampfdruck von CO-Proben verglichen, die bis zu 70% ¹³C¹⁶O bzw. bis zu 20% ¹²C¹⁸O enthielten. Da eine lineare Abhängigkeit des Dampfdruckunterschiedes vom Molenbruch der schweren Beimischung gefunden wurde, konnte das Dampfdruckverhältnis p_1/p_s der reinen Verbindungen ¹²C¹⁶O/¹³C¹⁶O bzw. ¹²C¹⁶O/¹²C¹⁸O extrapoliert werden. Das Ergebnis läßt sich im untersuchten Temperaturbereich durch die Beziehung

$$\ln(p_1/p_s) = A/T^2 - B/T$$

darstellen, wobei die Konstanten A und B im Fall der flüssigen und der festen Phase etwas verschieden sind. Beispielsweise ist der Dampfdruck von flüssigem ¹²C¹⁶O bei 68 °K um etwa 1,1% größer als der von ¹³C¹⁶O, während dieser Unterschied in der festen Phase bei ungefähr der gleichen Temperatur 1,2% beträgt. Besonderswert ist, daß die Dampfdruckdifferenz $p_1 - p_s$ bei dem Molekelpaar ¹²C¹⁶O/¹²C¹⁸O kleiner ist als bei ¹²C¹⁶O/¹³C¹⁶O. Der Effekt wurde vom Vortr. dadurch erklärt, daß die Moleköl ¹²C¹⁸O trotz ihrer größeren Masse und ihres größeren Trägheitsmomentes nicht so stark im Flüssigkeitsgitter bzw. im Festkörper gebunden ist wie die Moleköl ¹³C¹⁶O. Der Unterschied der Bindungsenergien dieser beiden Molekelsorten, der sich auf Grund der Dampfdruckmessungen zu 0,5 cal/Mol abschätzen läßt, wird auf die stärkere Asymmetrie und den damit verbundenen größeren Raumbedarf der ¹²C¹⁸O-Moleköl bei der Rotation und Schwingung zurückgeführt.

D. B. TRAUGER, J. J. KEYES, JR., G. A. KUIPERS und D. M. LANG, Oak Ridge (USA): *Some experiments on the separation of lithium isotopes by molecular distillation* (vorgetr. von D. M. Lang).

Die Trennung der Li-Isotope durch Vakuum-Destillation wurde in mehreren Destillations-Apparaturen in halbtechnischem Maßstab untersucht. Die letzte Ausführungsform besteht aus 8 Destillationsstufen, die in einem gemeinsamen flachen Trog von 0,6 m Breite und 5 m Länge nebeneinander angeordnet sind. In diesem Trog wird das Lithium aus einer ungefähr 2 cm hohen Schicht bei 525 °C bis 630 °C bzw. Dampfdrucken von $10^{-2} - 2 \cdot 10^{-1}$ Torr

molekular verdampft und bei $\approx 400^{\circ}\text{C}$ auf einer, in geringer Höhe über dem Trog angebrachten Deckplatte kondensiert. Der Restgasdruck wird durch eine Diffusionspumpe kleiner als 10^{-4} Torr gehalten. Die Verdampfungsrate beträgt $0,11 \text{ g/h} \cdot \text{cm}^2$ bei 530°C bzw. $0,69 \text{ g/h cm}^2$ bei 630°C ; das entspricht für einen $0,6 \text{ m} \cdot 0,6 \text{ m}$ großen Destillations-, „Boden“ einem Durchsatz von $4,0 \text{ kg/h}$ bzw. 25 kg/h . Dazu ist, je nach dem Durchsatz, eine Heizleistung von $3,5$ bis 20 kW pro Boden erforderlich. Auf der dachförmigen, schwach geneigten Deckplatte fließt das kondensierte Lithium auf Grund der Schwerkraft nach außen, wird dort in schmalen Rinnen gesammelt und in den „Sumpf“ der nächsten Stufe weitergeleitet. Dort vermischt es sich mit dem zu destillierenden Material dieser Stufe und fließt um niedrige Wehre herum, die abwechselnd von beiden Seiten in den „Boden“ hineinragen, in die vorhergehende Stufe zurück. Dadurch kommt ohne äußere Hilfsmittel ein kontinuierlicher Gegenstrom von Destillat und Destilland zustande. In mehreren Versuchen wurde im stationären Zustand ohne Entnahme, d. h. bei totalem Rückfluß, das Mischungsverhältnis ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ längs der Anlage bestimmt. Dabei ergab sich pro Stufe im Mittel ein Anreicherungsfaktor von $1,064$ bei 530°C bzw. von $1,052$ bei 627°C . Der an einer festen Stelle bestimmte Quotient des Mischungsverhältnisses ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ im Destillat und im Destillanden betrug im Mittel $1,045$. Dagegen ergab sich in Einzelversuchen für den idealen, elementaren Trennfaktor der Wert $1,08$, der recht genau mit der Wurzel aus dem Massenverhältnis der Lithium-Isotope übereinstimmt.

I. DOSTROVSKY und A. RAVIV, Rehovot (Israel): The production of the heavy isotopes of oxygen by the distillation of water (vorgetr. von I. Dostrovsky).

Die Erfahrungen beim Betrieb einer mehrstufigen Rektifikationsanlage zur Anreicherung der Sauerstoff-Isotope ${}^{17}\text{O}$ und ${}^{18}\text{O}$ durch Wasserdestillation wurden mitgeteilt. Die Anlage, die sich aus 5 Anreicherungsstufen und einer Abstreif-Stufe zusammensetzt, besitzt eine Gesamtlänge von ungefähr 50 m . Die Kolonnen bestehen aus Kupferrohren von 2 bis $15 \text{ cm} \varnothing$ mit Draht-Füllkörpern (Dixon-Typ); in den ersten Stufen sind mehrere Rohre parallel geschaltet. Der Druck am unteren Ende der Kolonnen beträgt 260 Torr, der Druckabfall in den $9,6 \text{ m}$ langen Kolonnen 130 Torr. Die Ankopplung der einzelnen Stufen geschieht ohne mechanische Pumpen durch Dampf-Kondensation. Die Anlage, die in der jetzigen, 6-stufigen Form den stationären Zustand der Isotopenverteilung noch nicht erreicht hat, produziert z. Z. 1 g Wasser pro Tag mit $65\% {}^{18}\text{O}$ und $1,5\% {}^{17}\text{O}$. Es wird erwartet, daß die ${}^{17}\text{O}$ -Konzentration im stationären Zustand auf $4-5\%$ ansteigt (natürliche Häufigkeit des ${}^{17}\text{O}$ = $0,04\%$).

J. BIGELEISEN, Brookhaven (USA): The significance of the product and sum rules to isotope fractionation processes.

Im Rahmen des Vortrages, der die Berechnung des Verhältnisses der Zustandssummen isotoper Moleküle behandelte, gab Vortr. eine Zusammenstellung der theoretischen Werte der Trennfaktoren für Wasserstoff und Deuterium in den Stoffsystemen $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, NH_3/H_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{HJ}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{HBr}$, $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ und $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$, die für eine Gewinnung von schwerem Wasser nach dem Heiß-Kalt-Verfahren in Frage kommen. Die Trennfaktoren dieser Systeme nehmen bei 25°C in der angegebenen Reihenfolge ab, und zwar von $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2) = 3,85$ auf $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}) = 2,2$; die relative Temperaturabhängigkeit des Trennfaktors ergibt sich für diese Stoffsysteme mit Ausnahme von $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S}$ praktisch als gleich; $\alpha(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{S})$ besitzt eine schwächere Temperaturabhängigkeit. Auch die Stoffsysteme Amin/Wasserstoff und Wasser/Phosphin, bei denen geeignete Katalysatoren für den Deuterium-Austausch gefunden wurden, besitzen günstige Werte des Trennfaktors und sind u. U. für eine Deuterium-Anreicherung in technischem Maßstab geeignet.

T. I. TAYLOR und W. SPINDEL, New York: Preparation of 99,9% Nitrogen-15 by chemical exchange (vorgetr. von T. I. Taylor).

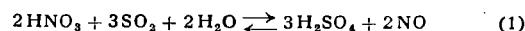
Die Anreicherung des schweren Stickstoff-Isotops ${}^{15}\text{N}$, für die früher meistens der chemische Isotopenaustausch zwischen gasförmigem Ammoniak und Ammonium-Ionen in wäßriger Lösung herangezogen wurde, läßt sich wesentlich wirtschaftlicher durch chemischen Austausch in dem Stoffsysteem Stickoxyd/Salpetersäure realisieren. Das Verfahren besitzt im Hinblick auf eine ${}^{15}\text{N}$ -Gewinnung in technischem Maßstab, für die neuerdings bei der Entwicklung von Homogen-Reaktoren Interesse besteht, zwei wesentliche Vorteile:

1. Der Elementareffekt

$$\alpha - 1 = \frac{[\text{H}^{15}\text{NO}_3] \cdot [{}^{14}\text{NO}]}{[\text{H}^{14}\text{NO}_3] \cdot [{}^{15}\text{NO}]} - 1 = 5,5 \cdot 10^{-2}$$

ist ungefähr doppelt so groß wie bei den mit Ammoniak arbeitenden Trennverfahren.

2. Der notwendige Phasenumkehr-Prozeß, d. h. die Umwandlung der Salpetersäure in Stickoxyd, kann in wirtschaftlicher Weise mit der Schwefelsäure-Erzeugung nach der Reaktionsgl.



gekoppelt werden.

Vortr. beschrieb eine im Laboratoriumsmaßstab errichtete, 2-stufige Trennanlage, die pro Tag $0,6 \text{ g}$ Stickstoff mit einem ${}^{15}\text{N}$ -Gehalt über $99,5\%$ produziert (natürliche Häufigkeit des ${}^{15}\text{N}$ = $0,38\%$). Die Anlage besteht aus zwei hintereinandergeschalteten Füllkörperkolonnen von je $5,2 \text{ m}$ Länge, in denen bei einem Druck von $1,9 \text{ atm}$ und bei 25°C ein Gegenstrom von gasförmigem Stickoxyd und einer wäßrigen 10 mol HNO_3 -Lösung aufrechterhalten wird. Am unteren Ende jeder Stufe wird in einer kürzeren Rektifizierkolonne die Salpetersäure durch Einleiten von Schwefeldioxyd nach Gl. (1) in Stickoxyd überführt, wobei die bei der Bildung der Schwefelsäure freiwerdende Wärme durch Wasserkühlung abgeleitet wird. Die bei dem Phasenumkehrprozeß gleichzeitig entstehenden anderen Stickstoffoxyde NO_2 , N_2O_4 und N_2O_3 bzw. ihre in der flüssigen Phase gelösten Anteile sind wahrscheinlich in Zwischenstadien am Isotopenaustauschprozeß beteiligt und für die hohe Austauschgeschwindigkeit zwischen NO und HNO_3 mit verantwortlich. Das am oberen Ende der ersten Stufe die Anlage verlassende Stickoxyd wird mit Luftsauerstoff und Wasser zu Salpetersäure oxydiert, so daß die als Ausgangsmaterial für das Isotop ${}^{15}\text{N}$ benötigte Salpetersäure restlos zurückgewonnen werden kann.

W. H. DENTON, Harwell (England): The production of deuterium by the distillation of hydrogen.

Für die Gewinnung von schwerem Wasser durch Tieftemperaturdestillation von Wasserstoff wurden die Möglichkeiten diskutiert, als Ausgangsmaterial reinen Wasserstoff, NH_3 -Synthesegas oder Wasser zu benutzen. Für eine von reinem Wasserstoff ausgehende Destillationsanlage wurde ein Energieverbrauch von $2 \cdot 10^6 \text{ kWh/t D}_2\text{O}$ geschätzt. Bei der Verwendung von Synthesegas als Ausgangsmaterial steigt der Energieverbrauch wegen der erforderlichen Tieftemperaturreinigung auf $3,2 \cdot 10^6 \text{ kWh/t D}_2\text{O}$. Die Kosten für die Tieftemperaturreinigung des Wasserstoffs fallen, wenn man Wasser als Ausgangsmaterial benutzt und den Deuterium-Gehalt des im Kreislauf gefahrenen Wasserstoffs in einer auf hoher Temperatur befindlichen Kontakt-Kolonne durch chemischen Isotopenaustausch aus dem Wasser ergänzt. Allerdings muß in diesem Fall wegen der ungünstigen Lage des Deuterium-Gleichgewichtes zwischen Wasserstoff und Wasser der Durchsatz der Destillationsanlage größer sein als bei einer direkt von Wasserstoff ausgehenden Anlage mit gleicher Produktion. Vortr. zeigte nun, daß sich die Energiekosten- und Anlagekosten-Bilanz verbessern läßt, wenn ein chemischer Austauschprozeß zur Voranreicherung des in die Tieftemperaturanlage eingespeisten Wasserstoffs benutzt wird. Für einen speziellen, mit Gaskatalyse arbeitenden Voranreicherungsprozeß mit besonders niedrigem Energieverbrauch²⁾ ergibt sich bei der technischen Durchrechnung, daß die Gesamt-Energiekosten bei einem Voranreicherungsfaktor von ungefähr 3 am kleinsten sind und merklich unter dem Wert liegen sollten, der für eine von Synthesegas ausgehende Destillationsanlage geschätzt wird. Es blieb allerdings offen, wie weit sich in diesem Fall durch die mit Gaskatalyse arbeitenden Spezialkolonnen die Investierungskosten erhöhen.

R. MONTARNAL, J. C. BALACEANU, Rueil-Malmaison (Frankreich) und G. DIRIAN, Paris: Etude de l'échange isotopique entre l'hydrogène et l'eau sur catalyseur en phase liquide (vorgetr. von R. Montarnal).

Es wurde die Untersuchung eines in der flüssigen Phase arbeitenden Katalysators für den Deuterium-Austausch zwischen Wasserstoff und Wasser mitgeteilt. Die Austauschgeschwindigkeit wurde bestimmt, indem der im Wasser aufgeschwemmte bzw. dispergierte Katalysator in einem Schüttelgefäß mit D_2 -Gas zusammengegeben und die zeitliche Abnahme des Deuterium-Gehaltes in der Gasphase durch Messung der Wärmefähigkeit verfolgt wurde. Auf diese Weise konnte die Geschwindigkeit des Deuterium-Austausches für verschiedene Katalysatoren (mit Korngrößen zwischen 2 mm und $< 100 \mu$) im Temperaturbereich von 0°C bis 100°C und im Druckbereich von $1-100 \text{ atm}$ in Abhängigkeit von der Schüttelfrequenz, d. h. von der Phasendurchmischung untersucht werden. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für den Isotopen-

²⁾ Vgl. E. Cerrai, C. Marchetti, R. Renzoni, L. Roseo, M. Silvestri u. S. Villani, Chem. Engng. Progr. Symp. Series 50, No. 11, 271 [1954]; Vortragender diskutierte technologische Verbesserungen dieses Verfahrens, durch die der Energieverbrauch weiter gesenkt werden kann.

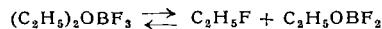
austausch kommt je nach den Versuchsbedingungen und der Katalysator-Aktivität der Übergang an der Phasengrenze, die Diffusion in einer Flüssigkeitsschicht um den Katalysator und die Reaktion am Katalysator in Frage, wobei die angewendete Untersuchungsmethode die einzelnen Einflüsse weitgehend zu trennen gestattet. Als Maß für die Austauschkapazität der entwickelten Katalysatoren wurde für 20 °C und 50 atm eine „Half Conversion Space Velocity“ von $\approx 2 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ angegeben. Die Zusammensetzung des Katalysators wurde nicht mitgeteilt.

R. NAKANE, Tokyo: Concentration of heavy hydrogen by chemical exchange between hydrogen chloride and water.

Der chemische Isotopenaustausch zwischen Salzsäure-Gas und Wasser, bei dem sich das Deuterium in der flüssigen Phase anreichert, wurde im Laboratoriumsmaßstab untersucht. Die Apparatur bestand aus einer 1 m langen, mit Glasperlen gefüllten Anreicherungskolonne von 1,5 cm Ø, in die am oberen Ende gesättigte, wäßrige HCl-Lösung eingespeist wurde, und aus einer am unteren Ende der Anreicherungskolonne angeschlossenen, kurzen Rektifizierkolonne, in der die flüssige Phase durch Kochen mit Thionylchlorid in gasförmige Salzsäure überführt wurde. Im stationären Zustand, der nach etwa 50 min eingestellt war, erreichte die Kolonne trotz der relativ geringen Wirksamkeit der verwendeten Füllkörper einen Anreicherungsfaktor 19,6. – Für eine Deuterium-Anreicherung in technischem Maßstab dürfte das Verfahren in der beschriebenen Form wegen der hohen Chemikalienkosten allerdings kaum in Frage kommen.

K. E. HOLMBERG, Stockholm: Exchange distillation for separation of isotopes, particularly production of ^{10}B .

Die Trennung der Bor-Isotope ^{10}B und ^{11}B gelingt verhältnismäßig einfach durch chemischen Austausch zwischen gasförmigem Bortrifluorid und dem flüssigen Diäthyläther-Komplex des BF_3 . Da dieser Komplex in der flüssigen Phase nahezu vollständig assoziiert und in der Gasphase etwa zu 80 % dissoziert ist, läßt sich die Phasenumwandlung wie bei einer Rektifikation durch Erhitzen der flüssigen Phase bzw. durch Kondensieren der Gasphase bewirken. Die „Austausch-Destillation“ wurde bei 70 °C ausgeführt; bei höheren Temperaturen beginnt eine irreversible Zersetzung des Komplexes nach der Gleichung



In Füllkörperkolonnen von 4–5 m Länge, die bei einem Druck von 50–70 Torr betrieben wurden, konnte die Häufigkeit des leichten Bor-Isotops ^{10}B , das sich in der flüssigen Phase anreichert, um einen Faktor 5 verschoben werden. Der elementare Trennfaktor wurde zu 1,02 bis 1,03 bestimmt.

Vortr. wies darauf hin, daß die Methode der Austausch-Destillation außer beim Bor im Prinzip auch bei der Trennung anderer Isotopengemische angewendet werden kann. Beispielsweise bildet Diäthylamin mit CO_2 einen Komplex, bei dem bei 62 °C die Trennfaktoren 1,009 für $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, 1,007 für $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ und 1,002 für $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ beobachtet wurden.

R. W. McILROY, Harwell (England): A pilot plant for the separation of the Boron isotopes.

Vortr. berichtete über die Trennung der Bor-Isotope durch chemischen Austausch zwischen gasförmigem Bortrifluorid und dem flüssigen Diäthyläther-Komplex des BF_3 (vgl. auch vorstehenden Vortrag von K. E. Holmberg). In einer Glaskolonne von 30 cm Länge und 12 mm Ø, die mit Dixon-Ringen (1,5 mm Ø) aus rostfreiem Stahl beschichtet war, wurde sowohl die Anreicherung von ^{11}B als auch von ^{10}B verwirklicht. Da sich das leichte Bor-Isotop bei diesem Stoffsystem in der flüssigen Phase anreichert, mußte die Phasenumwandlung im ersten Fall am Kolonnenkopf durch Kondensation der Gasphase, und im zweiten Fall am unteren Ende der Kolonne durch Verdampfen der Flüssigkeit bewirkt werden, wobei der Äther- BF_3 -Komplex weitgehend dissoziiert. Der elementare Trennfaktor wurde im ersten Fall zu 1,03 und im zweiten Fall bei 73 °C zu 1,026 bestimmt; die Höhe eines theoretischen Bodens betrug etwa 1 cm.

Auf Grund der mit der Versuchskolonne gewonnenen Daten wurde eine Pilot-Anlage von 5 m Länge und einem größten Durchmesser von 3,8 cm aufgebaut, die pro Jahr ungefähr 280 g ^{10}B in einer Konzentration > 96 % produziert. Eine ähnliche Anlage arbeitet bei der Firma 20th Century Electronics in New Addington, Surrey.

S. RIBNIKAR, Belgrad: Some chemical exchange reactions with Boron.

Die Verteilung der Bor-Isotope ^{10}B und ^{11}B im Gleichgewicht zwischen gasförmigem Bortrifluorid und seinen flüssigen Komplexverbindungen mit Diäthyläther, Dibutyläther, Äthylformiat und

Wasser wurde untersucht. Bei 20 °C wurden folgende Werte der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{[{}^{11}\text{BF}_3] \cdot [{}^{10}\text{BF}_3 \cdot X]}{[{}^{10}\text{BF}_3] \cdot [{}^{11}\text{BF}_3 \cdot X]}$$

gefunden:

X	K
Diäthyläther	$1,028 \pm 0,002$
Dibutyläther ...	$1,027 \pm 0,003$
Äthylformiat	$1,0295 \pm 0,002$
Wasser	$1,025 \pm 0,003$

Vortr. beschrieb den Aufbau und die Betriebsweise einer mit dem Komplex Wasser-Bortrifluorid arbeitenden Anlage zur Anreicherung von ^{10}B .

J. S. DRURY, Oak Ridge (USA): Isotope separation by chemical exchange methods.

Vortr. diskutierte die Voraussetzungen, unter denen das chemische Austauschverfahren für die Anreicherung eines bestimmten Isotops geeignet ist. Dazu gehört eine einfache, wirtschaftliche Möglichkeit zur Phasenumwandlung. Dies wurde im einzelnen an der Anreicherung des Bor-Isotops ^{10}B durch chemischen Austausch in dem System aus gasförmigem Bortrifluorid und dem flüssigen Anisol-Komplex des BF_3 erörtert. Gegenüber dem von anderen Autoren verwendeten Diäthyläther-Komplex des BF_3) besitzt der Anisol-Komplex den Vorteil, daß die Phasenumwandlung bei ungefähr 160 °C möglich ist, wobei der Komplex praktisch vollständig zerfällt (Restanteil des BF_3 im Anisol-Komplex $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ Mol-%). Der elementare Trennfaktor der Bor-Isotope im Stoffsystem $(\text{BF}_3)\text{gasf.}/(\text{Anisol} \cdot \text{BF}_3)\text{flüss.}$ wurde bei 25 °C zu 1,032 ± 0,011 bestimmt, wobei sich das leichte Isotop wie bei den anderen Komplexverbindungen des BF_3) in der flüssigen Phase anreichert. Eine Versuchsanlage, die eine ≈ 20 cm lange Füllkörperkolonne als Anreicherungsteil enthielt, lieferte bei 0 °C und ≈ 150 Torr einen Anreicherungsfaktor 1,40; bei 25 °C und ≈ 800 Torr nahm der Anreicherungsfaktor auf 1,30 ab.

J. MÜHLENFORDT, Leipzig: Anreicherung des Isotops ^{10}B durch fraktionierte Destillation von BF_3 .

Vortr. berichtete über die Anreicherung des leichten Bor-Isotops ^{10}B , die an einem sowjetischen physikalischen Institut unter Mitwirkung von Dr. Zühke und Dr. Sievert durch fraktionierte Destillation von BF_3 ausgeführt wurde. Das leichte Isotop ^{10}B reichert sich dabei in der flüssigen Phase an (vgl. den Vortrag von W. Kuhn); das Dampfdruckverhältnis $p({}^{11}\text{BF}_3)/p({}^{10}\text{BF}_3)$ wurde bei -103 °C zu 1,008 bestimmt. Die bei dieser Temperatur unter einem BF_3 -Dampfdruck von etwa 600 Torr stehende Destillationskolonne war zur Wärmeisolierung von einem Hochvakuum-Mantel umgeben und mit einer thermischen Abschirmung versehen. Die Abschirmung wurde, ebenso wie die Kondensatoren für das Bortrifluorid, mit Äthylen gekühlt, das unter Atmosphärendruck siegte. Als Füllkörper wurden Ringe von 1,2 mm Ø aus 0,2 mm starkem Konstantandraht verwendet, wobei Trennstufenhöhen von ungefähr 2 cm erzielt wurden. Mit einer Kolonne von 12 m Gesamtlänge wurden im Jahr 4,5 kg BF_3 mit einem mittleren ^{10}B -Gehalt von 83 % produziert.

H. KRONBERGER und P. T. NETTLEY, Risley (England): The production of Boron-10 by low temperature distillation.

Es wurde eine Anlage zur Destillation von Bortrifluorid beschrieben, die Kilogramm-Mengen von hochgereichertem ^{10}B für Reaktor-Versuche und kernphysikalische Experimente lieferte. Die Konstruktionsdaten dieser Anlage wurden mit einer kurzen Glaskolonne mit Drahtring-Füllkörpern (1,5 mm Ø) gewonnen, in der im Temperaturbereich von -95 °C bis -115 °C der elementare Trennfaktor und die theoretische Bodenhöhe bestimmt wurden. Es ergab sich ein Dampfdruckverhältnis $p({}^{11}\text{BF}_3)/p({}^{10}\text{BF}_3) = 1,0065 \pm 0,0003$ und eine theoretische Bodenhöhe von 2,5 cm.

Die Produktionsanlage besteht aus zwei Stufen von je 17,4 m Länge und 5,6 bzw. 4,4 cm Ø. Am unteren Ende der Kolonnen herrscht ein BF_3 -Dampfdruck von 1300 Torr in der ersten Stufe und 1480 Torr in der zweiten Stufe. Der Druckabfall in den Kolonnen beträgt etwa 450 bzw. 200 Torr, die elektrisch zugeführte Heizleistung 1150 bzw. 550 Watt. Die Kolonnen sind durch einen Vakuum-Mantel thermisch isoliert; die Kondensatoren für das Bortrifluorid werden unter Zwischenschaltung eines Wärmewiderstandes mit flüssiger Luft gekühlt. Die Anlage besitzt eine Einzelzeit von 23 Tagen und erreicht im stationären Entnahmezustand eine ^{10}B -Konzentration von 50 % in der ersten Stufe und 95 % in der zweiten Stufe.

¹⁾ Vgl. die Vorträge von K. E. Holmberg u. R. W. McIlroy sowie von S. Ribnikar.

A. KLEMM, Mainz: Ionenwanderung in geschmolzenen Salzen. Dauerversuche, Temperatur- und Konzentrationseffekt.

a) Die Firma Degussa, Hanau, betreibt seit über 5 Monaten eine Trennsäule, in der das Isotop ^7Li durch Ionenwanderung in geschmolzenem Lithiumchlorid angereichert wird. Die Anlage produziert LiCl mit 99,974% ^7Li , was einem Anreicherungsfaktor 300 gegenüber dem natürlichen Mischungsverhältnis entspricht. Für 1 g des Produktes ist ein Energieaufwand von 8 kWh erforderlich. In einem weiteren Dauerversuch von W. Herzog am Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz wurde 98,4 proz. ^{35}Cl durch Ionenwanderung in geschmolzenem Thalliumchlorid gewonnen.

b) Der relative Beweglichkeitsunterschied der Chlor-Isotope bei der Ionenwanderung in geschmolzenem Thalliumchlorid nimmt nach Messungen von W. Herzog zwischen 530 °C und 730 °C mit steigender Temperatur ab. Dagegen wurde bei verschiedenen Metallschmelzen ein positiver Temperaturkoeffizient des Beweglichkeitsunterschiedes gefunden. Vortr. diskutierte das unterschiedliche Verhalten der Metallschmelzen und der geschmolzenen Salze anhand eines Modells der Ionenwanderung, das davon ausgeht, daß das interessierende Element in der Schmelze auf einen beweglichen und einen unbeweglichen Zustand verteilt ist.

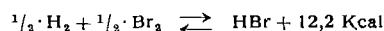
c) Der Beweglichkeitsunterschied der Lithium-Isotope wurde von E. U. Mouse in geschmolzenen LiCl-PbCl₂-Gemischen bei verschiedenen LiCl-Konzentrationen untersucht. Es zeigte sich, daß dieser Unterschied mit steigendem Gehalt der PbCl₂-Beimischung zunächst abnimmt, bei etwa 30 Mol-% LiCl ein Minimum durchläuft und bei noch kleineren LiCl-Konzentrationen wieder verhältnismäßig stark ansteigt. Beispielsweise ist der Beweglichkeitsunterschied der Li-Isotope in einer Schmelze mit 10 Mol-% LiCl und 90 Mol-% PbCl₂ ungefähr 1,7 mal so groß wie in einer reinen LiCl-Schmelze. Der Effekt wurde vom Vortr. dadurch erklärt, daß bei einem Zusatz von PbCl₂ zunächst die Beweglichkeit der Li-Ionen vermindert wird, daß aber bei sehr hohem PbCl₂-Gehalt die Li-Ionen vorwiegend in Fehlstellen des PbCl₂-Gitters eingebaut werden und dann eine besonders hohe Beweglichkeit besitzen. Außerdem sollte auch die bei kleinen Li-Konzentrationen eintretende Entkopplung der atomaren Li-Bewegungen eine Vergrößerung des Isotopieeffektes bewirken.

E. GLUECKAUF und G. P. KITT, Harwell (England): Separation of hydrogen isotopes by gas chromatography (vorgetr. von E. Glueckauf).

Vortr. berichtete über Versuche, in denen die Wasserstoff-Isotope durch Gaschromatographie in einem Schritt nahezu vollständig getrennt wurden. Es wurden jeweils etwa 15 ml des zu trennenden Gemisches in einer mit Palladium-Asbest gefüllten Kolonne adsorbiert und dann durch Wasserstoff wieder vom Palladium verdrängt. Entsprechend der in der Reihenfolge T,D,H zunehmenden Adsorptionsneigung erscheinen dann zuerst die schweren Wasserstoff-Isotope als nahezu reine „Anfangsbänder“. Zum Verdrängen des adsorbierten Gases wurde bei einem Teil der Versuche frischer Wasserstoff verwendet; bei den anderen Versuchen wurde das zu trennende Gasgemisch selbst benutzt, indem die Adsorptionskolonne vom rückwärtigen Ende her aufgeheizt wurde. Vortr. betonte, daß das Verfahren wegen der hohen Adsorptionswärme für eine Deuterium-Anreicherung in technischem Maßstab nicht geeignet ist.

K. CLUSIUS und H. U. HOSTETTLER, Zürich: Separation of Bromine isotopes by thermal diffusion (vorgetr. von K. Clusius).

Die Trennung der beiden Brom-Isotope ^{79}Br und ^{81}Br durch Thermodiffusion von Bromwasserstoff wird ermöglicht, wenn man die unerwünschte Dissoziation des HBr



unterdrückt, die mit steigender Temperatur stark zunimmt und schon bei Draht-Temperaturen von $\approx 1200^\circ\text{K}$ zu einem weitgehenden Zerfall des Bromwasserstoffs führen würde. Da andererseits eine hohe Draht-Temperatur wegen des positiven Temperaturkoeffizienten des Thermodiffusionsfaktors erwünscht ist, wurde dem Bromwasserstoff eine geringe Menge Wasserstoff-Gas zugesetzt, um das Dissoziationsgleichgewicht zugunsten von HBr zu verschieben. Bei einem Zusatz von 3% H₂ war es bereits möglich, bei einer Draht-Temperatur von 1300°K zu arbeiten. Der zum „leichten“ Ende des Trennrohres wandernde Wasserstoff wurde mit einer kleinen Trenneinheit ohne Verlust von HBr herausgenommen, während am „schweren“ Ende eine entsprechende H₂-Menge laufend nachströmte. Mit einer 6-stufigen Anlage von 13 m Gesamtlänge konnte das leichte Isotop ^{79}Br von seiner natürlichen Häufigkeit von 50,5% auf 78,5%, das schwere Isotop ^{81}Br von 49,5% auf 63,8% angereichert werden.

G. DICKEL, München: Quantitative Anreicherung von ^{14}C im Trennrohr zur Altersbestimmung.

Die Altersbestimmung nach der ^{14}C -Methode ist wegen der relativ kurzen Halbwertszeit des radioaktiven Kohlenstoffs (≈ 5000 Jahre) im allgemeinen auf Zeiträume von höchstens 20000 bis 30000 Jahren begrenzt. Die Unsicherheit bei der Datierung älterer Proben kann jedoch dadurch vermindert werden, daß durch eine genau definierbare Anreicherung des radioaktiven Kohlenstoffs in der zu untersuchenden Probe die ^{14}C -Aktivität aus dem Störpegel des natürlichen Untergrundes der Zählapparaturen herausgehoben wird. Eine genau bekannte Anreicherung läßt sich auf verhältnismäßig einfache Weise mit dem Trennrohr erreichen. Dabei ist es jedoch unzweckmäßig, den stationären Zustand abzuwarten, da die Endanreicherung im allgemeinen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit berechnet werden kann und außerdem auch besonders störanfällig ist. Das vom Vortr. angewendete Verfahren beruht darauf, daß der in das Trennrohr hineingehende Isotopentransport im Anfangszustand der Anreicherung zeitlich konstant und bei kleinen Isotopenkonzentrationen, wie sie beim ^{14}C vorliegen, streng proportional zur Konzentration des gesuchten Isotops ist. Es genügt daher, das mit einem größeren Vorratsvolumen verschiedene Trennrohr eine bestimmte Zeit lang, jedoch in hinreichendem Abstand vom stationären Zustand, arbeiten zu lassen und danach vom Vorratsvolumen abzusperren. In dem homogenisierten Trennrohrinhalt liegt dann eine genau angebbare Anreicherung vor. Das Verfahren wurde mit Methan, das sich unmittelbar als Zählgas verwenden läßt, experimentell geprüft.

A. E. DE VRIES, A. HARING und W. SLOTS, Amsterdam: Separation of $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ and $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ by thermal diffusion (vorgetr. von D. Heymann).

Durch Thermodiffusion können bekanntlich nicht nur Gase mit verschiedener Masse, sondern, wie Wall und Holley gezeigt haben, auch chemisch verschiedene Gase mit gleicher Masse getrennt werden. Darüber hinaus wurde von E. W. Becker und Beyrich an dem Molekelpaar $^{16}\text{O}^{13}\text{C}^{16}\text{O}/^{16}\text{O}^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ nachgewiesen, daß sich auch chemisch gleiche Moleküle mit gleicher Masse, aber verschiedener Symmetriezahl und verschiedenem Trägheitsmoment im Trennrohr verschieden verhalten. Um die Frage zu beantworten, ob auch Moleküle, die sich nur im Trägheitsmoment, nicht aber in der Symmetriezahl unterscheiden, Thermodiffusion zeigen, haben die Autoren die Thermodiffusion von $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$ und $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ in einem Gemisch mit weit überwiegenden $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$ -Gehalt untersucht. Sie stellten fest, daß der Thermodiffusionsfaktor für das Molekelpaar $^{14}\text{C}^{16}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ um 15% größer ist als für das Paar $^{12}\text{C}^{18}\text{O}/^{12}\text{C}^{16}\text{O}$. Die Molekel mit dem größeren Trägheitsmoment, $^{14}\text{C}^{16}\text{O}$, reichert sich also am unteren Ende des Trennrohres etwas stärker an als die Molekel $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, die ein kleineres Trägheitsmoment besitzt.

D. HEYMANN und J. KISTEMAKER, Amsterdam: Separation of some isotopes by convection diffusion (vorgetr. von D. Heymann).

Bei der Diffusion eines Gas- bzw. Isotopengemisches in strömenden Dampf tritt eine teilweise Entmischung ein, die nach Korschung und Chicelli u. a. nach dem Gegenstromprinzip vervielfacht werden kann. Vortr. berichtete über Versuche, in denen dieses Verfahren mit Isotopen gemischen realisiert wurde.

Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einem 90 cm langen porösen Porzellanrohr von 2 cm Ø, das in 0,7 cm Abstand von einem mit Wasser gekühlten Mantel aus Pyrex-Glas umgeben ist. Das Porzellanrohr wird unter einem Überdruck von $\approx 1/2$ atm mit einer Flüssigkeit (Wasser bzw. Methanol) gefüllt, die durch die Poren austritt und an der Oberfläche des Rohres verdampft, wobei die Verdampfungswärme durch eine im Innern des Rohres angebrachte Heizspirale zugeführt wird. Das am Kühlmantel herunterfließende Kondensat kann am unteren Ende bei konstantem Druck aus der Kolonne herausgenommen werden. Das zu trennende Isotopengemisch unterliegt, ähnlich wie im Trennrohr, einer Konvektionsströmung, durch die das vom Dampfstrom bevorzugt nach außen mitgeförderte Isotop am unteren Ende der Kolonne angereichert wird.

Für die Neon-Isotope ^{20}Ne und ^{22}Ne wurde mit Wasserdampf bei einer Verdampfungsrate von 427 cm³ Wasser/h ein Anreicherungsfaktor $1,52 \pm 0,02$ erzielt. Bei den Argon-Isotopen ergab sich mit Methanol als Trägerdampf (Verdampfungsrate 645 cm³ Methanol/h) ein Anreicherungsfaktor $1,17 \pm 0,01$. In beiden Fällen reicherte sich das leichte Isotop am oberen Ende der Kolonne an. Dagegen wurde in dem Gemisch H₂/D₂ mit Methanol-Dampf das Deuterium am Kolonnenkopf angereichert.

W. GROTH, E. NANN und K. H. WELGE, Bonn: Anreicherung der Uran-Isotope in einer Gegenstrom-Gaszentrifuge (vorgetr. von W. Groth).

In der Gaszentrifuge ergibt sich nach dem Gegenstromprinzip eine Vervielfachung des elementaren Trenneffektes, wenn durch ein von außen angelegtes Temperaturgefälle zwischen dem oberen und dem unteren Rotordeckel im Innern des Rotors eine Thermo konvektion hervorgerufen wird. Nach der von H. Martin und W. Kuhn sowie von K. Cohen entwickelten Theorie der thermisch gesteuerten Gegenstrom-Zentrifuge sollte der Anreicherungsfaktor, den man zwischen dem oberen und dem unteren Ende des Rotors erhält, bei gegebener Umfangsgeschwindigkeit mit dem Verhältnis von Länge zu Durchmesser des Rotors exponentiell anwachsen.

Dieser Multiplikationseffekt konnte von den Autoren an einer mit Uranhexafluorid betriebenen Ultrazentrifuge mit einem Rotor von 63,5 cm Länge und 13,4 cm Durchmesser experimentell nachgewiesen werden. Versuche, die mit verschiedenen Temperaturdifferenzen zwischen dem oberen und dem unteren Rotordeckel ausgeführt wurden, ergaben ein Maximum des Anreicherungsfaktors bei einer Temperaturdifferenz von etwa 15 °C an den äußeren Temperierelementen; bei einer Umkehrung der Temperaturdifferenz kehrte sich auch die Richtung der Anreicherung um. Bei einer Umfangsgeschwindigkeit von 280 m/sec und der entsprechenden optimalen Konvektionsgeschwindigkeit wurde für die Moleküle $^{235}\text{UF}_6$ und $^{238}\text{UF}_6$ ein Anreicherungsfaktor 1,22₅ erzielt. Das entspricht einer Vervielfachung des Elementareffektes um den Faktor 4,6₅, was recht gut mit dem aus den Abmessungen des Rotors folgenden theoretischen Wert übereinstimmt.

In weiteren Versuchen wurde die Abhängigkeit des Anreicherungsfaktors von der Entnahimestromstärke bestimmt; es ergab sich eine maximale „Werterzeugung“ (bzw. „Trennpotential“) von $6,2 \cdot 10^{-6}$ Mol/min. bei einer Entnahimestromstärke von $2,3 \cdot 10^{-3}$ Mol/min. Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens läßt sich damit anhand des „spezifischen Energieaufwandes“ (= Energieaufwand für 1 Zentrifuge/Werterzeugung) und der „spezifischen Investierung“ (= Investierung für 1 Zentrifuge/Werterzeugung) beurteilen. Diese Größen liegen bei der bisher benutzten Zentrifuge noch merklich über den von E. W. Becker für das Diffusionsverfahren abgeschätzten Werten⁴⁾. Vortr. wies aber darauf hin, daß sich die erforderliche Antriebsleistung der Zentrifuge durch konstruktive Änderungen an den Lagern auf die Hälfte des bisherigen Wertes herabsetzen lasse, und daß bei der im Gang befindlichen Entwicklung von Zentrifugen mit längeren Rotoren (120 cm bzw. 350 cm) eine weitere, erhebliche Verminderung des spezifischen Energiaufwandes und der spezifischen Investierung zu erwarten sei.

K. BEYERLE, Göttingen: A recently constructed gas centrifuge plant.

Bei den Untersuchungen von W. Groth und Mitarbeitern über die Trennung der Uran-Isotope mit der Gaszentrifuge (s. o.) wurde die Ultrazentrifuge UZ III B benutzt, deren Entwicklung während des Krieges begonnen wurde, aber erst 1949 abgeschlossen werden konnte. Vortr. beschrieb nun eine Weiterentwicklung, ZG 3, von der drei Stück im Institut für Instrumentenkunde, Göttingen, gebaut worden sind. Bei dem neuen Modell wurde durch eine verbesserte Konstruktion der Lager erreicht, daß sich die mit 40000 Umdr./min laufende Zentrifuge auch dann betreiben läßt, wenn sie nicht vollständig ausgewuchtet ist. Außerdem wurden die Gasleitungen zum Rotor durch Neugestaltung der Achsen wesentlich erweitert, da sich diese Leitungen bei dem älteren Modell als zu eng herausgestellt hatten.

G. R. GEOGHEGAN und H. KRONBERGER, Risley (England): Some aspects of the design theory for diffusion plant stages (vorgetr. von G. R. Geoghegan).

Bei der Planung einer Diffusionsanlage zur Trennung der Uran-Isotope ist die Wahl der günstigsten Betriebsdrucke wesentlich. Dabei ist einmal der Druck p_a festzulegen, unter dem das zu trennende Gasgemisch den Trennelementen zugeführt wird; zum anderen ist das Druckverhältnis $r = p_b/p_a < 1$ zu bestimmen, das zwischen den beiden, durch eine poröse Wand getrennten Kammern der Trennelemente aufrechterhalten werden muß. Aus verschiedenen Gründen ist es wünschenswert, den Druck p_a möglichst groß und das Kompressionsverhältnis $1/r$ möglichst klein zu wählen. Dabei ist aber zu berücksichtigen, daß der Trennfaktor des Elementes bei vorgegebener Qualität der Membran mit steigenden Drücken p_a und p_b abnimmt, da die maximale Entmischung, ε_0 , nur erreicht wird, wenn die Porengröße der Membran kleiner als die mittlere freie Weglänge des Gases im „Hochdruck“-Raum (a) ist, wenn in diesem Raum eine vollständige Durchmischung in der Richtung senkrecht zur Membran erfolgt, und wenn $p_b \ll p_a$ ist.

⁴⁾ Vgl. E. W. Becker, Chem.-Ing.-Techn. 29, 365 [1957].

Die Abhängigkeit der effektiven Entmischung ε von p_a und r kann für verschiedene Membranen und verschiedene Gase durch die Beziehung

$$\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \frac{1-r}{1 + \frac{p_a}{p^*} (1-r)}$$

beschrieben werden; dabei bedeutet p^* den Wert von p_a , bei dem für $r=0$ die effektive Entmischung auf $\varepsilon_0/2$ abgesunken ist. Die im Hinblick auf den Energieverbrauch der Kaskade optimalen Drücke wurden nun so bestimmt, daß das Verhältnis der für ein Trennelement aufzuwendenden Kompressionsarbeit zur „Werterzeugung“ des Elementes, [d. h. die „spezifische Kompressionsarbeit“⁴⁾] minimal wird. Für $p_a/p^* = 0$ ergibt sich ein optimales Druckverhältnis an der Membran von $p_b/p_a = 0,27$; bei $p_a = p^*$ ist das Verhältnis $p_b/p_a = 0,54$ am günstigsten. Es blieb offen, inwieweit diese Optimalwerte bei Berücksichtigung der anderen Aufwandsgrößen der Kaskade, vor allem der erforderlichen Membranfläche, zu modifizieren sind.

H. BARWICH, Dresden: Die neuere Entwicklung der Hertzschens Gegenstrom-Diffusionsapparate.

Bei der Hertzschens Gegenstrom-Diffusionspumpe wird eine teilweise Entmischung eines Gas- oder Isotopengemisches dadurch bewirkt, daß man das Gemisch in eine Dampfströmung diffundieren läßt, wobei sich eine Konzentrationsverschiebung zwischen dem vom Dampf mitgeführten Anteil des Gases und dem gegen den Dampfstrom durch einen Diffusionsspalt bzw. ein Diaphragma hindurchtretenden Anteil einstellt. Das Diaphragma wirkt dabei lediglich als Strömungswiderstand; beispielweise wurde für die Trennung der Neon-, Argon- und Stickstoff-Isotope bei einem Druck von 1 atm als Diaphragma ein Ni-Drahtnetz mit einer Porenweite von 10 bis 15 μ verwendet.

Vortr. beschrieb eine Weiterentwicklung der Hertzschens Gegenstromdiffusionspumpe, bei der eine Vervielfachung des elementaren Trenneffektes in einer Einheit erreicht wird. Die Anordnung besteht im wesentlichen aus einem inneren Dampfverteilungsrohr, das in 2–3 mm Abstand von einem Diaphragmenrohr und in etwa gleichem Abstand von einem äußeren Kühlmantel umgeben ist. Das 50 cm lange Dampfverteilungsrohr besitzt in gleichmäßigen Abständen 5 ringförmige Spalte, durch die überhitzter Dampf austströmt, der durch das Diaphragma auf den Kühlmantel gelangt und dort kondensiert. Das in den äußeren Ringspalt eingeführte Gas- bzw. Isotopengemisch macht aufgrund der in der Anordnung herrschenden radialen und vertikalen Druckgefälle eine Zirkulationsströmung, die wegen der Unterteilung der Dampfzufuhr in einzelne Cyclen aufgelöst ist und damit den gewünschten Multiplikationseffekt hervorruft. Mit der beschriebenen Anordnung wurde bei den Neon-Isotopen ^{20}Ne und ^{22}Ne ein Trennfaktor 2 erzielt.

E. W. BECKER, Marburg/Lahn: Das Trenndüsenverfahren (Nach Arbeiten gemeinsam mit W. Beyrich, K. Bier, H. Burghoff, O. Hagen, P. Lohse, R. Schütte, P. Turowski und F. Zigan).

In einer expandierenden Überschallströmung stellt sich eine teilweise räumliche Entmischung verschieden schweren Gase ein, die sich durch Anbringen einer Abschäblende zur Trennung eines Gas- oder Isotopengemisches ausnutzen läßt. Die Methode ist vor allem für die Uran-Isotope von Interesse, da ein Ersatz der in den Diffusionsanlagen verwendeten feinporeigenen Wände durch „Trenndüsen“ betriebstechnische Vorteile verspricht.

Unter Verwendung des natürlichen Gemisches der Argon-Isotope ^{36}Ar und ^{40}Ar wurde mit runden Düsen und Abschärlern der Einfluß der Düsenform und der Gasdrucke auf die Strahlausbreitung sowie die Größe und den räumlichen Verlauf der Entmischung bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die wesentlichen Züge des Trenneffektes durch das Zusammenwirken von Druckdiffusion und gewöhnlicher Diffusion zu erklären sind.

In einer weiteren Untersuchung mit schlitzförmigen Düsen und Abschärlern wurden die günstigsten Betriebsbedingungen einer mit Trenndüsen arbeitenden Kaskade durch systematische Bestimmung der spezifischen Aufwandsgrößen des Verfahrens ermittelt. Die zunächst mit Argon durchgeführten Versuchsreihen wurden durch Messungen mit anderen Gasen, hauptsächlich Kohlendioxid und Propen, ergänzt. Für eine spezielle Kombination der Betriebsbedingungen konnte die Übertragbarkeit der mit den leichten Isotopen gewonnenen Resultate auf den Fall des Urans durch Entmischungsversuche mit Uranhexafluorid experimentell nachgewiesen werden. Aus den Ergebnissen lassen sich daher die spezifischen Aufwandsgrößen einer mit Uranhexafluorid arbeitenden Trennkaskade abschätzen. Es stellt sich heraus, daß das Trenndüsenverfahren als wirtschaftliche Methode zur Entmischung der Uran-Isotope in Frage kommt.

M. L. SMITH, Harwell (England): *Operational experience with Hermes, the Harwell active electromagnetic separator.*

Es wurde ein Überblick über den Aufbau und die erste Betriebszeit des elektromagnetischen Isotopentrennens „Hermes“ gegeben, der speziell für die Trennung radioaktiver Substanzen eingerichtet ist. Das Trenngerät, das in einem Strahlenschutz-Raum untergebracht ist und fernbedient wird, war ursprünglich für die Trennung der α -aktiven Actiniden vorgesehen; jedoch wird nach einer entsprechenden Verstärkung des Strahlenschutzes auch β -aktives Material (bis zu 10 Curie) und γ -aktives Material (1–10 Curie) aufgearbeitet werden können. Das Gerät besitzt eine hohe Auflösung, so daß bei einer Massendifferenz von einer Einheit beim Samarium (mittlere Masse ≈ 150) ein Anreicherungsfaktor 260, und bei einer Massendifferenz von drei Einheiten beim Uran (Masse 238) ein Anreicherungsfaktor von ungefähr 1000 erreicht wird. Bei diesen scharf fokussierten Strahlen liegt die Auffänger-Stromstärke in der Größenordnung von 1 mA. Durch die Verwendung von Auffängern mit einem langen Eintrittskanal und einer rückwärtigen Erweiterung ist es dabei gelungen, den auftreffenden Strahl auch praktisch vollständig aufzufangen. Die Ausbeute, d. h. das Verhältnis der am Auffänger gewonnenen Materialmenge zu der in der Ionenquelle eingesetzten Menge, beträgt ungefähr 4%.

A. E. CAMERON, Oak Ridge (USA): *Present status of electromagnetic separation of stable isotopes at the Oak Ridge National Laboratory.*

Vortr. gab einen Überblick über die in der „Stable Isotopes Division“ von Oak Ridge in den letzten Jahren erzielten Ergebnisse bei der elektromagnetischen Trennung einer großen Anzahl von Isotopen. Er beschrieb den Aufbau und den Betrieb eines Separators, der bei einer 180° -Umlenkung einen Bahnradius von 120 cm und eine Höhe des Ionenquellen- bzw. Auffängerspaltes von ≈ 20 cm besitzt. In der Ionenquelle können die zu trennenden Substanzen bei Temperaturen bis zu 2800°C verdampft werden; die Chargen betragen bis zu 500 g. Mit einer Spezial-Ionenquelle wurden bei den leichten Elementen, vor allem bei Wasserstoff und Lithium, Auffängerströme in der Größenordnung von 1 A erreicht.

C. H. CASSIGNOL, Saclay (Frankreich): *Electromagnetic production of high purity isotopes.*

Das Prinzip der Doppel-Monochromatisierung, das bei der Isotopenanalyse bereits mit großem Erfolg angewendet wird, wurde vom Vortr. zur Herstellung wägbarer Mengen getrennter Isotope mit hohem Reinheitsgrad benutzt. Der in Saclay stehende elektromagnetische Trenner wurde zu einem doppelmonochromatisierenden System erweitert, indem zwischen das vorhandene magnetische Sektorfeld (60° , $R = 50$ cm) und den Auffänger ein elektrisches Sektorfeld mit gleichem Winkel und Radius eingefügt wurde, wobei die beiden dispergierenden Systeme durch einen Zwischenbild-Spalt getrennt sind. Bei dieser Methode kann zwar immer nur ein Isotop aufgefangen werden; jedoch erreicht man im allgemeinen bereits in einem Trennschritt Reinheitsgrade, die sonst nur bei mehrstufiger Trennung zu erzielen sind. Der Einfluß der Doppel-Monochromatisierung wurde unter möglichst gleichen Bedingungen in zwei Testversuchen nachgewiesen, bei denen sich für das Isotop ^{235}U mit der einfachen Anordnung ein Anreicherungsfaktor 19, bei Hinzunahme des elektrischen Sektorfeldes dagegen ein Anreicherungsfaktor 550 ergab.

R. S. LIVINGSTON, Oak Ridge (USA): *Electromagnetic separation of the isotopes of the heavy elements.*

Aus den 1943–1947 zur ^{235}U -Gewinnung benutzten elektromagnetischen Massentrennern (Calutrons) wurden Trenngeräte mit höherer Auflösung zur Produktion der Isotope der schweren Elemente entwickelt. Die Geräte, die mit 180° -Umlenkung arbeiten und, entsprechend dem Bahnradius von 60 cm, im Bereich der schweren Elemente eine Massendiffusions von 2,5 mm pro Masseneinheit besitzen, liefern beispielsweise für Plutonium-Isotope mit einer Massendifferenz von 1 Einheit einen Anreicherungsfaktor 40 bei einer Ausbeute von 10–15%. Durch die verhältnismäßig hohe Ausbeute wird eine mehrstufige Trennung zur Produktion von sehr sauberen Isotopen für kernphysikalische Messungen ermöglicht. Die Trenngeräte und die Aufbereitungslagen sind strahlensicher untergebracht, so daß auch hochaktive Materialien wie Plutonium verarbeitet werden können. [VB 954]

GDCh-Ortsverband Münster

am 24. Juni 1957

R. SUHRMANN, Hannover: *Über die Aktivierung chemisorbierter Moleküle am Katalysator.*

Als Kriterium der Chemisorption galt bisher die Größe der Adsorptionswärme, die bei physikalischer Adsorption nur wenige kcal beträgt, bei Chemisorption jedoch in der Größenordnung chemischer Reaktionswärmen liegt. In neuerer Zeit wurden als weitere Kriterien bekannt: 1. die Verschiebung der Elektronenhülle der adsorbierten Molekülen in Richtung des Adsorbens oder entgegengesetzt und 2. eine Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle der Moleküle und den Leitungselektronen des Katalysators, die an der Widerstandsänderung dünner Filme bei Chemisorption erkannt und messend verfolgt wird.

An der Chemisorption von O- und N-Atomen, N_2O - und CO-Molekülen an Nickel-Filmen wurde der Elektronenübergang vom Adsorbens zur Molekel beim Überwiegen polarer Bindung besprochen. Eine Elektronenverschiebung von der Molekel zum Adsorbens wird bei der Adsorption von H_2O - und CO_2 -Molekülen an Nickel-Filmen beobachtet. Die Zahl der aktiven Zentren ist im letzteren Fall klein und der Übergang von der physikalischen Adsorption zur Chemisorption kann quantitativ verfolgt werden. Bei der Chemisorption von N_2 und Xe an Nickel, sowie von Benzol an Nickel-, Eisen-, Platin-, Gold- und Kupfer-Filmen liegt kovalente Bindung vor, die bei den d-Lückenmetallen zur Abspaltung von Wasserstoff führt. Die Abhängigkeit der Art und Stärke der Chemisorption vom Adsorbens wird an der Adsorption von CO an Nickel-Filmen einerseits und Wismut-Filmen anderseits gezeigt. An ersteren geht die Elektronenverschiebung vom Katalysator zur Molekel, an letzteren in entgegengesetzter Richtung; die Stärke der Chemisorption ist in diesem Falle von der Elektronenkonzentration des Adsorbens abhängig; sie kann durch deren Vergrößerung umgekehrt werden. Chemisorbierter Wasserstoff kann als H_2^+ , H^+ oder $\text{H}^+ + \Theta$ vorliegen, je nach der Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche. Bei langsamer Einwirkung auf einen Nickel-Film bei kleinen Drucken (10^{-4} Torr) wird zuerst H^+ (Widerstandsnahme) und anschließend H_2^+ (Widerstandsabnahme) gebildet, wie sich aus der relativen Widerstandsänderung, der Zahl der Nickel-Atome des Films und der Menge des adsorbierten Wasserstoffs berechnen läßt. Der Begriff der Chemisorption ist also wesentlich vielseitiger als bisher angenommen wurde; die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche des Katalysators spielen eine ausschlaggebende Rolle. [VB 947]

Heidelberger Chemische Gesellschaft

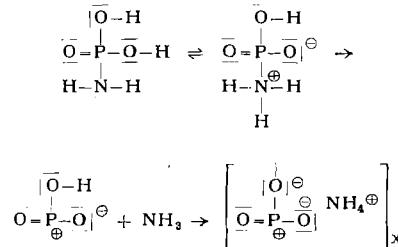
am 4. Juni 1957

MARGOT BECKE-GOEHRING, Heidelberg: *Über Phosphor-Stickstoff-Verbindungen.*

Das Prinzip von der Ersetzbarkeit der OH-Gruppen von Sauerstoffsäuren durch NH_2 und des O von Nichtmetalloxyden durch NH hat sich in der Schwefel-Chemie von großem heuristischen Wert erwiesen. Es wurde daher seine Gültigkeit für die Phosphor-Chemie untersucht.

Neue Herstellungsverfahren für die besonders durch Arbeiten von *Klement* bekannten Amide der Orthophosphorsäure wurden gefunden. Umsetzung von OPCl_3 mit flüssigem NH_3 ergab $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$; katalytische Hydrierung von Amidophosphorsäurephenylestern lieferte $\text{OP}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ bzw. $\text{OP}(\text{NH}_2)$ (OH)₂ neben Cyclohexan.

Erhitzen der Amidophosphorsäuren führt zu Ammonium-polyphosphat bzw. -polyphosphimat:



Erhitzen von $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ führt unter NH_3 -Abspaltung letztlich zu $(\text{OP})_x$. Definierte Produkte erhält man, wenn man NH_3 mit HCl abspaltet. Je nach den Bedingungen entsteht I, II oder III.

