

Durch Zugabe von Hilsgasen 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 hoch deuterierten 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 Moleküle stark beeinflußt: Die Thermodiffusionskonstante in $^{20}Ne/^{12}CH_3D$ ist um etwa 8 % größer als die in $^{20}Ne/^{13}CH_4$, 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 Abschäblende, die den Strahl in einen Kernteil mit der angereicherten schweren Komponente und einen Mantelteil mit der angereicherten leichten Komponente zerlegt, zur Isotopen trennung 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 Isotopen gemisch ein leichteres Gas beigemischt wird. Der Elementareffekt der Trennung der Argon-Isotope unter sonst gleichen Bedingungen ist in einem Gemisch mit 89 % Helium etwa 1,7 mal 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 4 mal 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 Isotopen trennungen 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 Verdrängungsschomatographie 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

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

Gleichgewichte zwischen den Wasserstoff-Isotopen (z. B. $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$) 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. $NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_4OH$; $BO_2^- : H^+ \rightleftharpoons HBO_2$). Der Ionenaustauscher verschiebt dieses Gleichgewicht nicht, erlaubt aber eine bequeme Vervielfachung des Trenneffektes.

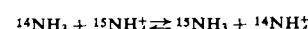
Isotopen-Anreicherung mit Hilfe von Ionenaustauschern

H. Kakihana, Tokio, M. M. Ceric 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 Ammonium-Dissociationsgleichgewicht 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 Ionenauparen 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(III)-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.