

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)

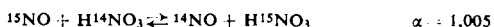
Der Wert des Trennfaktors $\alpha = \frac{(D/H)_{NH_3}}{(D/H)_{H_2}}$ für die Verteilung von D und H zwischen Ammoniak und Wasserstoff im Gleichgewicht läßt sich durch $\log \alpha = \frac{233 \pm 1}{T} - 0,2283$ im Temperaturbereich von -75 bis -25 °C ausdrücken.

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.

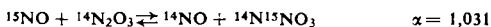
Chemische Austauschreaktionen zur Anreicherung von Stickstoff- und Sauerstoff-Isotopen

T. I. Taylor, New York (USA)

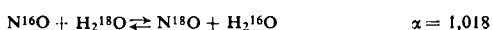
Die Anreicherung von ¹⁵N bis zu 99,7 % gelingt durch Ausnutzung der Austauschreaktionen



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

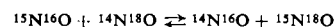


der zur Anreicherung von ¹⁸O in der Gasphase führt. Wegen der langsamen Einstellung dieses Gleichgewichtes ist hierbei der Bodenwirkungsgrad geringer als bei der ¹⁵N-Anreicherung. Für die Anreicherung von ¹⁸O scheint der Gegenstromaustausch von CO₂ mit H₂O ($\alpha = 1,038$) besonders aussichtsreich, 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:



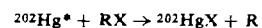
N₂, N₂O und H₂O haben keine katalytische Wirksamkeit. Bei Zusatz von O₂ wird nach Durchlaufen einer Induktionsperiode, in der NO zu NO₂ oxydiert wird, der Austausch auch beobachtet.

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