

Über die Trennung der Wasserstoffisotope durch elektrochemischen Austausch¹⁾

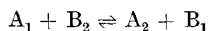
Von K. WETZEL und K.-D. SCHUMANN

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Bei der Solvation von Kationen (bzw. Anionen) auftretende Isotopeneffekte können durch ein einfaches elektrochemisches Austauschverfahren vervielfacht werden. Mit Hilfe dieses Verfahrens wird bewiesen, daß bei der Hydratation von Ag-Ionen H₂O bevorzugt vor HDO gebunden wird.

Austauschgleichgewichte der Art



können zur Trennung von Stoffgemischen 1/2 verwandt werden: Wird in einer Kolonne ein Gegenstrom²⁾ zwischen A₁ und A₂ einerseits und B₁ und B₂ andererseits erzeugt³⁾, so findet eine Auftrennung des Stoffgemisches in Kolonnenrichtung statt⁴⁾. Ein solcher Trennprozeß nimmt (nach Ablauf einer bestimmten Einstellzeit) stationäre Eigenschaften an, wenn an den Enden der Kolonne Vorgänge ablaufen, welche eine Zirkulation des Stoffgemischs gewährleisten: Umwandlung von A₁, A₂ in B₁, B₂ bzw. von B₁, B₂ in A₁, A₂⁵⁾ (Abb. 1).

¹⁾ 8. Mitteilung aus dem Institut für physikalische Stofftrennung, Leipzig (Direktor: Prof. Dr. J. MÜHLENPFORDT); 5. Mitteilung Bergakad. **11**, 173–180 (1959); 6. Mitteilung Z. physik. Chem. im Druck; 7. Mitteilung Chem. Techn. im Druck.

²⁾ Unter Gegenstrom soll in der vorliegenden Arbeit eine Bewegung bei der Phasen im Gegenstrom zueinander und relativ zur Kolonne verstanden werden.

³⁾ A₁, A₂ bzw. B₁, B₂ sind die Komponenten 1 und 2 im „Zustand“ A bzw. B; z. B. in einem bestimmten Aggregatzustand (wie bei der Gegenstromdestillation), bei einer bestimmten Temperatur (Trennröhr-Verfahren), unter einem bestimmten Druck (Harnkonzentrierung in der Niere), in Form einer bestimmten chemischen Verbindung (Isotopentrennung durch chemischen Austausch).

⁴⁾ W. KUHN, Chem. Ing. Techn. **25**, 12 (1953); B. HARGITAY u. W. KUHN, Z. Elektrochem. **55**, 539 (1951).

⁵⁾ Z. B. Verdampfung und Kondensation bei der Gegenstromdestillation. Ein solcher Vorgang soll auch bei den in dieser Arbeit untersuchten, homogenen Austauschverfahren als Phasenumkehr bezeichnet werden.

Bei heterogenen Austauschverfahren⁶⁾ kann der Gegenstrom durch Schwerekonvektion erzeugt werden. Ist das System $A_{1,2}/B_{1,2}$ einphasig (homogene Austauschverfahren), so kann bei Elektrolytlösungen an Stelle des Schwerfeldes ein elektrisches Feld treten. Für diese Methode ist die Bezeichnung „elektrochemischer Austausch“ bzw. „Gegen-

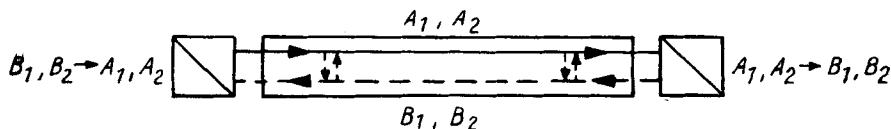


Abb. 1. Gegenstrom und Phasenumkehr in einer Kolonne

stromelektrolyse“⁷⁾ geprägt worden⁸⁾. Es soll zunächst ein Überblick über die bisher bekannten Varianten des elektrochemischen Austauschverfahrens gegeben werden, welche sich hinsichtlich der Mittel, mit denen Gegenstrom und Phasenumkehr bewirkt werden, in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden.

1. Nach H. MARTIN⁸⁾⁹⁾ wird der Gegenstrom zwischen den elektrisch geladenen Teilchen $A_{1,2}$ und den ungeladenen Partikeln $B_{1,2}$ durch Wechselwirkung zwischen einem elektrischen Feld und einer (z. B. durch eine Dosiereinrichtung aufgeprägten) Flüssigkeitsströmung erzeugt. Elektrische Feldstärke und Strömungsgeschwindigkeit müssen so aufeinander abgestimmt werden, daß die Komponenten 1 und 2 (z. B. die Isotope eines chemischen Elements) keiner elektrolytischen Überführung unterliegen.

Die Phasenumkehr wird durch besondere, genau zu regelnde chemische Operationen in den Elektrodenräumen erzwungen. Ein ähnliches Verfahren wurde von TWICHELL und Mitarbeitern¹⁰⁾ zur Anreicherung von ^{235}U entwickelt.

2. Nach dem Vorgang von E. SCHUMACHER¹¹⁾ wird in einem elektrischen Feld ein Gegenstrom zwischen den zu trennenden Metallkationen

⁶⁾ $A_{1,2}/B_{1,2}$ bilden wie bei der Gegenstromdestillation ein Zweiphasensystem.

⁷⁾ Der Begriff „Gegenstromelektrolyse“ wird vielfach auch auf ein Verfahren angewandt, welches auf Unterschieden in den Ionenwanderungsgeschwindigkeiten beruht.

⁸⁾ H. MARTIN, Z. Naturforschg. **4a**, 28 (1949).

⁹⁾ H. MARTIN u. E. HARMSSEN, Z. Elektrochem. **62**, 152 (1958); W. JACH, Dissertation, Kiel 1951; E. RUHTZ, Dissertation, Kiel 1951.

¹⁰⁾ L. P. TWICHELL, R. D. WILLIAMS u. A. CLARK, U. S. At. Energy, Comm. Y = 488 Rev. (1949).

¹¹⁾ E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta **40**, 221 (1957); **40**, 2322 (1957); **41**, 824 (1958); **41**, 1572 (1958); **41**, 1771 (1958); E. SCHUMACHER u. H. J. STREIFF, **40**, 228 (1957); **40**, 234 (1957).

und ihren Komplexanionen erzeugt. Die Phasenumkehr wird durch einen Konzentrationsgradienten des Komplexbildners in Kolonnenrichtung erzwungen. Für jede Komponente existiert dann eine Stelle in der Kolonne, an der sie eine stationäre Anreicherung erfährt („fokussieren der Ionenaustausch“).

3. Wegen der Temperaturabhängigkeit von Komplexbildungsgleichgewichten kann an Stelle des Konzentrationsgradienten auch ein Temperaturgradient treten. Über diesen Fall haben wir in einer früheren Arbeit ausführlicher berichtet¹²).

Bei solchen elektrochemischen Austauschprozessen laufen an den Elektroden (also an den Enden der Kolonne) chemische Vorgänge ab (Elektrodenvorgänge). Um eine Zirkulation der zu trennenden Komponenten zu gewährleisten, müssen diese Elektrodenvorgänge im allgemeinen durch besondere chemische Operationen kompensiert werden⁹). So entsteht bei der Trennung der Mg-Isotope durch Gegenstromelektrolyse wässriger $MgBr_2$ -Lösungen kathodisch $Mg(OH)_2$ und Wasserstoff. Das gebildete $Mg(OH)_2$ muß durch genau gesteuerte Zugabe von HBr ständig in $MgBr_2$ rückverwandelt werden. Zur Synthese des im Kathodenraum verbrauchten HBr kann das anodisch gebildete Brom herangezogen werden, welches der Anodenflüssigkeit laufend entzogen werden muß.

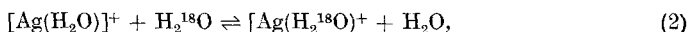
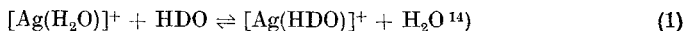
In Anbetracht der mit der Durchführung elektrochemischer Trennprozesse verknüpften experimentellen Schwierigkeiten haben wir nach den Bedingungen gesucht, welche erfüllt sein müssen, damit die erwähnten Elektrodenvorgänge identisch werden mit den Phasenumkehrreaktionen und außerdem zur Erzeugung des Gegenstromes keine besonderen Vorkehrungen erforderlich sind. Diese Bedingungen lauten:

1. A_1 und A_2 sind solvatisierte Kationen (bzw. Anionen) MB_1 und MB_2 .
2. B_1 und B_2 bilden gleichzeitig das Solvens.
3. Das Anodenmaterial besteht aus M.

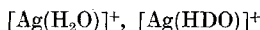
Die Verhältnisse sollen an folgendem Beispiel erläutert werden: Eine wässrige $AgNO_3$ -Lösung befindet sich in einer waagrecht angeordneten Kolonne (Abb. 2). An den Enden der Kolonne taucht je eine Silberelektrode in die Lösung ein. Beim Anlegen einer elektrischen Gleichspannung geht an der Anode Silber in Lösung, wird hydratisiert und wandert durch die Kolonne hindurch. An der Kathode werden die hydratisierten Ag-Ionen entladen; das dabei in Freiheit gesetzte Wasser wandert (unter dem Einfluß von Schwerekonvektion bzw. Diffusion) durch die Kolonne zurück. In der Kolonne herrscht somit ein Gegen-

¹²) K. WETZEL, Chem. Techn. **10**; 584 (1958).

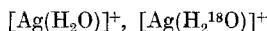
strom zwischen hydratisierten Ag^+ -Ionen und Wasser. Nach allem werden bei diesem Prozeß folgende Trennvorgänge¹³⁾ vervielfacht:



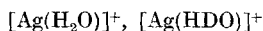
denn die Phasenumkehrreaktionen für diese Systeme laufen an den Elektroden spontan ab (Abb. 2). Die an der Kathode ankommenden Teilchen



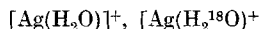
bzw.



werden in H_2O , HDO bzw. H_2O , H_2^{18}O verwandelt, während die zur Anode zurückkehrenden Lösungsmittelmolekeln mit dort in Lösung gehenden Silberionen die Teilchen



bzw.



zurückbilden.

Ein solcher Trennvorgang ist in doppeltem Sinne elektrochemischer Natur: Sowohl Gegenstrom als auch Phasenumkehr kommen unter dem

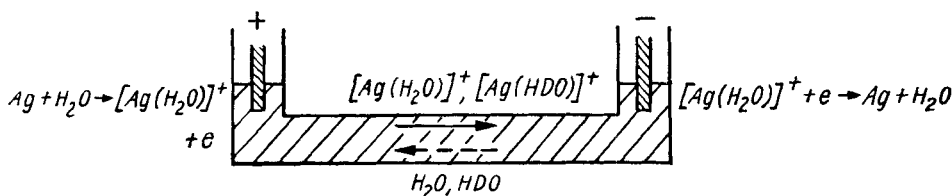


Abb. 2. Trennung der Wasserstoffisotope durch Kristallwasser—Wasser-Austausch

Einfluß eines elektrischen Feldes zustande. Weiterhin findet keine Umwandlung von elektrischer Energie in chemische Energie statt¹⁵⁾.

Die Trennvorgänge (Gl.1) und (Gl. 2) (Kristallwasser—Wasser-Austausch) werden so durch einen Gegenstromprozeß vervielfacht.

¹³⁾ Unterschiede in den Beweglichkeiten der mit H_2O bzw. HDO hydratisierten Ionen tragen ebenfalls zur Trennung bei.

¹⁴⁾ Genauer: $[\text{Ag}(\text{H}_2\text{O})_n]^+ + \text{HDO} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{H}_2\text{O}_{n-1}\text{HDO})]^+ + \text{H}_2\text{O}$ usw.

¹⁵⁾ Aus unseren Experimenten folgt für den Energiebedarf $6,5 \cdot 10^3$ kWh pro Mol D_2O . Bei hinreichend großem Trennparameter ist somit der beschriebene Prozeß ein Anreicherungsverfahren mit sehr niedrigem Energiebedarf.

Es kommt zu einer Anreicherung von D bzw. ^{18}O an der Kathode (Anode), wenn D bzw. ^{18}O bei der Hydratation von Silberionen bevorzugt (benachteiligt) wird.

Zu Beginn des Trennvorganges nehmen die Nitrationen ebenfalls am Strom- und Wassertransport teil, so daß der Kathodenraum an Elektrolyt verarmt, während die AgNO_3 -Konzentration im Anodenraum steigt. Dieser Konzentrationsgradient erzwingt eine Konzentrationsdiffusion, welche den Ag^+ -Ionenstrom verstärkt, den NO_3^- -Ionenstrom hingegen zunehmend schwächt. Nach einiger Zeit wird somit ein (annähernd) stationärer Zustand erreicht, in dem der elektrische Strom nur noch von den Kationen transportiert wird.

AgNO_3 -Konz. [Mol/l]	Stromstärke [Amp.]	Zeit [h]	$\frac{\text{mval Ag}^+}{\text{Mol H}_2\text{O}}$	D-Konz. im Anodenraum [Atom-%]	D-Konz. im Kathoden- raum [Atom-%]
1,0	0,065	30,5	0,30	1,13	1,11
1,0	0,065	80,5	0,79	1,16	1,10
1,2	0,050	110	1,30	1,10	1,03

Die Versuche wurden in einer sorgfältig thermostatierten Kolonne (Länge 15 cm, Durchmesser 0,4 cm, Temperatur 18 °C) durchgeführt. Es kann gezeigt werden, daß die Einstellzeit unter den angegebenen Bedingungen wenigstens 30 Tage beträgt. Somit ist es verständlich, daß bei unseren Versuchen die Isotopenanreicherung im Anodenraum dem Verhältnis Durchsatz/Betriebsinhalt annähernd proportional ist.

Die D-Isotopenkonzentrationen wurden sowohl massenspektrometrisch als auch durch Dichtebestimmung nach der Tropfenfallmethode ermittelt. Die nach den beiden Methoden gewonnenen Werte stimmten innerhalb der Meßfehlergrenzen überein. Eine Verschiebung der Sauerstoffisotopenzusammensetzung konnte nicht nachgewiesen werden. Die Experimente lassen zugleich einige Schlüsse auf die chemischen Austauschvorgänge (Gl. 1) und (Gl. 2) zu:

1. Entgegen den Befunden anderer Autoren¹⁶⁾ tritt bei der Hydratation von Kationen (zumindest bei der Hydratation des Silberions) ein

¹⁶⁾ J. N. E. DAY u. Mitarb., J. chem. Soc. (London) **1934**, 1593; H. ERLÉNMEYER u. H. GARTNER, Helv. Chim. Acta **17**, 970 (1934); H.-J. EMELEUS u. Mitarb., J. Chem. Soc. (London) **1934**, 1207; E. H. RIESENFELD u. H. E. RIESENFELD, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, (B) 1659 (1934).

Wasserstoff-Isotopeneffekt auf. Der Effekt erreicht offenbar erst nach einer beachtlichen Vervielfachung bequem meßbare Beträge.

2. Bei der Hydratation von Kationen (zumindest bei der Hydratation des Silberions) wird, in Übereinstimmung mit theoretischen Erwägungen von EYRING¹⁷⁾, H₂O bevorzugt vor HDO gebunden.

3. Für Sauerstoff konnte vorerst keine Verschiebung der Isotopenzusammensetzung nachgewiesen werden.

¹⁷⁾ H. EYRING, Proc. Nat. Acad. Sci. **19**, 78 (1933).

Leipzig, Institut für physikalische Stofftrennung der Forschungsgemeinschaft der naturwiss., techn. und med. Institute, Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Februar 1960.