

# Elektrochemische Verfahren zur Isotopen-Anreicherung

VON H. D. FREYER UND K. WAGENER[\*]

*Es werden Grundlagen und Ergebnisse elektrochemischer Verfahren zur Isotopentrennung dargestellt. Im einzelnen werden Ionenwanderungen in Salzschnmelzen und Lösungen, Komplexbildungen in homogener Phase, Elektrolysen, Ionenaustauschgleichgewichte und Austausch elektrolysen besprochen.*

## 1. Einleitung

Von sehr wenigen Ausnahmen abgesehen, ist heute jede gewünschte Isotopentrennung grundsätzlich ohne erhebliche Entwicklungsarbeit durchführbar. Die elektromagnetischen Separatoren<sup>[1a]</sup> trennen Gemische – auch solche aus mehr als zwei Isotopen – in einem Durchlauf und praktisch vollständig. Allerdings handelt es sich um außerordentlich kostspielige Geräte, deren Betrieb zudem manche Probleme stellt; für Trennungen im technischen Maßstab kommen sie heute nicht mehr in Betracht.

Neben den elektromagnetischen Trennverfahren in ihren verschiedenen Ausführungsformen gibt es vor allem Verfahren der Destillation, der Diffusion, des chemischen Austauschs, der Thermodiffusion und der Ionenwanderung<sup>[1b]</sup>; diese Verfahren werden auch als statistische Prozesse bezeichnet. Hierzu gehören auch alle im folgenden zu besprechenden Verfahren.

Gemeinsames Charakteristikum dieser „physikalisch-chemischen“ Verfahren ist, daß jeweils ein sehr kleiner Entmischungseffekt („Elementareffekt“) häufig wiederholt wirksam werden muß, um zu einer stärkeren Entmischung (die dann allerdings beliebig weit betrieben werden kann) zu führen. Solche elementaren Entmischungseffekte können sowohl bei Gleichge-

rung). Die Größe der Elementareffekte wird im ersten Fall durch das Verhältnis der Verteilungskoeffizienten, im zweiten durch das Verhältnis der kinetischen Koeffizienten zweier Komponenten charakterisiert. Im Fall einer Entmischung weichen diese Verhältnis zahlen vom Wert 1 ab; man gibt ihren Betrag im allgemeinen in der Form  $1 + \epsilon$  an.

Von praktischem Interesse für Trennungen sind meist nur Gegenstromverfahren, die eine Vervielfachung des Elementareffektes in kontinuierlicher Weise gestatten. Bei Verfahren wie der Destillation und Thermodiffusion kann man dies sehr leicht durch eine „Selbst-Kaskadierung“ erreichen, so in Rektifizierkolonnen bzw. dem Thermodiffusions-Trennrohr nach *Clusius* und *Dickel*. Auch bei anderen Verfahren läßt sich eine Selbst-Kaskadierung erreichen, doch bereitet die Erzeugung eines befriedigenden Gegenstromes (insbesondere bei zweiphasigen Prozessen) mitunter Schwierigkeiten, oder bedingt mindestens einen nicht unerheblichen Aufwand. Elektrochemische Trennverfahren zeichnen sich im allgemeinen dadurch aus, daß sie ohne apparative oder methodische Änderungen vielfältig anwendbar sind; sie finden daher besonderes Interesse für die Anforderungen im Laboratorium.

Zwischen dem Elementareffekt ( $1 + \epsilon$ ) und der durch diese Trennverfahren erzielten Entmischung der Komponenten besteht der Zusammenhang

$$\text{Trennfaktor } Q = \frac{([ \text{Komponente 1} ] / [ \text{Komponente 2} ])_{\text{Trennsäulenende}}}{([ \text{Komponente 1} ] / [ \text{Komponente 2} ])_{\text{Trennsäulenang}}} = (1 + \epsilon)^{n_B}$$

wichtszuständen auftreten (z.B. Zweiphasengleichgewicht, chemischer Austausch) als auch bei irreversiblen Transportvorgängen (z.B. Diffusion, Ionenwande-

wobei  $n_B$  die Vervielfachung des Elementareffekts, d.h. die theoretische Bodenzahl der Trennsäule angibt.

[\*] Dipl.-Ing. H. D. Freyer und Priv.-Doz. Dr. K. Wagener[\*\*]  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung,  
Sektor Kernchemie  
1 Berlin 39, Glienickerstraße 100

[\*\*] z. Zt. Scripps Oceanographic Institute  
La Jolla, Calif. (USA)

[1a] Vgl. z.B. *J. Koch*: Electromagnetic Isotope Separators and Applications of Electromagnetically Enriched Isotopes. North Holland Publ. Co., Amsterdam 1958.

[1b] Eine ausführliche Beschreibung dieser Verfahren ist enthalten in *H. London*: Separation of Isotopes. George Newnes Ltd., London 1961. – Die älteren Publikationen sind bibliographisch erfaßt von *G. M. Begun*: Isotope Separation and Isotope Exchange. Oak Ridge National Lab., Tenn., Rept. ORNL-2852 (1959). – Tabellarisch zusammengestellt sind Publikationen über Isotopentrennungen auf der Grundlage der Ionenwanderung von *M. Gazith* u. *A. Roy*: Separation of Isotopes by Electromigration. Israel. Atomic Energy Commission, Rept. IA-832 (1963); Electrochem. Technol. 2, 85 (1964).

## 2. Verfahren, die auf der Ionenwanderung beruhen

### 2.1. Überblick

Der Isotopieeffekt bei der Ionenwanderung wird durch das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten  $u$  ( $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ) der fraglichen Isotope beschrieben:

$$\frac{u_1}{u_2} = 1 + \epsilon.$$

Da im allgemeinen  $\epsilon \ll 1$ , gilt auch

$$\epsilon \approx \frac{u_1 - u_2}{u_2} \approx \frac{\Delta u}{u}$$

wobei  $u = \gamma_1 u_1 + \gamma_2 u_2$  (mit  $\gamma_1 + \gamma_2 = 1$ ) die mittlere Beweglichkeit des Isotopengemisches bedeutet.

Die Wanderung isotoper Ionen wurde in wäßriger Lösung, in Ionenkristallen, in Salzschnmelzen, in flüssigen Metallen und in geschmolzenem Jod als Lösungsmittel untersucht. Ein Vergleich der dabei beobachteten Isotopieeffekte läßt sich sehr anschaulich mit dem von *Klemm* eingeführten „Masseneffekt“  $\mu$

$$\mu = \frac{\Delta u/\bar{u}}{\Delta m/\bar{m}}$$

durchführen, wobei  $\Delta m = m_1 - m_2$  die Massendifferenz und  $m = \gamma_1 m_1 + \gamma_2 m_2$  die mittlere Masse der Isotope ist.

Indem man dabei den relativen Beweglichkeitsunterschied isotoper Ionen auf ihre relative Massendifferenz bezieht, sollte der so definierte Masseneffekt nach dem einfachsten kinetischen Modell (Ionenmasse klein gegen die Molekülmasse des Mediums, isotrope Streuung) den Wert  $-0,5$  haben<sup>[\*]</sup>. Bei der Ionenwanderung in Kristallen hat man gelegentlich  $\mu$ -Werte von fast diesem Betrag beobachtet; im übrigen sind die  $\mu$ -Werte jedoch wesentlich kleiner (Tab. 1 bringt einige Beispiele).

Tabelle 1. Isotopie- und Masseneffekte bei der Ionenwanderung.

Isotopenpaar	Medium	$\Delta u/\bar{u}$	$\mu$
$^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$	NaCl-Einkristall	0,040	-0,46
$^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$	NaNO <sub>3</sub> -Schmelze (300 °C)	0,009 57	-0,11
$^{22}\text{Na}/^{24}\text{Na}$	10 %ige wäßr. NaNO <sub>3</sub> -Lösung	0,002 96	-0,034
$^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$	geschmolz. Kalium (100 °C)	0,000 000 67	+0,000 013 4

Praktische Bedeutung haben bislang nur die Versuche in Salzschnmelzen und in wäßriger Lösung erlangt. Die Ergebnisse an Ionenkristallen liefern zwar große Isotopieeffekte, doch sind die Ausbeuten wegen der im allgemeinen geringen Ionenleitfähigkeit zu klein<sup>[2,5]</sup>. In Metallen sind andererseits die Isotopieeffekte verschwindend klein, und dazu ist der Wirkungsgrad infolge der großen elektronischen Überführung extrem

[\*] Der Erwartungswert  $\mu = -0,5$  wird erhalten, wenn man die Driftgeschwindigkeit (oder Ionenbeweglichkeit) eines Teilchens in einem äußeren Kraftfeld umgekehrt proportional zur Wurzel aus der Teilchenmasse setzt. Das Verhältnis der Ionenbeweglichkeiten zweier isotoper Teilchen 1 und 2 wäre demnach

$$u_1/u_2 = (m_2/m_1)^{1/2},$$

woraus sich für den Fall  $\Delta m/\bar{m} \ll 1$  (der bei Isotopen fast immer verwirklicht ist) ergibt:

$$\frac{\Delta u/\bar{u}}{\Delta m/\bar{m}} \approx -1/2.$$

Abweichungen von diesem Erwartungswert lassen sich dadurch erklären, daß die Voraussetzungen dieses Modells nicht erfüllt sind (z. B. infolge Solvation im Fall gelöster Ionen, oder infolge Kopplungseffekten zwischen Ionen in Salzschnmelzen; vgl. [7b, 22b]).

[2] *M. Chemla* u. *P. Sue*, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. 236, 2397 (1953); *M. Chemla* in: Proc. Intern. Symp. Isotope Separation. Amsterdam 1957. North Holland Publ. Co., Amsterdam 1958, S. 288.

schlecht<sup>[3]</sup>. Auch die Versuche in geschmolzenem Jod brachten keinen Vorteil: der Isotopieeffekt, untersucht im Fall des Rubidiums, ist kleiner als in wäßriger Lösung<sup>[4]</sup>.

## 2.2. Ionenwanderung in geschmolzenen Salzen

Die Isotopentrennung durch Ionenwanderung in Salzschnmelzen wurde von *Klemm* untersucht, nachdem er 1944 gefunden hatte, daß in festem  $\alpha$ -AgJ bei Stromdurchgang eine Entmischung der Silberisotope eintritt<sup>[5]</sup>. Die erste erfolgreiche Isotopenanreicherung durch Ionenwanderung in Salzschnmelzen gelang 1947 beim Lithium und Kalium<sup>[6]</sup>. Seitdem ist das Verfahren auch auf andere Isotopengemische angewendet worden, meist für die leicht schmelzbaren Halogenide oder Nitrate.

Die Schmelzflußelektrolysen werden meist im Gegenstrom betrieben. Abbildung 1 zeigt eine typische Versuchsanordnung, wie sie zur Trennung der Li-Isotope benutzt wurde<sup>[7a, 7b]</sup>. Im U-förmigen Elektrolyserohr befindet sich geschmolzenes LiCl. Um die thermische Konvektion herabzusetzen, ist das Rohr mit einem feinkörnigen ZrO<sub>2</sub>-Pulver ausgestopft. Die Gesamtkonzentration der Li-Ionen wird während der Elektrolyse für jeden Teil der Apparatur konstant gehalten, indem eine kathodische Abscheidung von Lithium durch kontinuierlich zugeleitetes Chlor verhindert wird. Innerhalb der stationären Salzverteilung erfolgt die Entmischung der Li-Isotope aufgrund ihres Beweglichkeitsunterschiedes. Die

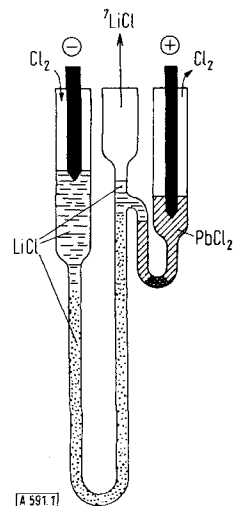


Abb. 1. Versuchsanordnung nach *Klemm* [7b] zur Anreicherung von  $^7\text{Li}$  an der Grenze zwischen geschmolzenem LiCl und geschmolzenem PbCl<sub>2</sub>.

[3] Bei der Kationenwanderung in flüssigen Metallen wird im Gegensatz zu anderen Medien das leichte Isotop an der Anode angereichert. Diese Erscheinung wurde erstmalig von *E. Haefner* [Nature (London) 172, 775 (1953)] beobachtet und nach ihm benannt; an weiteren Untersuchungen war vor allem *A. R. E. Lodding* [J. Chim. physique 60, 254 (1963)] beteiligt.

[4] *K. Clusius*, persönliche Mitteilung.

[5] *A. Klemm*, Naturwissenschaften 32, 69 (1944); Z. Naturforsch. 2a, 9 (1947).

[6] *A. Klemm*, *H. Hintenberger* u. *P. Hoernes*, Z. Naturforsch. 2a, 245 (1947).

[7a] *A. Klemm*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 609 (1954).

[7b] *A. Klemm*, Physikertagung Wiesbaden 1955. Physik-Verlag, Mosbach/Baden 1956, S. 73.

einseitig wandernden Chlorionen besorgen den Stromtransport. Um das auf der Anodenseite an  $^7\text{Li}$  angereicherte  $\text{LiCl}$  ohne Unterbrechung des Prozesses entnehmen zu können, ist der Anode  $\text{PbCl}_2$  als Hilfselektrolyt vorgeschaltet. Die Grenze zwischen  $\text{LiCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  bleibt aufgrund der höheren Beweglichkeit der Li-Ionen in der Schmelze scharf.

In ähnlicher Weise können auch andere isotope Kationen getrennt werden. Anreicherungsresultate liegen vor für  $\text{Li}$  [7a, 7b, 9, 23],  $\text{K}$  [10],  $\text{Rb}$  [11],  $\text{Mg}$  [12],  $\text{Ca}$  [12–14],  $\text{Sr}$  [12],  $\text{Ba}$  [12],  $\text{Cu}$  [15],  $\text{Zn}$  [16],  $\text{Ag}$  [17],  $\text{Cd}$  [14],  $\text{Tl}$  [18],  $\text{Pb}$  [14, 19].

Ein Beispiel der Trennung isoter Anionen ist die Anreicherung der Chlorisotope in geschmolzenem  $\text{TlCl}$  [8]. In diesem Fall besteht die Anode aus einem Reservoir geschmolzenen Thalliums, das an der Kontaktfläche mit dem elektrisch überführten Chlor reagiert. Auch die Trennung von Br-Isotopen wurde beschrieben [20].

Die technische Durchführung der Schmelzflußelektrolysen ist mit Schwierigkeiten verbunden [21]. Salzschnmelzen sind sehr korrosiv; die Elektrolysezellen müssen daher aus widerstandsfähigen Materialien bestehen (Supremax-Glas, Pyrex-Glas). Mit besonderer Vorsicht muß die kathodische Bildung von Alkalimetall vermieden werden. Um Luftblasen innerhalb der Rohrfüllung zu vermeiden, werden die Zellen unter Vakuum mit den Salzschnmelzen beschickt.

Der Betrag des Masseneffektes bei der Wanderung isoter Ionen in Salzschnmelzen ist im allgemeinen wesentlich kleiner als 0,5. Die Ursache dafür ist offenbar in Kopplungseffekten zu suchen, so daß nicht allein die Isotopenmasse des „springenden“ Ions für seine Beweglichkeit maßgebend ist. Durch die empirische Formel

$$\mu_+ = \mu' \cdot \frac{2,1 m_-}{2,1 m_- + m_+}$$

( $m_-$  = Masse des Anions,  $m_+$  = Masse des Kations;  $\mu' \approx \mu_+$  für  $m_- \gg m_+$ ).

kann der gemessene Masseneffekt  $\mu_+$  isoter Kationen in Salzschnmelzen unter Berücksichtigung der Anionenmasse beschrieben werden. Auf diese Weise erhält man bei den Halogeniden verschieden korre-

lierte  $\mu_+$ -Werte, je nach Valenzverhältnis und Gittertyp des fraglichen Salzes [22a, 22b]. Abbildung 2 zeigt eine derartige Beziehung für reine Salze. Bemerkenswerterweise sind in binären Salzgemischen die Masseneffekte auch von der Zusammensetzung des Gemisches abhängig.

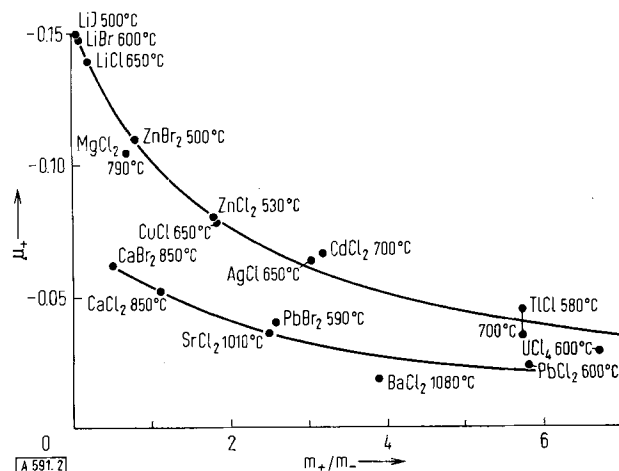


Abb. 2. Masseneffekte  $\mu_+$  der Kationen in geschmolzenen Halogeniden bei verschiedenen Temperaturen [22b].

Obere Kurve:  $\mu_+ = -0,15 [2,1 m_- / (2,1 m_- + m_+)]$ ;  
untere Kurve:  $\mu_+ = -0,079 [2,1 m_- / (2,1 m_- + m_+)]$ .

Ein technisches Interesse an der Isotopenanreicherung durch Ionenwanderung in geschmolzenen Salzen ist wegen der großen Isotopieeffekte und der prinzipiell einfachen Prozeßführung gegeben. Für Lithium wurde so ein kontinuierlich arbeitendes Verfahren zur Gewinnung von  $^7\text{Li}$  mit 99,97% Reinheit entwickelt [23].

### 2.3. Gesteuerte Gegenstromprozesse in wäßriger Lösung

Mit der Ionenwanderung in wäßriger Lösung wurden die ältesten Versuche zur Isotopentrennung überhaupt unternommen. Nachdem Lindemann 1921 die Vermutung geäußert hatte [24], daß Isotope auf diesem Wege anzureichern seien, wurden in der Folgezeit von Kendall und anderen [25] entsprechende Versuche nach dem Prinzip der Zonenelektrophorese unternommen. Sie zeigten jedoch keinen Erfolg. Wahrscheinlich war aber nur die Isotopenanalyse durch chemische Atomgewichtsbestimmung zu ungenau, um den Effekt erkennen zu lassen. Sehr ähnliche Versuche, 1956 von Chemla und Mitarbeitern wiederholt [2, 26], zeigten tatsächlich die erwartete Entmischung. Derartige

[22a] A. Klemm, Z. Naturforsch. 6a, 487 (1951).

[22b] Vgl. Zusammenfassung: A. Klemm, J. Chim. physique 60, 237 (1963).

[23] A. Klemm in: Proc. Intern. Symp. Isotope Separation, Amsterdam 1957. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1958, S. 275.

[24] F. A. Lindemann, Proc. Roy. Soc. (London) 99 A, 102 (1921).

[25] J. Kendall u. E. D. Crittenden, Proc. nat. Acad. Sci. USA 9, 75 (1923); J. Kendall, Physic. Rev. 21, 389 (1923); J. E. G. Pilley, Philos. Mag. (6) 49, 889 (1925); E. R. Jette, ibid. (7) 3, 258 (1927).

[26] H. J. Arnikaar u. M. Chemla in: Radioisotopes in Scientific Research, Proc. Intern. Conf. UNESCO, Paris, 1957. Pergamon Press, London-New York 1958, Vol. II, S. 421; M. Chemla, J. Chromatography 1, 2 (1958).

[8] W. Herzog u. A. Klemm, Z. Naturforsch. 13a, 7 (1958).

[9] A. Klemm u. E. U. Monse, Z. Naturforsch. 12a, 319 (1957); A. Lunden, S. Christofferson u. A. Lodding, ibid. 13a, 1034 (1958); J. Perie, M. Chemla u. M. Gignoux, Bull. Soc. chim. France 1961, 1249; M. M. Benarie, J. inorg. nuclear Chem. 18, 32 (1961).

[10] A. Lunden, C. Reuterswärd u. N. G. Sjöberg, Z. Naturforsch. 10a, 279 (1955).

[11] A. Lunden, Ann. New York Acad. Sci. 79, 988 (1960).

[12] A. Neubert u. A. Klemm, Z. Naturforsch. 16a, 685 (1961).

[13] F. Menes, G. Dirian u. E. Roth, France. Commissariat à l'Energie Atomique, Rept. CEA-2119 (1962); Kernenergie 5, 295 (1962); J. Chim. physique 60, 245 (1963).

[14] J. Romanos u. A. Klemm, Z. Naturforsch. 19a, 1000 (1964).

[15] A. Lunden u. E. Berne, Z. Naturforsch. 9a, 684 (1954).

[16] A. Klemm, E. Lindholm u. A. Lunden, Z. Naturforsch. 7a, 560 (1952).

[17] S. Floberg, A. Klemm u. C. Lang, Z. Naturforsch. 8a, 562 (1953).

[18] A. Klemm, H. Hintenberger u. W. Seelmann-Eggebert, Z. Naturforsch. 3a, 622 (1948).

[19] A. Lunden u. G. Blomquist, Z. Naturforsch. 15a, 950 (1960).

[20] A. Lunden u. A. Lodding, Z. Naturforsch. 15a, 320 (1960).

[21] Eine Zusammenfassung der technologischen Probleme ist enthalten in der Dissertation von A. Lunden, Doktorsavhandl. Chalmers Tekn. Högskola, No. 12 (1956).

elektrophoretische Versuche lassen zwar recht schnell die Größe des Isotopieeffektes bei der Ionenwanderung erkennen, doch kommen sie wegen der nur geringen Stoffmengen für eine präparative Isotopendarstellung nicht in Betracht.

Ein zur kontinuierlichen Stofftrennung geeignetes Verfahren hatten *Brewer* und Mitarbeiter<sup>[27]</sup> aber bereits 1941 entwickelt (es wurde allerdings bis 1946 geheimgehalten!): Die Gegenstrom-Ionenwanderung. Bei dieser damals neuartigen Arbeitsweise läßt man den im elektrischen Feld wandernden isotopen Ionen Lösungsmittel entgegenströmen. Bei passendem Gegenstrom bleibt der Schwerpunkt ortsfest, wobei die schnelleren (leichteren) Isotope stromauf wandern, während die langsameren (schweren) allmählich zurückgespült werden. Dieses *Brewersche* Gegenstromprinzip bringt zwei entscheidende Vorteile: 1) Es kann eine wesentlich größere Salzmenge der Elektrolyse unterworfen werden als bei der Elektrophorese möglich ist; 2) Man kann das Ionengemisch relativ zum Lösungsmittel sehr große Strecken wandern lassen (etwa einige 100 m), wodurch starke Entmischungen erzielt werden. Dabei spielt sich – dank des Gegenstromes – der ganze Prozeß auf einer kurzen Trennstrecke ab. Die Versuche von *Brewer* lieferten erstmalig eine Isotopenentmischung durch Ionenwanderung, und zwar bei den Kalium-, Chlor- und Kupfer-Isotopen.

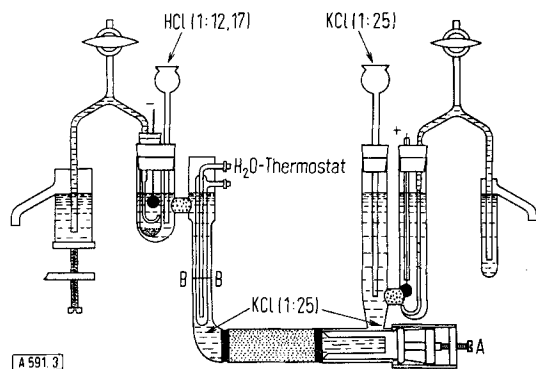


Abb. 3. Zelle zur Anreicherung der Kaliumisotope nach *Brewer* und *Madorsky* [27]. Der Anodenraum wird kontinuierlich mit KCl-Lösung natürlicher Zusammensetzung gespült. Die Zufuhr von HCl-Lösung in den Kathodenraum wird derart geregelt, daß die Grenzfläche B–B ortsfest bleibt.

Abbildung 3 zeigt eine typische Zelle, wie sie zur Anreicherung der Kaliumisotope benutzt wurde. Sie besteht aus Glas und ist im Mittelteil zwischen einem feststehenden und einem beweglichen Diaphragma mit Sand gefüllt, der durch die Vorrichtung A gepreßt werden kann, um so eine Kanalbildung möglichst zu unterbinden. Die Elektroden bestehen aus Platinnetzen. Der untere und rechte Teil der Zelle ist mit KCl-Lösung, der Kathodenraum bis zur Grenzfläche B–B mit HCl-Lösung gefüllt. Die Grenzfläche zwischen HCl- und KCl-Lösung bleibt unter Stromfluß stabil, sofern die Bedingung

$$\frac{[HCl]}{[KCl]} = \frac{t_{H^+}}{t_{K^+}}$$

[27] A. K. Brewer, S. L. Madorsky u. J. W. Westhaver, *Science* (Washington) 104, 156 (1946); A. K. Brewer, S. L. Madorsky, J. K. Taylor, V. H. Dibeler, P. Bradt, O. L. Parham, R. J. Britten u. F. G. Reid, *J. Res. nat. Bur. Standards* 38, 137 (1947); S. L. Madorsky u. S. Straus, *ibid.* 38, 185 (1947); 41, 41 (1948); S. L. Madorsky u. A. K. Brewer, US-Pat. 2645610 (1953).

eingehalten wird ( $t$  = Überföhrungszahl). In ruhender Lösung würde der Durchgang von 1 F die Grenzfläche so verschieben, daß sie in dem Rohr ein Volumen vom Betrage

$$\frac{t_{K^+}}{[KCl]}$$

durchflöuft. Um die Grenzfläche ortsfest zu halten, muß pro 1 F ein gleichgroßes Lösungsvolumen in die Kathodenkammer eingegeben werden. Diese Lösung muß zugleich ein Äquivalent HCl enthalten. Dann wäre die Forderung, daß kein Netto-Transport an Kalium eintritt,

$$E \cdot \bar{u}_+ + v_L = 0,$$

$$\text{mit } \bar{u}_+ = \gamma^{39}K u^{39}K + (1 - \gamma^{39}K) u^{41}K, \text{ erfüllt,}$$

$[E(V \cdot cm^{-1})]$  = elektr. Feldstärke,  $\bar{u}_+$  ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot sec^{-1}$ ) = mittlere Beweglichkeit der Kaliumionen,  $v_L$  ( $cm \cdot sec^{-1}$ ) = Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit in der Trennsäule].

und der Betrag der (über den Querschnitt gemittelten) Strömungsgeschwindigkeit läge tatsächlich zwischen den Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Isotope:

$$v^{39}K > |v_L| > v^{41}K.$$

Mit Hilfe von Meßfühlern in Verbindung mit einem Regelautomaten wurde versucht, den Prozeß in diesem Sinn zu steuern.

Die von *Brewer* verwendeten Säulen erwiesen sich jedoch im Dauerbetrieb als unzuverlässig. Die Ursachen sind Kanalbildungen innerhalb der Sandpackung sowie der Umstand, daß sich im Laufe der Zeit Gasblasen ausscheiden, die nicht entweichen können und so eine Querschnittsverengung und damit eine lokale Überhitzung herbeiföhren. Nach einigen hundert Betriebsstunden traten fast regelmäßig Störungen ein. In dem zur Kathode gerichteten Ende der Sandfüllung, in das die Strömung eintrat, wurden jeweils die geringsten Bodenhöhen gefunden, die in günstigen Fällen in Größenordnung des Korndurchmessers lagen. Mit zunehmender Eindringtiefe in die Packung nahmen die Höhen der theoretischen Böden aber rasch zu, bis schließlich eine weitere Verlängerung der Säule (etwa über den fünffachen Rohrdurchmesser hinaus) wirkungslos blieb.

Einen wesentlichen Fortschritt erzielten *Clusius*, *Ramirez* und *Huber*<sup>[28]</sup>, indem sie von einer eigentlichen Rohrfüllung absahen und die Konvektion absichtlich nicht unterdrückten, sondern diese durch zahlreiche Diaphragmen im wesentlichen auf Richtungen senkrecht zur Feldrichtung beschränkten. Dadurch wird ein rascher Konzentrationsausgleich innerhalb des Elektrolyten sowie eine gute Wärmeabfuhr erreicht. Zugleich wird auch eine Kanalbildung und eine Störung durch Gasblasen, die durch Öffnungen an der Oberseite des horizontal liegenden Trennrohres entweichen können, vermieden. Diese Anordnung wurde zur Trennung der Seltenen Erden, der Lithium- und der Rubidium-Isotope benutzt. Die Steuerung des Flüssigkeitsgegenstromes erfolgte mit Hilfe von Knallgas-Elektrolysezellen: Das entwickelte Gas verdrängte eine entsprechende Flüssigkeitsmenge aus

[28] K. Clusius u. E. R. Ramirez, *Helv. chim. Acta* 36, 1160 (1953); E. R. Ramirez, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 6237 (1954); *J. phys. Chem.* 62, 760 (1958); K. Clusius u. M. Huber, *Schweiz.-Pat.* 362681 (1958) u. 374367 (1959).

einem Vorratsgefäß, die dann der Trennsäule im Gegenstrom zugeführt wurde. Die Stromstärke der Knallgaszellen wurde mit einer in Reihe geschalteten Leitfähigkeitsmeßzelle, die sich in der Trennsäule befand, gesteuert.

Martin und Mitarbeiter<sup>[29]</sup>, die unabhängig von der amerikanischen Arbeitsgruppe ein Gegenstromverfahren entwickelten, verwenden zwischen den als Endbehältern ausgebildeten Anoden- und Kathodenkammern Füllkörpersäulen als Elektrolyseur. Sie konnten Anreicherungen von Deuterium und  $^{26}\text{Mg}$  sowie Entmischungen von Seltenen Erden erzielen. Die Steuerung dieses Prozesses erfordert allerdings mehr Aufwand als nach Brewer und Clusius.

Vor kurzem wurden auch von einer russischen Arbeitsgruppe um Konstantinov Versuche mitgeteilt<sup>[30]</sup>, die den Brewerschen ähnlich sind. Es wurden Lithium-, Kalium- und Rubidiumsals-Lösungen elektrolysiert und der Isotopieffekt bei der Ionenwanderung bestimmt.

Alle vier genannten Arbeitsgruppen betrieben die Ionenwanderung im entgegenströmenden Lösungsmittel, wobei das „Gleichgewicht“ zwischen dem elektrischen Ionentransport und dem konvektiven Rücklauf mit Meßfühlern und Regeleinrichtungen gesteuert wurde. Das zur Trennung der unterschiedlich schnell wandernden Komponenten geforderte Gegenstromgleichgewicht verlangt ja, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit betragsmäßig zwischen der Wanderungsgeschwindigkeit der schnelleren und der langsameren Ionensorte liegen soll. Ist deren Beweglichkeitsunterschied aber sehr klein, wie es bei Isotopengemischen naturgemäß der Fall ist, so erfordert diese Steuerung eine so hohe Empfindlichkeit, daß jeder Versuch zur Elektrolyseregelung höchst aufwendig wird. Störungen des Gegenstromgleichgewichts stellen aber die Wirksamkeit des Trennverfahrens in Frage. Diese Schwierigkeit läßt sich nach Wagener<sup>[31a, 31b]</sup> in der in Abschnitt 2.4 geschilderten Weise umgehen.

#### 2.4. Die selbst-stabilisierende Gegenstromelektrolyse in Lösung

Die Verhältnisse bei der selbst-stabilisierenden Gegenstromelektrolyse macht man sich am einfachsten klar, wenn man den Prozeß gedanklich in zwei Schritte zerlegt. Der erste Schritt umfaßt den Mechanismus, der zu einer stationären Verteilung des Gesamtgemisches in der Trennsäule führt (wobei man zunächst alle

Ionen des Gemisches als mit gleicher Geschwindigkeit wandernd ansieht). Der zweite Schritt umfaßt dann den eigentlichen Trennprozeß, die Entmischung der Komponenten innerhalb der stationären Gesamtverteilung. Der erste Schritt beinhaltet den wesentlichen neuen Gedanken: Das für einen stationären Prozeß erforderliche „Gleichgewicht“ zwischen dem elektrischen Ionentransport und der Mitführung durch die strömende Flüssigkeit wird nicht mehr durch Steuerung der Flüssigkeitsströmung erzielt, sondern stellt sich unter vorgegebenen, aber weitgehend beliebig wählbaren Betriebsdaten von selbst ein.

Das Prinzip beruht darauf, daß die örtliche Feldstärke in der Trennsäule, die für das Gleichgewicht ( $E \cdot u + v_L = 0$ ) maßgebend ist, bei gegebener Stromstärke von der lokalen Salzkonzentration abhängt. Zu Beginn der Elektrolyse kommt es hierbei zu Verschiebungen der Salzkonzentration in der Trennsäule. Bei den gesteuerten Gegenstromprozessen dagegen muß man bemüht sein, Konzentrationsverschiebungen zu verhindern.

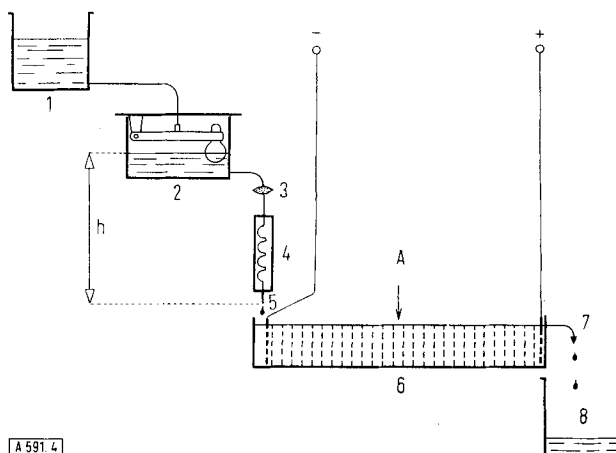


Abb. 4. Aufbau einer elektrolytischen Trennanlage beim selbst-stabilisierenden Gegenstromprozeß (schematisch). Erläuterungen im Text. Die stationäre Salzverteilung erstreckt sich über den größten Teil der Trennsäule, endet jedoch kurz vor dem Überlaufende. Die entmischten Komponenten werden an den Enden der Salzverteilung in Lösung abgezogen; frische Lösung wird in der Mitte der Salzverteilung nachgegeben. Beide Manipulationen können diskontinuierlich (etwa alle 24 Std.) erfolgen.

Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau einer solchen Trennanlage. Das Kernstück, die Trennsäule 6, ist hier als ein mit Diaphragmen quer in Kammern unterteilter Trog dargestellt. Die Gestalt und Dimensionierung der Trennsäule kann sehr unterschiedlichen Bedürfnissen angepaßt werden; von Kapillarrohren<sup>[32]</sup> bis zu Trögen von etwa 10 l Inhalt (die gegebenenfalls noch mit einem Endbehälter verbunden werden können), haben sich verschiedene Ausführungsformen bewährt<sup>[31a, 31b]</sup>. Die passend vorzugebenden Betriebsdaten sind die Strömungsgeschwindigkeit der Elektrolytlösung, die elektrische Feldstärke (bzw. der elektrische Strom) sowie die Temperatur der Lösung. Die Einrichtungen 1 bis 5 (Vorratsbehälter, Zwischenbecken mit konstantem Niveau, Filter und thermostatierte Kapillare) dienen der Gewährleistung einer konstanten Zulaufgeschwindigkeit der Elektrolytlösung. Diese Lösung durchströmt die Trennsäule in Längsrichtung und läuft dann durch einen Überlauf 7 in ein Auffanggefäß 8 ab, aus dem sie erneut in den Vorratsbehälter 1 gegeben werden kann.

Die Elektroden erzeugen ein elektrisches Feld, dessen Richtung und Stärke jeweils so gewählt wird, daß alle Ionen des interessierenden Gemisches (die an einer beliebigen Stelle A

[29] H. Martin, Z. Naturforsch. 4a, 28 (1949); H. Martin u. E. Ruhtz, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 54, 560 (1950); H. Martin u. E. Harmsen, ibid. 62, 152 (1958); H. Martin u. H. J. Lübke, Z. Naturforsch. 19a, 115 (1964).

[30] B. P. Konstantinov u. V. B. Fiks, Ž. fiz. Chim. 38, 1647 (1964); 38, 1904 (1964); 38, 2255 (1964); V. B. Fiks, ibid. 38, 2257 (1964); V. B. Fiks u. E. V. Stepin, ibid. 38, 2260 (1964); B. P. Konstantinov u. E. A. Bakulin, ibid. 39, 3 (1965).

[31a] K. Wagener, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 922 (1960); Chemie-Ing.-Techn., im Druck.

[31b] K. Wagener, Habilitationsschrift, Technische Universität Berlin, 1964; Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Rept. HMI-B 44 (1965).

als Salzlösung in die Trennsäule eingegeben werden können) gegen die Strömungsrichtung der Flüssigkeit bis an das „stromauf“ gerichtete Ende der Trennsäule wandern und sich dort ansammeln. (Die eventuelle Abscheidung der Ionen an der Elektrode kann durch Verwendung eines Schutz-elektrolyten umgangen werden<sup>[31b]</sup>.) Bei dieser Wanderung des eingegebenen Ionengemisches ist an jeder Stelle der Trennsäule die Bedingung

$$|E \cdot \bar{u}| > |v_L|$$

erfüllt. Gibt man nun weiterhin Salzlösung in den Trog, so sammeln sich immer mehr Ionen vor der „stromauf“ gelegenen Elektrode an, und die Leitfähigkeit der Lösung steigt in diesem Teil der Trennsäule<sup>[\*]</sup>. Die treibende Kraft für die Zuwanderung weiterer Ionen in den Bereich der bereits vorhandenen hinein ist die herrschende Feldstärke. Diese ist nach dem Ohmschen Gesetz bei vorgegebener Stromdichte  $j$  nur noch von der Leitfähigkeit  $\kappa$  der Lösung abhängig. Nehmen wir der Einfachheit halber an, daß im Bereich des Salzes der Leitfähigkeitsbeitrag des in der Gegenstromflüssigkeit gelösten Elektrolyten (Säure, Base oder ein Puffergemisch) zu vernachlässigen sei, so resultiert ein angenähert reziproker Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der Salzkonzentration  $c_s$  ( $\lambda_s = \text{Äquivalentleitfähigkeit des Salzes}$ ):

$$E = \frac{j}{\kappa} \approx \frac{j}{\lambda_s c_s}$$

Bei Zuwanderung weiterer Salzionen sinkt also die Feldstärke, bis die Salzkonzentration unter den Versuchsbedingungen ihren Maximalwert erreicht hat:

$$c_s = - \frac{I \cdot t}{F \cdot \bar{M}} \quad (\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}).$$

[I (A) = Stromstärke,  $t$  = Überführungszahl des fraglichen Ionengemisches,  $F$  = Faraday-Konstante,  $\bar{M}$  ( $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$ ) = Zulauftrate der Gegenstromlösung].

Weiterhin zugegebene Ionen erhöhen die vorhandene Konzentration dann nicht mehr, sondern sammeln sich in weiter vor der Elektrode gelegenen Kammern an (es resultiert eine Rechteck-Verteilung der Salzkonzentration, vgl. Abb. 5). Wie der letzten Gleichung zu entnehmen ist, kann man durch Wahl des Verhältnisses  $I/\bar{M}$  beliebige Werte für  $c_s$  erhalten.

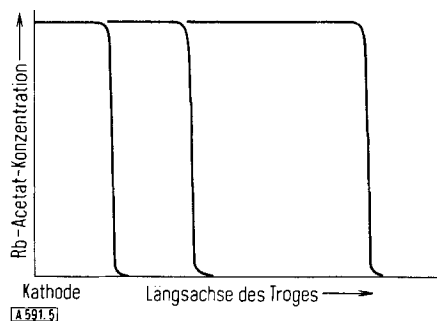


Abb. 5. Konzentrationsverteilung von Rubidiumacetat im Trog der in Abbildung 4 wiedergegebenen Apparatur bei schrittweiser Salzzugabe und vorgegebener Stromstärke  $I$ .

(Daten:  $I = 1$  A bei einer Elektrolysespannung von ca. 1000 V; Überführungszahl des  $\text{Rb}^+$  in Rubidiumacetat-Lösung = 0,66; Zulauftrate an Gegenstromflüssigkeit:  $\bar{M} = 0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$  — daraus errechnet sich die stationäre Salzkonzentration (siehe Abschn. 2.4.) zu  $c_s \approx 0,07 \text{ N}$ , wie sie tatsächlich beobachtet wird).

[\*] Handelt es sich um die Trennung eines Gemisches isotoper Kationen, so ist die stromauf gelegene Elektrode die Kathode. Das Kationengemisch ist dann relativ zur Trennsäule in Ruhe, während die Anionen mit der Geschwindigkeit  $|v_-| = |E \cdot u_-| + |v_L|$  die Trennsäule durchwandern. Die Elektroneutralitätsforderung ist stets erfüllt. Zur Trennung eines isotopen Anionengemisches ist nur die Richtung der Feldstärke zu ändern und im allgemeinen ein anderer Gegenstromelektrolyt zu verwenden.

[32] K. Wagener u. B. A. Bilal, Z. Naturforsch. 21a, 1352 (1966).

Man erkennt auch den wesentlichen Punkt, daß nämlich die Konzentrationsverteilung des Salzes stabil ist, sofern die Betriebsdaten konstant gehalten werden. Denkt man sich nämlich in der Salzkonzentration eine kleine lokale Störung (Zunahme oder Abnahme), so ändert sich sofort an dieser Stelle die Feldstärke, und es findet eine Ab- bzw. Zuwanderung von Ionen statt, welche die Störung kompensiert.

Die Wirksamkeit dieses Selbststabilisierungs-Mechanismus erkennt man sehr deutlich aus Abbildung 6, die den zeitlichen Anreicherungsverlauf am Trennsäulenende nach der Brewerschen und nach der Wagnerschen Methode vergleicht.

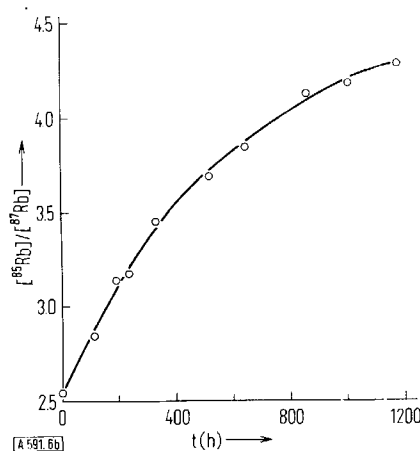
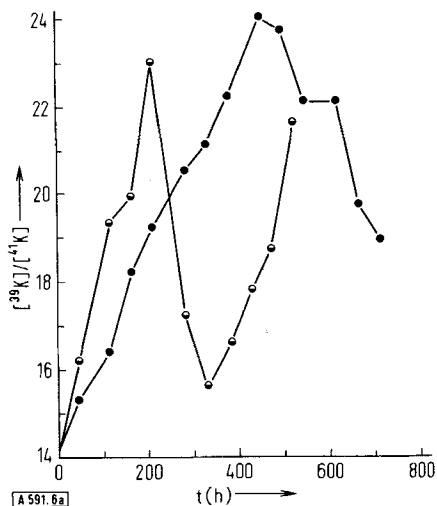


Abb. 6. Zeitliche Änderung von Isotopenverhältnissen an Trennsäulenenden (Kathodenkammer).

Oberes Bild: Beispiel für Kalium-Trennungen nach Brewer mit der in Abbildung 3 dargestellten Zelle. Der nicht-stetige Anreicherungsverlauf ist durch Störungen des Gegenstromgleichgewichts bedingt.

Unteres Bild: Beispiel einer Rubidium-Trennung mit der in Abbildung 4 dargestellten Apparatur.

Die selbst-stabilisierende Gegenstrom-Elektrolyse zeichnet sich durch große apparative Einfachheit aus, da jegliche Regeleinrichtungen entfallen und die Anlage daher keine beweglichen Bauteile mehr enthält. Das Verfahren erwies sich in zahlreichen Dauerversuchen über Wochen und Monate als sehr zuverlässig. Bemerkenswert ist auch die außergewöhnlich hohe Trennschärfe, welche die als Trennsäulen verwendeten, in Kammern unterteilten Tröge besitzen. Es werden in der Regel größenordnungsmäßig 1000 theoretische Böden pro Meter erreicht.

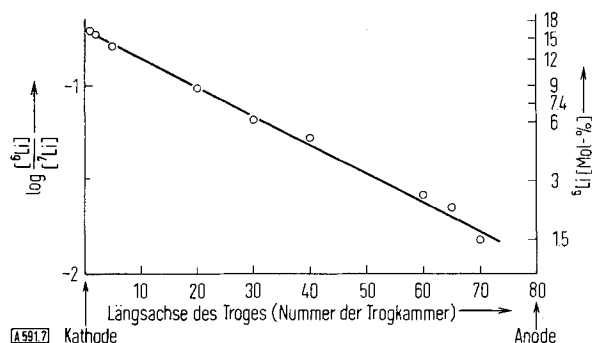


Abb. 7. Verteilung der Lithiumisotope (natürliches Gemisch: 7,4 Mol-%  $^6\text{Li}$ ) längs einer Trennsäule im Zustand der Endtrennung mit der in Abbildung 4 skizzierten Apparatur. Der Trenneffekt wirkt über den gesamten Säulenbereich.

(Die Trennsäule bestand aus 80 Kammern und wurde nach dem Filterpressenprinzip in abwechselnder Folge aus U-förmigen Gummidichtungen und quadratischen Trennplatten zusammengesetzt; Öffnungen in den Trennplatten waren mit feinporiger Nylongaze (Porenweite  $53\ \mu\text{m}$ ) überklebt. Die gesamte Säulenlänge betrug ca. 65 cm, der Säuleninhalt ca. 1,2 l).

Das Verfahren wurde bisher erfolgreich zur Isotopentrennung am Lithium<sup>[33,34]</sup> (siehe auch Abb. 7), Kalium<sup>[35,36]</sup>, Rubidium<sup>[37]</sup>, Calcium<sup>[38]</sup>, Stron-

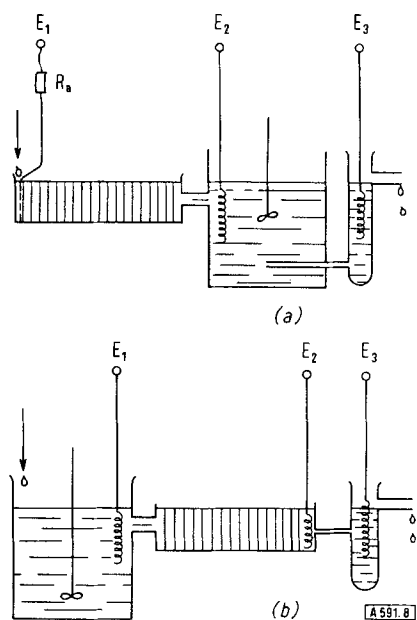


Abb. 8. (a): Anordnung zur Anreicherung der schneller wandernden Komponente. Vorratsbehälter mit dem natürlichen Isotopengemisch am Überlaufende der Trennsäule. (b): Anordnung zur Anreicherung der langsamsten Komponente. Vorratsbehälter am Zulaufende der Trennsäule.

Die Trennung geht zwischen den Elektroden  $E_1$  und  $E_2$  vorstatten. Zwischen  $E_2$  und der Hilfselektrode  $E_3$  wird außerdem eine zusätzliche Potentialdifferenz angelegt, die so groß sein muß, daß trotz der Strömung kein Salz aus Vorratsbehälter und Trog entweichen kann. Der Ohmsche Widerstand  $R_a$  dient gegebenenfalls zur Stabilisierung (vgl. [31b]).

[33] W. Thiemann u. K. Wagener, Z. Naturforsch. 18a, 228 (1963).

[34] D. Behne u. K. Wagener, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 378 (1965).

[35] K. Wagener, unveröffentlicht.

[36] K. Wagener u. D. Behne, unveröffentlicht.

[37] K. Clusius u. K. Wagener, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 701 (1961); Angew. Chem. 73, 476 (1961); K. Clusius, M. Huber u. K. Wagener, J. Chim. physique 60, 263 (1963); K. Wagener, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

[38] K. Wagener u. H. D. Freyer, unveröffentlicht.

tium<sup>[35]</sup> und Kohlenstoff (Formiat)<sup>[39]</sup> sowie zur Trennung von Seltenen Erden<sup>[35]</sup> und zur Reinstdarstellung verschiedener Alkalimetallsalze<sup>[40]</sup> eingesetzt. Abbildung 8 zeigt Anordnungen (mit einem Endbehälter), die zur Anreicherung der schnellsten oder langsamsten Komponenten eines Ionengemisches geeignet sind.

### 3. Ausnutzung von Dissoziations- und Komplexbildungsgleichgewichten in homogener Phase

Die bei der Ionenwanderung in wäßrigen Lösungen beobachteten Isotopieeffekte sind in den bisher bekannten Fällen (sofern man von den Wasserstoffisotopen absieht) von der Größenordnung  $\Delta u/u = 10^{-3}$ . Demgegenüber treten in chemischen Austauschgleichgewichten normalerweise zehnfach größere Isotopieeffekte auf, nämlich (bei nicht zu schweren Nukliden)  $\Delta K/\bar{K} \approx 10^{-2}$  (= relative Differenz der Gleichgewichtskonstanten)<sup>[41]</sup>, so daß deren Ausnutzung zur Isotopenanreicherung viel vorteilhafter erscheint.

Will man nun die Vorteile des gegenstromelektrolytischen Trennprozesses (Selbst-Kaskadierung, hohe Bodenzahldichte) mit dem in der Regel großen Isotopieeffekt eines Austauschgleichgewichtes kombinieren, so hat man nach geeigneten Ionenaustauschgleichgewichten (Komplexbildung) in homogener Phase zu suchen<sup>[42]</sup>. Der einfachste Modellfall wäre die Dissoziation eines 1-1-wertigen Salzes, bei dem etwa das Metall M aus zwei Isotopen bestehen möge. An der Wanderung im elektrischen Feld nehmen nur die Ionen teil, während die strömende Flüssigkeit geladene und ungeladene Teilchen gleichermaßen transportiert. Ein Isotopieeffekt im Dissoziationsgleichgewicht  $\text{MX} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{X}^-$  äußert sich darin, daß im zeitlichen Mittel die Ladungszahlen  $\bar{z}_1$  und  $\bar{z}_2$  für die beiden Isotope verschieden sind, da dasjenige Isotop, dessen Dissoziationskonstante etwas größer ist, auch etwas bevorzugt in der Ionenform vorliegen wird<sup>[\*]</sup>. Auf diese Weise überträgt sich der Isotopieeffekt des Dissoziationsgleichgewichtes dem Isotopieeffekt der Wanderungsgeschwindigkeit der isotopen Komponenten. Geht man davon aus, daß der Gleichgewichts-Isotopieeffekt wesentlich größer ist als derjenige, der sich bei der Wanderung der freien Ionen zeigt, so kann man sich zur Optimierung des Trennprozesses darauf be-

[39] W. Thiemann, Dissertation, Technische Universität Berlin, 1966.

[40] P. Schmeling, unveröffentlicht.

[41] Vgl. z.B. S. S. Roginski: Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1962. – Im Fall der Lithiumisotope sind von D. A. Knyazev u. E. V. Sklenskaya [Ž. fiz. Chim. 37, 2094 (1963)] durch Austausch zwischen dem Aquokomplex und dem Komplex mit Uramil-7,7-diessigsäure Isotopieeffekte bis zu 7,6% gemessen worden.

[\*] Im obigen Beispiel gilt für das Isotop 1:

$$\bar{z}_1 = \frac{[\text{M}_1^+]}{[\text{M}_1\text{X}] + [\text{M}_1^+]} \quad \text{und} \quad K_1 = \frac{[\text{M}_1^+][\text{X}^-]}{[\text{M}_1\text{X}]}$$

Ladungszahl und Dissoziationskonstante sind verknüpft durch

$$\frac{1}{\bar{z}_1} = \frac{[\text{X}^-]}{K_1} + 1.$$

schränken, nach den Bedingungen zu suchen, unter denen  $\Delta\bar{z} = \bar{z}_1 - \bar{z}_2$  maximal wird, da sich die resultierenden Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Isotope dann am meisten unterscheiden werden. In dem einfachen Fall des angeführten Dissoziationsgleichgewichts wird das Maximum von  $|\Delta\bar{z}|$  beim Dissoziationsgrad 0,5 erreicht (der auf das Element M zu beziehen ist und nicht auf eines seiner Isotope) [\*\*]. Man hat daher die Konzentrationen im Elektrolyten (Salz, Komplexbildner) so zu wählen, daß  $[MX] = [M^+]$  wird. Unter diesen Umständen ist  $\Delta\bar{z}/\bar{z} = (\Delta K/K)/2$ , d.h. der Isotopieeffekt, der bei der Ionenwanderung ausgenutzt und durch Kaskadierung vervielfacht werden kann, ist halb so groß wie der Isotopieeffekt des Dissoziationsgleichgewichts [43].

Komplexe, die in diesem Sinne für eine Isotopentrennung durch Ionenwanderung geeignet sind, müssen in ihrem Bildungsgleichgewicht hinreichend große Isotopieeffekte  $\Delta K/K$  zeigen. Außerdem darf die Komplexbildungskonstante keine zu extremen Werte haben, sondern sollte etwa zwischen 1 und  $10^2$  liegen; es werden also schwache Komplexe benötigt.

Abbildung 9 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit des beobachteten Isotopieeffektes bei der Ionenwanderung des Lithiums im Acetatsystem [34]. In sehr verdünnten Lösungen wird ein konzentrationsunabhängiger Isotopieeffekt beobachtet; er geht ohne Zweifel auf den Beweglichkeitsunterschied der freien isotonen Ionen zurück. Mit zunehmender Konzentration des Lithium-

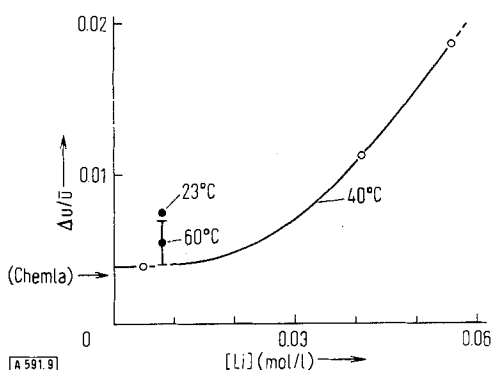


Abb. 9. Relativer Beweglichkeitsunterschied der  $^6\text{Li}$ - und  $^7\text{Li}$ -Ionen in  $1/2\text{ N}$  Essigsäure in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration der Lithiumsalz-Lösung.

$$[**] \quad \Delta\bar{z} = \bar{z}_1 - \bar{z}_2 = 1/([X^-]/K_1 + 1) - 1/([X^-]/K_2 + 1) \\ \approx \frac{[X^-]/K}{([X^-]/K + 1)^2} \cdot \frac{\Delta K}{K}$$

Der Wert dieses Bruches wird maximal für  $[X]/K = 1$ , d.h. beim Dissoziationsgrad 0,5.

[42] Bereits H. Martin (vgl. [29]) dachte 1949 an die Möglichkeit, den sich im Gleichgewicht einer unvollständigen Dissoziation eventuell zeigenden Isotopieeffekt durch Ionenwanderung zur Trennung der Komponenten auszunutzen. Doch die von ihm 1958 beim Magnesium erzielte Anreicherung und der daraus berechnete Isotopieeffekt waren sehr klein, so daß er 1964 die Ansicht äußerte, die Effekte seien wohl überwiegend kinetischer Natur, also auf Geschwindigkeitsunterschiede der freien Ionen zurückzuführen.

[43] D. Behne, H. D. Freyer u. K. Wagener, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 69, 893 (1965); K. Wagener, ibid. 64, 1163 (1960).

[44] G. N. Lewis u. R. T. Mac Donald, J. Amer. chem. Soc. 55, 3058 (1933); J. chem. Physics 1, 341 (1933).

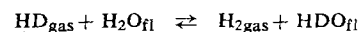
acetats steigt der Isotopieeffekt stark; ein Maximum wäre nach den obigen Ausführungen in etwa  $1\text{ N}$  Lösungen zu erwarten.

Der Nachteil, daß bei Vervielfachung des Gleichgewichts-Isotopieeffektes durch Ionenwanderung nur ein Teil des Elementareffektes wirksam wird, dürfte meist durch die Vorteile und Bequemlichkeiten kompensiert werden, die ein kontinuierlicher Prozeß wie die Ionenwanderung in Lösungen gegenüber einem Austausch zwischen zwei Phasen (vgl. z.B. Abschn. 5) bietet.

#### 4. Unmittelbare Elektrolysen

Bei der elektrolytischen Zersetzung unterscheiden sich die Abscheidungsgeschwindigkeiten isotoper Ionen. Ganz besonders drastisch tritt dieser Effekt bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers in Bezug auf die Wasserstoffisotope auf. Leichter Wasserstoff wird bevorzugt abgeschieden, so daß mit fortschreitender Elektrolyse die Deuterium-Konzentration im wäßrigen Elektrolyserückstand ansteigt. Auf diese Weise haben Lewis und Mac Donald 1933 erstmalig reines  $\text{D}_2\text{O}$  aus einer wäßrigen alkalischen Lösung dargestellt [44].

Der elementare Trennfaktor  $\alpha$  (= Quotient der H/D-Werte im abgeschiedenen Gas und im wäßrigen Elektrolyten) beträgt — je nach Versuchsbedingungen — etwa 3 bis 12. In technischen Elektrolysezellen werden Werte von etwa 5 erreicht. Ohne Stromfluß stellt sich das Gleichgewicht der Austauschreaktion



ein, die durch das Elektrodenmetall katalysiert wird; bei  $25^\circ\text{C}$  beträgt die Gleichgewichtskonstante  $K = \frac{[\text{H}_2][\text{HDO}]}{[\text{HD}][\text{H}_2\text{O}]} = 3,8$ . Ein äußerer Stromfluß überlagert einen kinetischen Trenneffekt, dessen Maximum bei einer Stromdichte erreicht wird, die etwa der zehnfachen Austauschstromdichte entspricht. Ein früher vermuteter Zusammenhang des kinetischen Trenneffektes mit der Wasserstoffüberspannung an Metallen liegt nach neueren Untersuchungen offenbar nicht vor [45]. Dennoch hängt  $\alpha$  stark vom Elektrodenmetall sowie dessen Oberflächenbeschaffenheit ab; durch Verunreinigungen oder Alterung der Kathodenoberfläche wird  $\alpha$  stets herabgesetzt. Hingegen haben Art und Konzentration der Elektrolytlösung sowie der Deuteriumgehalt wenig Einfluß auf  $\alpha$ . Bei Temperaturerhöhung wird  $\alpha$  in den meisten Fällen erniedrigt [46]. Es wird vermutet, daß für den kinetischen Isotopieeffekt bei der Wasserstoffabscheidung die Entladungsreaktion verantwortlich ist [47].

Technisch elektrolysiert man in Zellen mit NaOH- oder KOH-Lösung und Nickel- oder Eisen-Kathoden, die zu Kaskaden angeordnet werden. Dabei wird in

[45] G. P. Lewis u. P. Ruetschi, J. physik. Chem. 66, 1487 (1962); W. Vielstich, H. Schuchardt u. M. v. Stackelberg, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 645 (1963); H. v. Buttlar, W. Vielstich u. H. Barth, ibid. 67, 650 (1963).

[46] L. P. Roy, Canad. J. Chem. 40, 1452 (1962); M. S. Raman, R. Kumar u. R. L. Datta, Z. Naturforsch. 18a, 347 (1963).

[47] B. E. Conway u. M. Salomon, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 331 (1964).



jeder Stufe die Elektrolyse nur soweit betrieben bis etwa 1/10 der eingesetzten Wassermenge zurückbleibt. Danach wird das Wasser (nach Neutralisation mit CO<sub>2</sub>) vom Elektrolyten abdestilliert und in die nächste Stufe geleitet. Der entwickelte Wasserstoff, der in den letzten Stufen ebenfalls nennenswerte Mengen an Deuterium enthält, wird zu Wasser verbrannt und der jeweils vorhergehenden Stufe zugeleitet. Da schwerer Wasserstoff neben leichtem Wasserstoff im natürlichen Wasser nur etwa im Verhältnis 1:7000 enthalten ist, müssen sehr große Mengen aufgearbeitet werden<sup>[48]</sup>.

Verglichen mit anderen Verfahren der Schwerwasser-Gewinnung ist beim Elektrolyseprozeß der Energieverbrauch besonders hoch. Deshalb werden heute andere Methoden zur Voranreicherung benutzt (Isotopenaustausch zwischen H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>O oder NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>, Wasserdestillation, Tieftemperaturrektifikation von flüssigem Wasserstoff)<sup>[49]</sup>. Zur Endanreicherung finden aber auch heute noch Elektrolyseanlagen Verwendung, da sie außer dem hohen Trennfaktor eine große Betriebssicherheit beim Umgang mit dem wertvollen angereicherten Material bieten.

Bei anderen Elementen sind die elementaren Trennfaktoren wesentlich kleiner. Im Fall der Lithiumisotope wurden an Quecksilberkathoden Werte von  $\alpha = 1,069$  erreicht<sup>[50]</sup>. *Selecki* diskutiert einen kontinuierlichen Prozeß, bei dem die kathodische Quecksilberphase und die wäßrige Elektrolytlösung im Gegenstrom aneinander vorbeigeführt werden<sup>[51]</sup>. Bei den Kaliumisotopen wurde an Quecksilberkathoden  $\alpha = 1,0054$  beobachtet<sup>[52]</sup>.

Eine Fraktionierung der Sauerstoffisotope findet bei der Schwerwasser-Elektrolyse gleichzeitig statt; doch reicht der elementare Trennfaktor 1,03<sup>[53]</sup> für eine praktische Ausnutzung bei weitem nicht aus. Für die Stickstoffisotope ergab sich bei der elektrolytischen Zersetzung von Ammoniumchlorid an Quecksilberkathoden  $\alpha = 1,006$ <sup>[54]</sup>.

## 5. Verfahren mit Hilfe eines heterogenen Isotopenaustausches

### 5.1. Ionenaustauschgleichgewichte

Die Ionenaustauschchromatographie hat für die Isotopentrennung wenig Bedeutung erlangt. Den Vorteilen dieser Methode, bei geringstem apparativen

Aufwand vielseitig anwendbar zu sein und eine hohe Bodenzahldichte zu liefern, stehen einige schwerwiegende Nachteile gegenüber<sup>[55]</sup>. So hat sich gezeigt, daß die Isotopieeffekte im Austauschgleichgewicht zwischen der austauschenden Phase und der wäßrigen Elektrolytlösung meist nur von der Größenordnung 10<sup>-3</sup> oder gar noch kleiner sind. Die Unterschiede der freien Energie zwischen dem Zustand am Ionenaustauscher und in Lösung sind für isotope Ionen fast gleich<sup>[56]</sup>. Weiterhin stellt sich das Austauschgleichgewicht zwischen der festen ionenaustauschenden Phase und der Elektrolytlösung meist recht langsam ein, so daß der Durchsatz durch eine Ionenaustauschersäule zwangsläufig sehr klein gehalten werden muß, sofern man hohe Bodenzahldichten erhalten will. Ein weiterer Nachteil ist, daß man infolge der immobilen festen Phase einen diskontinuierlichen Prozeß betreiben muß.

Der erste erfolgreiche Versuch zu einer Isotopenentmischung, und zwar zur Trennung der Lithiumisotope, wurde 1938 von *Taylor* und *Urey* an einem Zeolith-Austauscher ausgeführt<sup>[57]</sup>. Dabei wurde der elementare Trennfaktor zu 1,022 berechnet; dieser Wert erscheint jedoch zweifelhaft, und spätere Messungen an Zeolithen ergaben wesentlich kleinere Werte<sup>[58]</sup>, 1,004 bis 1,005. Versuche an Harzaustauschern (Dowex 50-Typ) ergaben für den elementaren Trennfaktor der Li-Isotope Werte zwischen 1,002 und 1,0027<sup>[59]</sup>.

Die Abhängigkeit des Isotopieeffektes vom Vernetzungsgrad sowie vom Eluierungsmittel wurde ebenfalls untersucht<sup>[60]</sup>. *Dickel* und *Richter*<sup>[61]</sup> bestimmten in Gleichgewichtsversuchen direkt den Elementareffekt und konnten die Konzentrationsabhängigkeit untersuchen. Sie fanden ein ausgeprägtes Maximum in etwa 0,1 N Lösungen, in denen der Trennfaktor den Wert 1,012 erreicht. Das leichte Isotop <sup>6</sup>Li wird dabei bevorzugt am Austauscher gebunden.

Bei den Borisotopen konnte für Borsäure-Lösungen an einem Anionenaustauscher (Amberlite CG-400) eine <sup>10</sup>B-Abreicherung von 19,7% auf 14,8% erzielt werden<sup>[62]</sup>; der elementare Trennfaktor ergab sich zu 1,016. An Dowex 50 wurde die Trennung der Radioisotope <sup>22</sup>Na und <sup>24</sup>Na untersucht<sup>[63]</sup>; der elementare Trennfaktor variiert hier – je nach Temperatur – zwischen 1,00007 und 1,00018<sup>[64]</sup>. Auch bei den Uran-

[48] Nach der Rayleigh-Formel  $\left(\frac{N}{N_0}\right) \cdot \left(\frac{1-N_0}{1-N}\right)^{1/\alpha} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{\alpha-1}{\alpha}}$  ist z. B. zur Herstellung von 1 l (V = 1) schwerem Wasser mit 99 Atom-% Anreicherung (N = 0,99) (N<sub>0</sub> = 1/7000) bei einem Trennfaktor  $\alpha = 5$  eine Menge von ca. V<sub>0</sub> = 2·10<sup>5</sup> l natürlichen Wassers erforderlich.

[49] Vgl. z. B. G. M. Murphy: Production of Heavy Water. National Nuclear Energy Ser., Div. III-4F. McGraw-Hill Inc., New York 1955; E. W. Becker, Angew. Chem. 68, 6 (1956); A. P. Murrenhoff, Kerntechn., Isotopentechn. u. -chem. 6, 558 (1964); U. Schindewolf, Atomwirtschaft 9, 571 (1964).

[50] B. Collén, Acta chem. scand. 17, 2410 (1963); 18, 805 (1964).

[51] A. Selecki in: Dritte Arbeitstagung über stabile Isotope, Tagungsbericht, Leipzig 1963. Akademie-Verlag Berlin, 1965, S. 265; Nature (London) 201, 61 (1964).

[52] D. A. Hutchison, J. chem. Physics 14, 401 (1946).

[53] H. E. Watson, J. appl. Chem. 3, 556 (1953).

[54] H. L. Johnston u. D. A. Hutchison, J. chem. Physics 13, 536 (1945).

[55] Vgl. den Beitrag von E. Glueckauf in H. London: [1b], S. 209.

[56] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 51, 1235 (1955).

[57] T. I. Taylor u. H. C. Urey, J. chem. Physics 6, 429 (1938).

[58] R. Lindner u. T. Bergdahl, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 919 (1960).

[59] R. E. Blanco, A. H. Kibbey, J. I. Land u. J. T. Roberts, Oak Ridge National Lab., Tenn., Rept. CF-53-11-47 (1953); M. H. Studier, J. K. Brody u. J. I. Mech, Argonne National Lab., Ill., Rept. ANL-5450 (1955), S. 33; F. Menes, E. Saito u. E. Roth in: Proc. Intern. Symp. Isotope Separation, Amsterdam 1957. North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1958, S. 227.

[60] D. A. Lee u. G. M. Begun, J. Amer. chem. Soc. 81, 2332 (1959); E. Glueckauf, ibid. 81, 5262 (1959).

[61] G. Dickel u. K. Richter, Z. Naturforsch. 19a, 111 (1964).

[62] Y. Yoneda, T. Uchijima u. S. Makishima, J. phys. Chem. 63, 12 (1959); ibid. 63, 2057 (1959).

[63] R. H. Betts, W. E. Harris u. M. D. Stevenson, Canad. J. Chem. 34, 65 (1956).

[64] E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 54, 1203 (1958).

isotopen konnte an einer Dowex 50-Säule die  $^{234}\text{U}$ -Häufigkeit um 4–5 % verschoben werden [65].

Die besten Ergebnisse an Harzaustauschern wurden von *Spedding*, *Powell* und *Svec* bei der Trennung der Stickstoffisotope über  $\text{NH}_4^+$ -Ionen erzielt [66]. Der elementare Trennfaktor ist in diesem Fall mit 1,025 besonders groß. Das ist der Tatsache zuzuschreiben, daß sich hier zwei Gleichgewichte überlagern, nämlich das des Austausches zwischen gebundenen und freien  $\text{NH}_4^+$ -Ionen sowie das des Austausches zwischen freien Ammoniumionen und gelöstem Ammoniak, wobei das letztgenannte Gleichgewicht offenbar den wesentlichen Anteil zum gesamten Trennfaktor liefert. Die Autoren verbanden mehrere Trennkolonnen in cyclischer Weise, wodurch die mit  $\text{NH}_4^+$ -Ionen beladene Austauscherzone durch sukzessives Eluieren mit  $\text{NaOH}$  über eine sehr große Strecke geführt werden konnte; außerdem regenerierten sie die an  $^{15}\text{N}$  abgereicherte Front der wandernden Zone in Abständen mit frischer Lösung von natürlicher Isotopenzusammensetzung. Durch diesen chromatographischen Prozeß konnte der  $^{15}\text{N}$ -Gehalt von 0,36 auf 44,8 % gebracht werden, was einem Trennfaktor von 225 entspricht.

*Panchenkov* [67] beschreibt ein Verfahren zum kontinuierlichen Gegenstrom-Ionenaustausch, das der Methode von *Spedding* und *Powell* ähnlich ist, aber durch eine mobile Austauscherphase noch eine effektivere Trennung erlauben soll.

Versuche, den heterogenen Isotopenaustausch an Ionenaustauschern mit einer elektrolytischen Ionenwanderung zu kombinieren, unternahmen *Blasius* und *Neumann* [68]. Aus ihren Versuchen mit den Isotopen  $^{134}\text{Cs}$  und  $^{137}\text{Cs}$  an einer Dowex 50-Säule ergab sich ein elementarer Isotopieeffekt vom Betrag 1,0011, der damit praktisch demjenigen der Ionenwanderung in geschmolzenem Natriumnitrat [2] entspricht. Daraus ist zu schließen, daß der Isotopieeffekt des heterogenen Isotopenaustausches sehr klein sein muß. Ähnliche Versuche einer japanischen Arbeitsgruppe [69], in zweidimensionaler Anordnung ausgeführt, ergaben für die Lithiumisotope – je nach Anion und Versuchsbedingungen – Elementareffekte von 1,0049 bis 1,0069, die sich aus Gleichgewichtseffekten und kinetischen Beiträgen zusammensetzen.

## 5.2. Austauschelektrolysen

Der diesem Verfahren zugrundeliegende Trenneffekt kommt durch das Austauschgleichgewicht zwischen einer Amalgamphase und einer Elektrolytlösung, also

[65] F. H. *Spedding* u. J. E. *Powell*, Ames Lab., Iowa, Rept. ISC-475 (1954, declassified 1958).

[66] F. H. *Spedding*, J. E. *Powell* u. H. J. *Svec*, J. Amer. chem. Soc. 77, 6125 (1955).

[67] V. I. *Gorshkov*, I. A. *Kuznetsov* u. G. M. *Panchenkov*, Doklady Akad. Nauk SSSR 143, 643 (1962); Ž. fiz. Chim. 36, 611 (1962); G. M. *Panchenkov*, J. Chim. physique 60, 107 (1963).

[68] E. *Blasius* u. W. *Neumann*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 65, 475 (1961).

[69] H. *Kakihana*, Y. *Mori* u. T. *Hoshino*, Bull. chem. Soc. Japan 35, 2055 (1962); Nippon Genshiryoku Gakkai-Si 6, 65 (1964); Chem. Abstr. 62, 2441 (1965).

einer elektronenleitenden und einer ionenleitenden Phase, zustande. Ein Ionenaustausch zwischen diesen beiden Phasen wird Austauschelektrolyse genannt. Der elementare Trenneffekt einer solchen Austauschelektrolyse kann vervielfacht werden, wenn beide Phasen im Gegenstrom durch eine Kolonne geführt werden.

*Lewis* und *Mac Donald* [70] wendeten dieses Verfahren 1936 erstmalig an, und zwar zur Trennung der Lithiumisotope. In einem vertikalen Rohr ließen sie Amalgamtröpfchen durch eine aufsteigende alkoholische Lithiumchlorid-Lösung fallen. Am Fuß der Kolonne wurde das Lithium aus der Amalgamphase mit alkoholischer Salzsäure ausgewaschen und diese  $\text{LiCl}$ -Lösung erneut eingesetzt. Die Autoren erreichten auf diese Weise innerhalb 24 Stunden eine Anreicherung des  $^6\text{Li}$  von 8 % auf 16,3 %; der elementare Trennfaktor wird mit 1,02 angegeben. Aus neuerer Zeit liegen zwei Patente vor, in denen aber keine näheren Angaben über die Versuchsbedingungen zu finden sind [71]. Der wesentliche Fortschritt scheint darin zu bestehen, daß Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet wird; der elementare Trenneffekt zwischen der Amalgamphase und Dimethylformamid beträgt etwa 1,05 [72].

Nach dem gleichen Prinzip ist vor kurzem von *Arkenbout* und Mitarbeitern [73] eine Austauschelektrolyse beschrieben worden, die nach Meinung der Autoren für eine Lithiumisotopen-Anreicherung in technischem Maßstab geeignet ist. In einer 2 m langen, mit Sand gefüllten Trennsäule von 2,5 cm Durchmesser werden bei Durchflußraten der beiden Phasen von  $0,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$  etwa 10 theoretische Böden erreicht. Verfahrenstechnische Schwierigkeiten der Phasenumkehr am oberen Kolonnenende (kathodischer Rückfluß), an dem das Lithium aus der Elektrolytphase in die Amalgamphase übergeführt werden muß, konnten durch Verwendung von *n*-Propylamin (an Stelle von Dimethylformamid) als Lösungsmittel der Elektrolytphase beseitigt werden.

Ähnliche Verfahren auf der Grundlage einer Austauschelektrolyse sind auch für chemische Trennungen (Trennung von Seltenen Erden sowie U/Th-Gemischen und Abtrennungen von Spaltprodukten aus Kernbrennstoffen) angewendet worden [74]. Der Austausch findet hierbei in der Schmelze zwischen einer metallischen Phase (flüssiges Bi oder Zn) und einer Salzphase ( $\text{LiCl/KCl}$ -Schmelze) statt.

[70] G. N. *Lewis* u. R. T. *Mac Donald*, J. Amer. chem. Soc. 58, 2519 (1936).

[71] E. *Saito*, Franz. Pat. 1195421 (1959); Brit. Pat. 902755 (1962).

[72] L. *Perret*, L. *Rozand* u. E. *Saito*, France. Commissariat à l'Énergie Atomique, Rept. CEA-1029 (1958).

[73] G. J. *Arkenbout*, Dissertation, Universität Utrecht, 1965; G. J. *Arkenbout*, A. J. H. *Boerboom* u. W. M. *Smit*, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 70, 658 (1966); A. J. *van Bennekom*, G. J. *Arkenbout* u. W. M. *Smit*, ibid. 71, 215 (1967).

[74] H. *Hohn*, Research 3, 415 (1950); P. *Josephson* u. L. *Burkhardt*, Ames Lab., Iowa, Rept. IS-420 (1962); P. *Chiotti*, Rept. IS-660 (1963); P. *Chiotti*, Ind. Engng. Chem., Process Design Develop. 4, 299 (1965).

## 6. Schlußbetrachtung

Es stellt sich die Frage, nach welchen Gesichtspunkten für ein gegebenes Trennproblem ein Verfahren zu wählen ist. Wichtigster Gesichtspunkt hierfür ist die Größenordnung der gewünschten Produktmenge.

Wenn einmalig kleine Mengen benötigt werden (etwa 1 mol oder weniger), so spielen ökonomische Erwägungen im allgemeinen keine Rolle. Wichtig ist vielmehr, daß man möglichst bereits in einer einzelnen Trennsäule eine hohe Anreicherung erzielt. Ein weiterer Gesichtspunkt, der gerade für das Laboratorium Bedeutung hat, ist, daß man möglichst eine Anlage zur Verfügung haben sollte, mit der je nach Bedarf verschiedene Isotope getrennt werden können.

Für Kilogramm- oder Tonnenmengen spielen dagegen ökonomische Gesichtspunkte die Hauptrolle. Die erforderliche Anlagengröße, um ein Produkt von gewünschter Konzentration und Menge pro Zeiteinheit zu erzielen, die Anlaufzeit der Anlage bis zum vorgesehenen Anreicherungsgrad sowie der Energieverbrauch sind proportional  $1/\epsilon^2$ . Das hat die wichtige Konsequenz, daß bei Isotopentrennungen in technischem

Maßstab ein großer Elementareffekt im allgemeinen wichtiger ist als daß man einem reversiblen Trennverfahren den Vorzug gegenüber einem irreversiblen gibt (siehe Einleitung). Zugleich ist die Möglichkeit zur Vervielfachung eines Elementareffektes mitentscheidend bei der Verfahrenswahl. Die jeweils günstigste Lösung dieser Probleme muß für jede Trennaufgabe speziell gefunden werden.

Inwieweit elektrochemische Trennverfahren für eine Isotopenanreicherung im technischen Maßstab Interesse finden können, muß im Einzelfall geprüft werden. Hoffnungen darf man wohl nur für leichte bis höchstens mittelschwere Elemente hegen. Für einige Verfahren im Laboratoriumsmaßstab (Ionenwanderung in Salzschnmelzen<sup>[12]</sup> oder Lösungen<sup>[35]</sup> sowie Austauschelektrolysen<sup>[73]</sup>) liegen Abschätzungen der Herstellungskosten für ein Produkt bestimmter Konzentration vor. Doch dürften diese Zahlen allein für einen kritischen Vergleich verschiedener Verfahren noch nicht ausreichen. Dazu müßten die bei den einzelnen Verfahren unterschiedlichen technologischen Schwierigkeiten mitberücksichtigt werden.

Eingegangen am 3. Oktober 1966  
ergänzt am 22. Juni 1967 [A 591]

## Synthese und Reaktionen der Alkynylamine<sup>[1]</sup>

VON H. G. VIEHE [\*]

*Alkynylamine  $R-C\equiv C-NR_2^1$  sind erst seit wenigen Jahren bekannt. Es handelt sich um beständige Verbindungen, die zum Teil mittlerweile sogar im Handel erhältlich sind. Ihre große Reaktionsfähigkeit gegenüber elektrophilen Stoffen und auch gegenüber nukleophilen Verbindungen (vor allem unter Säurekatalyse) macht sie zu vielseitigen Ausgangsverbindungen. Von praktischem Interesse ist auch ihre Anwendung als Kondensationsmittel in der Peptidsynthese. Als Anhydrierungsmittel gegenüber organischen Säuren sind sie dem Dicyclohexylcarbodiimid überlegen. Mit polaren Mehrfachbindungen und dipolaren Systemen kondensieren sie unter Ringbildung.*

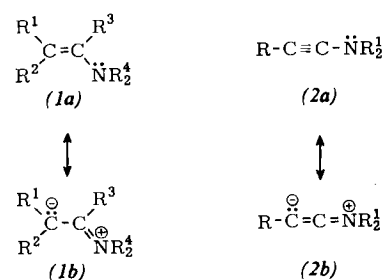
### 1. Einleitung

Alkenylamine (1) (Enamine) sind seit vielen Jahren gut bekannt<sup>[2,3]</sup>. Alkynylamine (2) (Inamine<sup>[4]</sup> [\*\*]) wurden erst 1958 zum erstenmal synthetisiert.

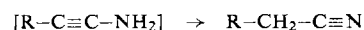


Beide Verbindungsklassen sind durch die Konjugation ihrer Mehrfachbindung mit der Aminogruppe charakterisiert. Das bedeutet, daß sie sowohl mit dem Stick-

stoffatom als auch mit dem dazu  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatom nucleophil reagieren können, im Sinne der Grenzstrukturen (1a) und (1b) bzw. (2a) und (2b).



Nach den bisherigen Erfahrungen muß die Aminogruppe bei den Inaminen tertiär sein. Alle Versuche zur Synthese von Inaminen mit primärer Aminogruppe lieferten die tautomeren Nitrile<sup>[5-8]</sup>.



[\*] Doz. Dr. H. G. Viehe

Union Carbide European Research Associates S.A.  
95, rue Gatti de Gamond, Bruxelles 18 (Belgien)

[\*\*] Die einfache Bezeichnung Inamin [4] (Ynamine) ist auch von den Chemical Abstracts übernommen worden.

[1] Eine ausführlichere Behandlung dieser Verbindungsklasse findet sich in H. G. Viehe: Chapters on the Chemistry of Acetylenic Compounds. Marcel-Dekker Verlag, New York, geplantes Erscheinungsjahr 1968.

[2] J. Smuszkoicz, Advances org. Chemistry 4, 96 (1963).

[3] Der Name Enamine wurde eingeführt von G. Wittig u. H. Blumenthal, Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 1085 (1927).

[4] H. G. Viehe, Angew. Chem. 75, 638 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 477 (1963).

[5] I. J. Rinke, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas 39, 704 (1920); 46, 268 (1927); 48, 960 (1928).

[6] R. A. Raphaels Vorschlag [7], Acetylen-Grignard-Verbindungen mit Methoxylamin umzusetzen führt, wie vorausgesagt, zu substituierten Acetonitrilen [20].

[7] R. A. Raphael: Acetylenic Compounds in Organic Synthesis. Butterworth, London 1955, S. 61.

[8] H. G. Viehe u. E. Franchimont, Chem. Ber. 95, 319 (1962).