

molekularen Substanzen können durch Wasser ausgelaugt und dadurch die mechanischen Eigenschaften der Filme wie Härte und Elastizität oft erheblich verändert werden. Die Menge an auslaugbaren Filmstoffen ist daher eine aufschlußreiche Kenngröße für die Beurteilung der Wetterbeständigkeit von Anstrichen.

Adsorptions- und Desorptionserscheinungen an Pigmentoberflächen

T. Doorgeest, Rijswijk (Niederlande)

Es wurden u. a. Wasserdampfadsorptionsisothermen organischer und anorganischer Pigmente bestimmt.

Die Adsorptionsisothermen der Wasserdampfadsorption entsprachen bei Hansagelb und Toluidinrot dem Typ III der Standardadsorptionsisothermen nach Brunauer und zeigten damit keine Affinität für Wasserdampf, während die übrigen untersuchten anorganischen Pigmente dem Typ II nach Brunauer entsprachen, wobei mehrmolekulare Adsorptionsschichten aufgebaut werden können.

Bei zwei Rutilpigmenten stimmten die aus dem Wasserdampfadsorptionsisothermen berechneten Werte für die spezifische Oberfläche mit den aus der Stickstoff-Adsorption berechneten Werten überein. Die Adsorptionsisothermen, welche aus den Adsorptionsversuchen mit Stearyl-Derivaten erhalten wurden, entsprachen Langmuir-Isothermen.

Als Folgerungen für die Praxis ergaben sich, daß Pigmente möglichst trocken verwendet werden sollen.

Herstellung von Titandioxydpigmenten einheitlicher Teilchengröße

H. Rechmann, Opladen

Die Korngrößenverteilung der handelsüblichen Titandioxydpigmente liegt je nach dem Pigmenttyp zwischen etwa 0,15 und 1,3 μ . Es war bis jetzt nicht möglich, direkt durch Fäll-

ung Titandioxydpigmente einheitlicher Teilchengröße (optisch optimal) darzustellen. Zur Zerlegung handelsüblicher Titandioxyde in wäßriger Pigmentdispersion (mit Dispergierhilfsmittel) diente eine Laboratoriumszentrifuge. Ferner wurde die Schleuderzeit möglichst genau eingehalten. Da bei einem einmaligen Schleudern zwar die Teilchen oberhalb einer gewünschten Korngröße abgeschieden werden können, nicht aber alle Teilchen des erwünschten und diejenigen Teilchen des darunterliegenden Größenbereichs, müssen die Zentrifugerversuche bis zu 5-mal wiederholt werden. Es wurden Fraktionen erhalten, die für optische Untersuchungen befriedigende Ausgangsstoffe sind.

Eigenschaften von Titandioxydpigmenten einheitlicher Teilchengröße

H. Rechmann und F. Vial, Opladen

Elektronenoptisch wurde bewiesen, daß die entspr. dem vorhergehenden Vortrage aus handelsüblichem Titandioxyd hergestellten Fraktionen gleichmäßige Teilchengröße besitzen. Zwei Rutilpigmente und je vier Korngrößen-Fraktionen wurden mit einem Leinölkalydharz in einem Pigment-Bindemittelverhältnis von 0,8:1 angerieben und die gewonnenen Lackfarben auf Versuchstafeln aufgestrichen und bewittert. Glanz und Kreidung der Anstriche wurden monatlich beobachtet. Bei beiden Pigmenten zeigte die größte Fraktion den stärksten Glanzabfall nach kurzer Bewitterungszeit. Die feinste Fraktion mit Teilchen $\cdot 0,25 \mu$ zeigte einen besonders guten Glanzverlauf.

Die „Streukoeffizienten“, in Abhängigkeit vom Äquivalentdurchmesser der Teilchen bei einer Pigmentvolumenkonzentration von 8 % gemessen, erreichte bei einem Äquivalentdurchmesser von 0,3 μ den höchsten Wert. In einem Alkydharzsystem erforderte die Fraktion von 0,30–0,35 μ zur Erzielung eines bestimmten Reflexionsgrads bei unendlicher Schichtdicke die geringste Menge, während sowohl von größeren Fraktionen wie auch von feineren Fraktionen eine größere Pigmentmenge erforderlich ist. [VB 606]

Physikalische Chemie der Isotopentrennung

Die Société de Chimie Physique veranstaltete vom 4. 8. Juni 1962 in Paris eine Tagung zu diesem Thema. Einige Vorträge seien hier referiert.

Dampfdruckunterschiede und Thermodiffusion zur Isotopentrennung

K. Clusius et al., Zürich

Die abnorm großen Dampfdruckunterschiede zwischen $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{17}\text{O}$, $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$, die sich zu einer sehr wirksamen Isotopentrennung heranziehen lassen, sind durch den Radikalcharakter des NO und die dadurch bedingte Neigung zur Dimerisierung in der flüssigen Phase verursacht. Der große Isotopeneffekt für das Dampfdruckgleichgewicht kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß die Assoziate der Stickoxyde mit schweren Isotopen im Kondensat merklich fester gebunden sind als die der leichten Verbindungen. Auf diese Weise addiert sich zu dem gewöhnlichen Isotopeneffekt des Dampfdruckes, der bei tiefsiedenden zweiatomigen Gasen in der Größenordnung von 0,5 bis 1 % liegt, im flüssigen Stickoxyd ein weiterer Isotopeneffekt durch die Assoziationsvorgänge, so daß Unterschiede von 2,8 bis 4,5 % in den Dampfdrücken von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ gegen $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ bzw. $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ auftreten. In verdünnten Lösungen in einem indifferenten Lösungsmittel liegt dagegen das NO weitgehend als Monomeres vor. Entsprechend ist der Trennparameter für ^{14}NO und ^{15}NO zwischen Dampf und in flüssigem Me-

than gelöstem Kondensat (3 % NO) nur etwa 0,014 im Vergleich zu 0,031 in unverdünntem Stickoxyd.

Der Dampfdruck zwischen Schmelz- und Siedepunkt von $^{12}\text{CH}_4$ ist im Mittel 0,5 % größer als der von $^{13}\text{CH}_4$. Dieser Umstand gestattet eine großtechnische Anreicherung von ^{13}C als Nebenprodukt durch Tieftemperaturdestillation von Methan, wenn das Gas für Transportzwecke über das Meer ohnehin verflüssigt wird, wie dies z. B. beim Sahara-Methan der Fall ist. Das Dampfdruckverhältnis $^{12}\text{CH}_4$: $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ ist unterhalb 95 °K größer als 1, oberhalb davon kleiner als 1. Zwischen Schmelz- und Siedepunkt unterscheiden sich die Dampfdrucke der Distickstoffoxyde um 0,2 %, die der Schwefeldioxyde um 0,09 bis 0,16 %, die der beiden Argon-Isotope um 0,63 bis 0,66 %.

Das Trennrohr hat sich zur Anreicherung und fast reinen Isolierung einer Anzahl Isotope (^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{20}Ne , ^{22}Ne , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{36}Ar , ^{84}Kr , ^{86}Kr und ^{136}Xe) bewährt. Für ^{38}Ar konnte der Trennfaktor bis auf 10^7 gesteigert werden, wodurch es in einer Reinheit von 99,98 % gewonnen werden konnte.

Durch Einstellung der günstigsten Trenntemperaturen, die theoretisch erfaßt werden können, läßt sich der Aufwand bei der Thermodiffusionstrennung noch beträchtlich vermindern. Die aus der Theorie über die Trennung polynärer Mischungen, die aus einer Anzahl Isotope eines Elementes bestehen (z. B. die sechs verschiedenen natürlichen Isotope der Sauerstoff-Molekeln, sechs Krypton-Isotope u. a.), berechnete Konzentrationsverteilung der einzelnen Komponenten steht in Übereinstimmung mit den Experimenten.

Durch Zugabe von Hilfsgasen kann in Mehrkomponentensystemen eine reine Trennung aller Komponenten erzielt werden. So lassen sich durch Zusatz von normalem und deuteriertem Chlorwasserstoff (Molgewicht 36–39) die Argon-Isotope 36, 38 und 40, durch Zugabe von verschiedenen hochdeuterierten Methanen die Neon-Isotope 20, 21 und 22 sowie durch Zugabe von H^{79}Br die Krypton-Isotope 78 und 80 isolieren bzw. hoch anreichern. Die Thermodiffusion wird durch die Trägheitsmomente der Molekeln stark beeinflusst: Die Thermodiffusionskonstante in $^{20}\text{Ne}/^{12}\text{CH}_3\text{D}$ ist um etwa 8 % größer als die in $^{20}\text{Ne}/^{13}\text{CH}_4$, obwohl beide Methane massengleich sind.

Das Trenndüsenverfahren [1]

E. W. Becker, K. Bier, W. Bier und R. Schütte, Karlsruhe

In frei expandierenden Überschallstrahlen tritt infolge der Druckdiffusion eine partielle Entmischung der verschiedenen schweren Komponenten des Gases auf. Der Effekt kann durch eine Abschälblende, die den Strahl in einen Kernteil mit der angereicherten schweren Komponente und einen Mantelteil mit der angereicherten leichten Komponente zerlegt, zur Isotopentrennung ausgenutzt werden. Der Effekt ist besonders für die Entmischung der Uran-Isotope von Interesse.

An einem Helium-Argon-Gemisch wurde gezeigt, daß sich die Trennwirkung des Verfahrens merklich steigern läßt, wenn dem zu trennenden Isotopengemisch ein leichteres Gas beigemischt wird. Der Elementareffekt der Trennung der Argon-Isotope unter sonst gleichen Bedingungen ist in einem Gemisch mit 89 % Helium etwa 1,7mal größer als in reinem Argon. Die für die wirtschaftliche Beurteilung interessierenden minimalen Aufwandsgrößen sind für die Trennung der Argon-Isotope in einem Helium-Argon-Gemisch günstiger als für die in reinem Argon. So ergaben sich in Argon-Helium-Mischungen bei gleicher spezifischer Kompressionsarbeit etwa 4mal kleinere Werte des spezifischen Ansaugvolumens und der spezifischen Schlitzlänge als in reinem Argon. Vorläufige Ergebnisse mit UF_6 -Helium-Gemischen lassen erwarten, daß auch im Fall der Uran-Isotope eine Verbesserung der Wirtschaftlichkeit durch leichte Zusatzgase erreicht werden kann.

Isotopen-Trennung durch Ionenaustausch und gaschromatographische Methoden

E. Glueckauf, U.K.A.E.A. (England)

Um mit möglichst geringen Kolonnenlängen bei chromatographischen Isotopentrennungen auszukommen, ist eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der adsorbierenden festen und der bewegten flüssigen oder gasförmigen Phase und ein genügend großer Gleichgewichtstrennfaktor zu fordern. Zur Abschätzung der optimalen Betriebsbedingungen muß der Zusammenhang zwischen theoretischer Bodenhöhe und den allgemeinen Betriebsparametern (Konzentration und Durchflußgeschwindigkeit der bewegten Phase, Partikelgröße des Adsorbens, Temperatur) bekannt sein. — Die Optimalbedingungen hängen dabei davon ab, ob eine große Menge eines Isotops in mäßiger Reinheit oder eine geringe Menge in hoher Reinheit gefordert wird. Entsprechend wendet man entweder die Verdrängungschromatographie an, bei der hohe Bandkonzentrationen mit scharfen Bandgrenzen erhalten werden, oder die Elutionschromatographie, in der sich die Bänder verbreitern und folglich die Konzentrationen abnehmen.

Für die analytische Trennung der Wasserstoff-Isotope (H_2 , HD, D_2 etc.) durch Gaschromatographie haben sich Aluminiumoxyd, Aktivkohle und Silikagel als Adsorbentien bewährt, bei denen die Trennfaktoren (bei 75 °K) in der Größe von 1,2 bis 2,5 liegen. Da sich an Palladium laufend die

Gleichgewichte zwischen den Wasserstoff-Isotopen (z. B. $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2\text{HD}$) einstellen, ist dieses als Adsorbens zu bevorzugen, wenn eine möglichst hohe Ausbeute der reinen Isotope D_2 und T_2 erzielt werden soll.

Trennungen von Isotopen-Ionen durch Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Ionenaustauscher sind wegen der sehr geringen Trennfaktoren nicht aussichtsreich. Ionenaustauscher lassen sich jedoch mit Erfolg anwenden, wenn die Isotopen-Ionen in der flüssigen Phase Reaktionen mit unterschiedlicher Gleichgewichtslage eingehen (z. B. $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{OH}$; $\text{BO}_2^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HBO}_2$). Der Ionenaustauscher verschiebt dieses Gleichgewicht nicht, erlaubt aber eine bequeme Vervielfachung des Trenneffektes.

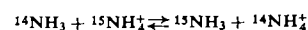
Isotopen-Anreicherung mit Hilfe von Ionenaustauschern

H. Kakahana, Tokio, M. M. Ciric und J. D. Pupezin, Belgrad sowie F. H. Spedding, Iowa City (USA)

Durch Kationenaustauscher wird aus wäßriger Lösung von Lithiumchlorid oder -hydroxyd ^6Li etwas bevorzugt vor ^7Li aufgenommen. Die Trennfaktoren liegen bei stark sauren Austauschern (Sulfonsäuren) zwischen 1,000 und 1,008, bei schwach sauren (Zirkonphosphate) zwischen 1,013 und 1,016. Bei beiden Austauschertypen sind die Trennfaktoren für die Stickstoff-Isotope ^{14}N und ^{15}N (als NH_4^+ -Ionen) etwa 1,000 bis 1,005, in alkalischer Lösung, in der sich das Ammoniak-Dissoziationsgleichgewicht einstellt, 1,027 bis 1,030. Durch Alkohol- oder Aceton-Zugabe zur wäßrigen Lösung steigen die Trennfaktoren der Li- und N-Isotope. Ebenfalls wird durch Erhöhung des Vernetzungsgrades der Ionenaustauscher ein Anstieg der Trennfaktoren beobachtet. Für die Uranisotope sind die Trennfaktoren nicht mit Sicherheit von 1 verschieden.

Die Variation des Trennfaktors der Li-Isotope an Amberlite IR-120 in Abhängigkeit von der Konzentration für verschiedene Li-Salze (Nitrat, Chlorid, Sulfat, Acetat, Hydroxyd) und seine Beeinflussung durch organische Lösungsmittel (Äthylalkohol, Glykol, Dioxan) führt zu dem Schluß, daß die Größe des Trennfaktors vom Ausmaß der Bildung von Ionenpaaren oder Assoziaten der Li-Ionen in der wäßrigen Lösung abhängt.

Durch Ausnutzung des hohen Trenneffektes des Gleichgewichtes



gelingt die Abtrennung von ^{15}N aus einer alkalischen Ammonium-Lösung mit einem Kationenaustauscher in einer Isotopenreinheit bis zu 99,7 %.

Katalyse des Isotopenaustausches zwischen Wasserstoff und flüssigem Wasser

U. Schindewolf, Karlsruhe

Wäßrige Lösungen von Ru(II)-chlorid, Co(II)-cyanid und NaOH katalysieren den Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Wasser. Beim Ru-chlorid und beim Na-hydroxyd ist die Austauschgeschwindigkeit proportional dem Wasserstoff-Druck und der Ru- bzw. OH^- -Konzentration, während beim Co-cyanid die Austauschgeschwindigkeit nur geringfügig mit dem Wasserstoff-Druck, aber quadratisch mit der Co-Konzentration steigt. Daraus folgt, daß der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt beim durch Ru und OH^- katalysierten Austausch die Aktivierung des Wasserstoffs ist, die zu einem Zwischenzustand mit heterolytisch gespaltenem Wasserstoff führt. Bei beiden ist die Aktivierungsenergie des Austausches 24 kcal/Mol. Am Co-cyanid wird der Wasserstoff homolytisch gespalten, der langsamste Reaktionsschritt ist hier die Rückbildung von Wasserstoff nach dem Austausch. Dabei ist die Aktivierungsenergie 7 kcal/Mol.

[1] Vgl. Angew. Chem. 73, 221 (1961); 69, 492, 568 (1957).