

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.

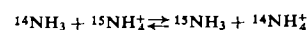
Isotopen-Anreicherung mit Hilfe von Ionenaustauschern

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).

Der durch Co-cyanid und Ru-chlorid aktivierte Wasserstoff vermag zugegebene Substrate zu reduzieren und zu hydrieren, während durch OH⁻-Ionen neben dem Isotopenaustausch und der p-H₂-Umwandlung keine anderen Wasserstoff-Reaktionen beobachtet werden konnten.

Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und Ammoniak in Gegenwart von Kaliumamid

G. Dirian et al., Saclay (Frankreich)

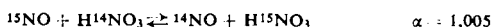
Der Wert des Trennfaktors $\alpha = \frac{(D/H)_{NH_3}}{(D/H)_{H_2}}$ für die Verteilung von D und H zwischen Ammoniak und Wasserstoff im Gleichgewicht läßt sich durch $\log \alpha = \frac{233 \pm 1}{T} - 0,2283$ im Temperaturbereich von -75 bis -25 °C ausdrücken.

Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches zwischen Wasserstoff und Ammoniak mit Kaliumamid als Katalysator wurde zwischen -40 und +70 °C bei Wasserstoff-Drucken von 0,2 bis 100 atm unter Verwendung einer Katalysatorkonzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ bis 1,4 m untersucht. Je nach den Versuchsbedingungen ist dabei die Diffusion des Wasserstoffs durch die Phasengrenzfläche oder die Flüssigkeit oder die Aktivierung des Wasserstoffs durch den gelösten Katalysator geschwindigkeitsbestimmend. Die Geschwindigkeit der eigentlichen Austauschreaktion ist proportional dem Wasserstoff-Druck und im Bereich von 0,02 bis 1 n proportional der Kaliumamid-Konzentration. Die Aktivierungsenergie wird dabei mit 8 ± 1 kcal/Mol angegeben. Da die Konzentration des Amid-Ions wegen der sehr geringen Dissoziation des Kaliumamids in Ammoniak nur mit der Wurzel aus der Kaliumamid-Konzentration anwächst, kann die Aktivierung des Wasserstoffs nicht allein durch eine Reaktion mit dem Amid-Ion erklärt werden; es ist anzunehmen, daß das K⁺-Ion und das NH₂⁻-Ion gleichzeitig in einem Dreierstoß den Wasserstoff bei der Bildung des austauschfähigen Zwischenzustandes angreifen. In sehr verdünnten Kaliumamid-Lösungen, in denen die Wahrscheinlichkeit eines Dreierstoßes von K⁺, NH₂⁻ und H₂ äußerst gering ist, steigt die Austauschgeschwindigkeit mit der Wurzel aus der Kaliumamid-Konzentration oder proportional zur Konzentration der Amid-Ionen an.

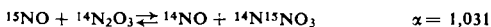
Chemische Austauschreaktionen zur Anreicherung von Stickstoff- und Sauerstoff-Isotopen

T. I. Taylor, New York (USA)

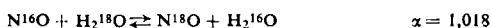
Die Anreicherung von ¹⁵N bis zu 99,7 % gelingt durch Ausnutzung der Austauschreaktionen



und



in Gegenstromkolonnen, wobei sich ¹⁵N in der flüssigen Phase anreichert. Wegen des schnellen Austausches zwischen NO und N₂O₃ ist das zweite System besonders zur ¹⁵N-Anreicherung geeignet. Im ersten System findet gleichzeitig ein Austausch zwischen den Sauerstoff-Isotopen statt

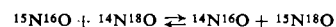


der zur Anreicherung von ¹⁸O in der Gasphase führt. Wegen der langsamen Einstellung dieses Gleichgewichtes ist hierbei der Bodenwirkungsgrad geringer als bei der ¹⁵N-Anreicherung. Für die Anreicherung von ¹⁸O scheint der Gegenstromaustausch von CO₂ mit H₂O ($\alpha = 1,038$) besonders aussichtsreich, wenn er durch einen Katalysator beschleunigt werden kann. Der Gegenstromaustausch gelingt nur über eine Phasenumkehr, die mit meist kostspieligen chemischen Reaktionen erzwungen werden muß.

Katalyse des Isotopenaustausches in NO

W. Spindel et al., New Jersey (USA)

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung des Isotopenaustausches



ist von Bedeutung für die Anreicherung von schweren Sauerstoff- und Stickstoff-Isotopen durch Destillation von flüssigem NO. In hochgereinigtem NO findet der Austausch weder bei -200 °C noch bei Zimmertemperatur statt, er wird jedoch durch NO₂ katalysiert. Dabei ist die Austauschgeschwindigkeit proportional der NO- und der NO₂-Konzentration. Es wird angenommen, daß der Austausch über N₂O₃, das als Zwischenprodukt aus NO und NO₂ gebildet wird, abläuft:



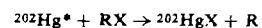
N₂, N₂O und H₂O haben keine katalytische Wirksamkeit. Bei Zusatz von O₂ wird nach Durchlaufen einer Induktionsperiode, in der NO zu NO₂ oxydiert wird, der Austausch auch beobachtet.

Photochemische Isotopenanreicherung

H. E. Gunning, Alberta (Canada), R. Gibert, Nancy (Frankreich) sowie M. Desnoyer, G. Nief und E. Roth, Saclay (Frankreich)

Auf Grund der Hyperfeinstruktur der Spektrallinien ist es möglich, photochemisch eine Isotopenanreicherung zu erzielen, wenn durch Resonanzabsorption ein Isotop einer Mischung bevorzugt angeregt werden kann. Die Resonanzstrahlung für ein bestimmtes Isotop kann erhalten werden durch die Lichtemission eines Gases, das mit diesem Isotop angereichert ist. Photochemische Reaktionen eignen sich besonders für die Anreicherung einzelner Hg-Isotope, da intensive Hg-Lampen mit beliebigen Hg-Isotopen hoher Isotopenreinheit leicht hergestellt werden können. Dabei wird die Hyperfeinstruktur der 2573 Å Resonanzlinie (Anregung zum Hg 6³p₁) ausgenutzt.

Die mit einer Hg-Lampe in einer Durchflußapparatur angeregten Hg-Atome reagieren in der Gasphase u. a. mit H₂O, HCl und Alkylchloriden unter Bildung von festem Quecksilberoxyd und Kalomel. Bei Anregung mit einer mit ²⁰²Hg gefüllten Lampe enthalten die aus natürlichem Quecksilber (29,8 % ²⁰²Hg) gewonnenen Reaktionsprodukte bis zu 50 % ²⁰²Hg, in Gegenwart ungesättigter organischer Verbindungen wie Butadien, Benzol, Isopren u. a. sogar bis zu 80 % ²⁰²Hg. Die bevorzugte Bildung des ²⁰²Hg-Reaktionsproduktes ist durch die Reaktion



(R = H oder Alkyl, X = Cl oder OH) bedingt. Ein Teil des angeregten ²⁰²Hg* spaltet jedoch RX in Atome oder Radikale R und X, ohne sofort eine Reaktion mit X einzugehen. Letzteres bildet erst in einer sich anschließenden Reaktion mit beliebigen, nicht angeregten Hg-Atomen HgX. In Gegenwart ungesättigter Verbindungen werden R und X abgefangen, so daß die Sekundärreaktion ausbleibt und dadurch die relative Ausbeute des direkt gebildeten ²⁰²HgX erhöht wird. Entsprechend ist auch eine Anreicherung der anderen Hg-Isotope möglich.

Ionenwanderung in Salzen und geschmolzenen Metallen

A. Klemm, Mainz

Der erwartete Zusammenhang zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit und der Masse der Ionen ($b \sim 1/\sqrt{m}$ oder allgemeiner $b \sim m^{-\mu}$ mit $\mu = 0,5$) ist bisher nur für Isotope Li-Ionen in Quarz bis zu 800 °C und für Isotope Na-Ionen in festem KCl und in NaCl bei 750 °C gefunden. In allen anderen untersuchten festen Systemen (z. B. Ag⁺ in AgJ, Li⁺ in Li₂SO₄) ist der Isotopeneffekt der Ionenbeweglichkeiten sehr