

QUELLENPROFILE UND FILTERUNG BEI DER PHOTOCHEMISCHEN QUECKSILBER-ISOTOPENTRENNUNG

G. MÜLLER, D. HESSEL, H. SCHMIDT, W. HÄUSSLER und U. OFFERMANN

Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung, Permoserstrasse 15, Leipzig 705 (D.D.R.)

(Eingegangen am 8. Oktober 1979)

Zusammenfassung

Die Möglichkeiten der isotopenselektiven Photoanregung von Quecksilberdampf zur Isotopentrennung auf der Grundlage der Photooxidation werden unter spektroskopischen Gesichtspunkten untersucht. Mit Hilfe eines einfachen Modells werden die relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten der Quecksilberisotope unter der Voraussetzung abgeschätzt, dass sie dem Produkt aus der absorbierten Energie und der Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes proportional sind.

Das Modell wird dazu benutzt, Quecksilberdampflampen insbesondere auf ihre Eignung zur Anreicherung des Isotops ^{196}Hg zu prüfen. Dabei werden die Isotopenzusammensetzungen des Quecksilbers in der Lampe und das spektrale Profil der Emissionslinien variiert.

Zur gezielten Veränderung der Absorptionsverhältnisse in der Reaktionsschicht wird das Licht durch eine vorgeschaltete Quecksilberdampfschicht gefiltert, in der die gleiche photochemische Reaktion abläuft. Es wurde abgeschätzt und experimentell bestätigt, dass sich Quecksilberdampflampen mit ^{198}Hg zur Anreicherung von ^{196}Hg eignen, wenn ihre Geometrie und die Anregungsbedingungen so gewählt werden, dass sich eine kontrollierte Selbstabsorption einstellt. Experimentell wurde ^{196}Hg von 0,15 auf 5,0 At.-% angereichert und ^{202}Hg gleichzeitig von 30 auf 8,4 At.-% abgereichert.

Summary

The possibilities of isotopically selective excitation of mercury vapour for isotope separation based on photooxidation were investigated from a spectroscopic point of view. Using a simple model, relative reaction probabilities of the mercury isotopes were estimated on the assumption that they are proportional to the product of the absorbed energy and the lifetime of the excited electronic state.

By varying the isotopic composition of the mercury in the lamp and the spectral shape of the hyperfine structure emission lines, the model was used to test the suitability of mercury resonance lamps for the enrichment of

^{196}Hg in particular. To determine suitable absorption ratios for the isotopes within the zone of reaction, the light was filtered through a layer of mercury vapour in which the same photoreaction occurred.

It was estimated and experimentally verified that mercury resonance lamps filled with ^{198}Hg are suitable for the enrichment of ^{196}Hg if geometric and excitation conditions are chosen which give rise to a moderate self-absorption. By experiments of this type ^{196}Hg was enriched from 0.15 to 5.0 at. %. Simultaneously the abundance of ^{202}Hg was lowered from 30 to 8.4 at. %.

1. Einleitung

Isotope grösserer Massenzahl werden fast ausschliesslich durch elektromagnetische Trennverfahren angereichert. Sieht man von einigen Ausnahmen ab, so bietet im wesentlichen das Quecksilber die Möglichkeit der klassischen photochemischen Isotopentrennung mit nichtkohärenten Lichtquellen. Hierbei spielt die Anreicherung des nur mit 0,15 At.-% im natürlichen Gemisch vorhandenen ^{196}Hg eine wichtige Rolle. Die Voraussetzungen dafür sind besonders günstig, weil atomares Quecksilber bereits bei Zimmertemperatur einen relativ hohen Dampfdruck besitzt, weil es bei $\lambda = 253,6 \text{ nm}$ eine Resonanzlinie aufweist, in der die Isotopverschiebungen grösser sind als die Doppler-Breiten der einzelnen Komponenten, und weil die Lebensdauer des angeregten Elektronenzustandes mit 10^{-7} s relativ gross ist.

Das Prinzip der Isotopentrennung besteht dabei in der isotopenselektiven Photoanregung von Quecksilberdampf, dessen Reaktion mit Sauerstoff (oder Halogenverbindungen) und einer chemischen Abtrennung des Reaktionsproduktes vom natürlichen Quecksilber. Als Lichtquellen dienen Hg-Niederdrucklampen, welche die zur Anregung geeignete Hg-Resonanzlinie = 253,6 nm emittieren. In früheren Arbeiten wurde bereits über experimentelle Anreicherungen [1 - 4] berichtet. Vorausberechnungen möglicher Trenneffekte wurden jedoch bisher nicht veröffentlicht.

In der vorliegenden Arbeit wird ein einfaches Modell beschrieben, mit dem es möglich ist, für bestimmte spektrale Profile der Lichtquelle die relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten für einzelne Quecksilberisotope abzuschätzen. Dabei wird die Feinstruktur der Lichtabsorption des Quecksilbers im Reaktionsgemisch und in den Hg-Dampfschichten, die in den Strahlengang eingeschaltet sind, berücksichtigt. Dabei wurde der Anreicherung des Isotops ^{196}Hg im Reaktionsprodukt bei gleichzeitiger Abreicherung des Isotops ^{202}Hg besondere Beachtung geschenkt.

Das durch die geringe natürliche Konzentration des ^{196}Hg hervorgerufene spektroskopische Problem sei mit Hilfe der Abb. 1 verdeutlicht, die die Isotopie- und Hyperfeinstruktur des Absorptionskoeffizienten der Resonanzlinie bei 253,6 nm darstellt. Die Absorption der Komponenten ^{196}Hg ist hier nur als geringfügige Störung zwischen den Komponenten ^{198}Hg und der

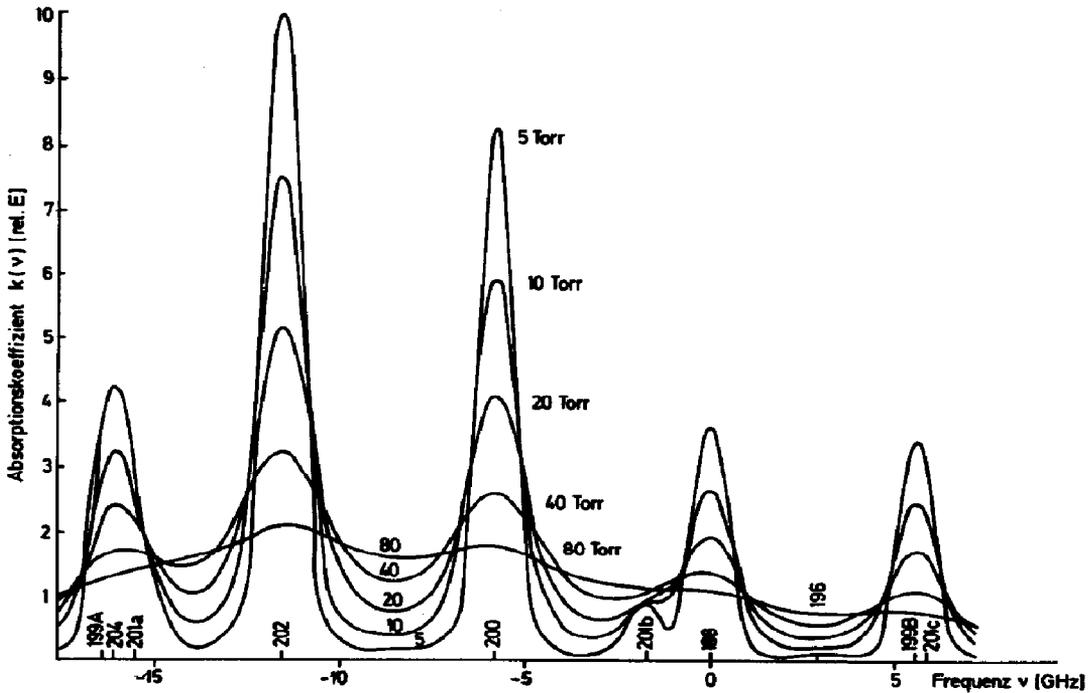


Abb. 1. Isotopie- und Hyperfeinstruktur der Absorptionslinie Hg 253 nm in Abhängigkeit vom Druck ($T = 300$ K).

Überlagerung von $^{199\text{B}}\text{Hg}$ und $^{201\text{C}}\text{Hg}$ zu erkennen. Für die Anreicherung von ^{196}Hg wird eine Strahlung möglichst ausschliesslich auf der Linie ^{196}Hg benötigt, die am einfachsten durch eine Quelle mit dem reinen Isotop ^{196}Hg erhalten werden könnte. Da dies sehr teuer ist, wurden bisher nur Versuche mit einer Quelle bekannt, die 21% ^{196}Hg enthielt. Sie führten zu einer Anreicherung von ^{196}Hg im Reaktionsprodukt auf 5% bzw. mit zusätzlicher Filterung auf 11% [5].

Das im folgenden beschriebene Modell eignet sich zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit verschiedener Strahlungsquellen und deren Kombination mit Quecksilberdampffiltern, die teilweise auch experimentell überprüft wurde. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass eine erhebliche Anreicherung des Isotops ^{196}Hg durch Verwendung einer unter bestimmten Bedingungen betriebenen Quelle mit nahezu reinem ^{198}Hg möglich ist. Dieses Isotop ist wesentlich billiger als ^{196}Hg mit einem Anreicherungsfaktor annähernd gleicher Grössenordnung.

2. Modell zur Berechnung der relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten

Der Abschätzung der Isotopenzusammensetzung im Reaktionsprodukt wurde ein einfaches Modell zugrunde gelegt. Dieses geht davon aus, dass die Konzentration des Quecksilbers im Reaktionsgemisch um zwei Grössenordnungen geringer ist als die des Reaktionspartners. Daraus lässt sich die

Berechtigung ableiten, dass in erster Näherung die relative Wahrscheinlichkeit W_i , mit der ein Hg-Isotop i mit einem Reaktionspartner reagiert, dem Produkt aus der integralen Absorption A_i und der Lebensdauer τ_i des durch die Absorption erreichten angeregten Zustandes proportional ist:

$$W_i = \frac{A_i \tau_i}{\sum_{j=1}^n A_j \tau_j} \quad (1)$$

mit

$$A_i = \int_{-\infty}^{+\infty} Q(\nu) k_{iR}(\nu) \left\{ \sum_j k_{jR}(\nu) \right\}^{-1} [1 - \exp \{-l_R \sum_j k_{jR}(\nu)\}] d\nu \quad (2)$$

Bei der Berechnung von W_i finden parasitäre Sekundärreaktionen, die zu einer Verminderung der Selektivität führen und stark druckabhängig sind, noch keine Berücksichtigung.

Die W_i gelten nur für die idealisierte Primärreaktion und stellen gewissermassen Grenzwerte dar. $Q(\nu)$ ist die relative Strahlungsintensität der Quelle bei der Frequenz ν , $k_{iR}(\nu)$ ist der Absorptionskoeffizient der Komponente i , l_R ist die Dicke der absorbierenden Schicht, in der auch die Reaktion erfolgt (Reaktionsschicht).

Die Summierung in Gl. (1) bezieht sich auf alle stabilen Isotope des Quecksilbers. Die integralen Absorptionen der Hyperfeinstrukturkomponenten für die Isotope ^{199}Hg und ^{201}Hg werden addiert. Auf Grund der Hyperfeinstrukturaufspaltung ist $n = 10$.

Wird das Licht der Quelle vor dem Eintritt in die Reaktionsschicht durch eine Quecksilberdampf-Filterschicht der Dicke l_F geschickt, so ändert sich die spektrale Energieverteilung. Das Ausgangsprofil $F(\nu)$ nach der Filterung ist dann

$$F(\nu) = Q(\nu) \exp \left\{ -l_F \sum_{j=1}^n k_{jF}(\nu) \right\} \quad (3)$$

An diesem Profil ändert sich nichts, wenn auch in der Filterschicht die gleiche Reaktion abläuft wie in der Reaktionsschicht. Dies kommt davon, dass die Quantenausbeute der Reaktion unter 10^{-2} liegt und die Intensität der Quellen so niedrig ist, dass der Absorptionskoeffizient als unabhängig von der Intensität betrachtet werden kann. Für die Reaktionswahrscheinlichkeiten in der Filterschicht gelten sinngemäss ebenfalls Gln. (1) und (2), wobei lediglich l_R durch l_F zu ersetzen ist.

Die Absorptionskoeffizienten werden durch reine Dopplerprofile wiedergegeben. Abschätzungen ergaben, dass der Druckeinfluss auf die Profile im Bereich von 5 auf 10 Torr vernachlässigbar ist.

Zur Verbesserung der Anschaulichkeit werden die Dopplerprofile im folgenden durch das Verhältnis α der Doppler-Halbwertsbreite zum Abstand der Linienmitten der Isotope ^{200}Hg und ^{202}Hg charakterisiert. Der Wert $\alpha = 0,20$ entspricht dabei einer Temperatur von 300 K.

3. Ergebnisse der Modellberechnungen

Aus der Vielzahl der Darstellungsmöglichkeiten der Ergebnisse, die das Modell auf Grund seiner mehr als 10 variierbaren Eingangsparameter liefert, seien hier nur wenige herausgegriffen. Die Auswahl konzentriert sich erstens auf quantitative Aussagen über den Einfluss vorgeschalteter Quecksilberdampf-Filterschichten auf die Reaktionswahrscheinlichkeit in der Reaktionschicht und zweitens auf die Möglichkeiten, die sich aus Variationen des spektralen Profils der Lichtquelle ergeben. Diese können entweder durch Änderung der Isotopenzusammensetzung des Quecksilbers in der Quelle oder durch gezielte Beeinflussung des Profils der Emissionslinien (z.B. durch Selbstabsorption) entstehen.

In Abb. 2 sind für die Isotope ^{196}Hg und ^{202}Hg die relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten W_i , die sich für eine Reaktionsschicht der Dicke $l_R = 1 \text{ cm}$ ergeben, als Funktion der Dicke l_F der vorgeschalteten Filterschicht aufgetragen.

Dabei wurde für beide Schichten eine der Sättigungstemperatur von 300 K entsprechende Quecksilberdampfkonzentration sowie die gleiche Halbwertsbreite ($\alpha_F = \alpha_R = 0,20$) für alle Absorptionslinien vorausgesetzt. In beiden Schichten besitzt das Quecksilber natürliche Isotopenzusammen-

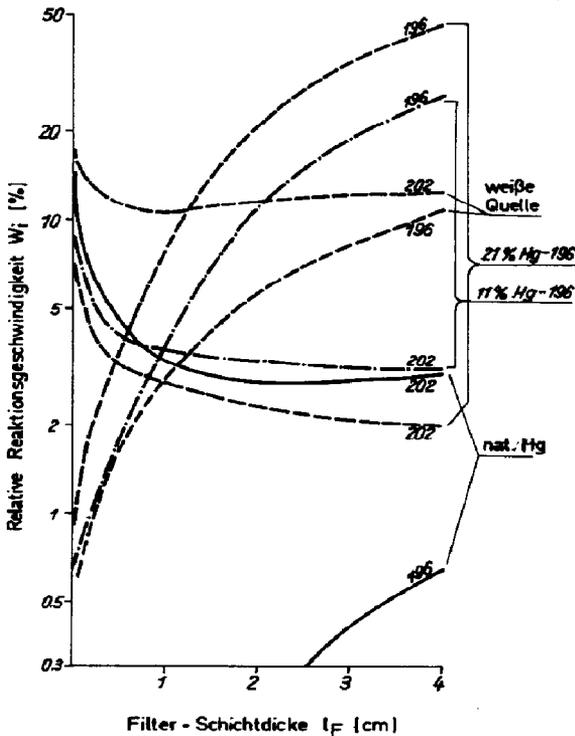


Abb. 2. Relative Reaktionswahrscheinlichkeiten W_i für die Isotope ^{196}Hg und ^{202}Hg in der Reaktorschicht als Funktion der Filterschichtdicke l_F für verschiedene Quellen ohne Selbstabsorption.

setzung (siehe Tabelle 1). Die spektralen Emissionsprofile der Lichtquellen bilden das wesentliche Unterscheidungsmerkmal für die Eingangsparameter.

Die geringste Anreicherung von ^{196}Hg wird mit Strahlungsquellen aus natürlichem Quecksilberdampf erzielt. Diese liefern bei niedrigem Druck, ausreichender Kühlung und geringer Schichtdicke des Plasmas sehr schmale Linien, so dass der für diese Berechnung verwendete Breitenparameter α der Emissionslinien 0,24 gesetzt werden konnte. Die Ursache für die geringe Reaktionswahrscheinlichkeit für ^{196}Hg ist in der geringen Strahlungsintensität der Quelle bei dieser Frequenz zu suchen. Schliesst man jedoch diese Energielücke, indem man eine im Frequenzbereich der Hg-Resonanzlinie mit gleicher Intensität emittierende (weisse) Quelle verwendet, so erhöht sich die Reaktionswahrscheinlichkeit für ^{196}Hg erheblich. Der Filterungseffekt der Filterschicht, der vor allem die Reaktionswahrscheinlichkeit von ^{202}Hg senken soll, ist jedoch gegenüber einer Quelle mit natürlichem Quecksilber weniger wirksam.

Wesentliche Verbesserungen für beide Isotope gleichzeitig sind erst dann zu erzielen, wenn sich in der Lichtquelle Quecksilber befindet, das bezüglich des Isotops ^{196}Hg angereichert ist. Die vollständige Isotopenzusammensetzung der beiden Quellen mit 11 und 21 At.-% ^{196}Hg , für die ebenfalls der Linienbreitenparameter $\alpha = 0,24$ eingesetzt wurde, befindet sich in Tabelle 1.

Vergleicht man die Reaktionswahrscheinlichkeiten W_i für diese in Abb. 2 zusammengefassten vier Varianten, so ist erwartungsgemäss für die Anreicherung von ^{196}Hg eine Quelle mit natürlichem Quecksilber völlig unbrauchbar. Eine "weisse" Quelle kann praktisch nur dann eingesetzt werden, wenn die "weisse" Emission weitgehend auf den Absorptionsbereich der Resonanzlinie beschränkt bleibt, da jede zusätzliche Lichtabsorption, ob durch die Reaktionspartner, die Produkte oder die Gefässwände, zu Verlusten entweder an Substanz oder an Selektivität führt.

Die Quellen mit angereichertem ^{196}Hg sind sehr kostspielig, da diese Substanz wiederum durch ein aufwendiges Isotopentrennverfahren gewonnen werden muss. Aus diesem Grunde hielten wir es für zweckmässig, Quecksilberdampflampen mit anderer Isotopenzusammensetzung auf ihre Brauchbarkeit zu untersuchen. Das abgeleitete Verfahren zur Berechnung der

TABELLE 1

Isotopenzusammensetzung (in Atom-Prozent) des Quecksilbers in den Lichtquellen, bzw. im Reaktor

Quelle	Massenzahl des Isotops						
	196	198	199	200	201	202	204
Natürliches Hg	0,15	9,9	16,9	23,1	13,0	30,3	6,8
11% ^{196}Hg	11,4	15,0	24,4	16,1	13,9	15,1	4,1
21% ^{196}Hg	21,6	16,5	24,7	13,5	10,4	11,0	2,3
^{198}Hg	—	96,7	2,7	0,4	0,06	0,1	—

relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten sollte hierfür die Voraussagen liefern.

Bekanntlich ist eines der billigsten reinen Quecksilberisotope das ^{198}Hg , da es durch eine Kernreaktion aus Gold hergestellt werden kann und daher keines Isotopentrennverfahrens bedarf. Wie aus Abb. 1 ersichtlich, ist der Abstand des Zentrums der Linie des ^{198}Hg zur Linie ^{196}Hg kleiner als zur Linie ^{202}Hg . Bei Verwendung von Quellen mit ^{198}Hg können sich bereits durch eine symmetrische Verbreiterung der Emissionslinie des ^{198}Hg Intensitätsprofile ergeben, die das Verhältnis der Reaktionswahrscheinlichkeiten von ^{196}Hg und ^{202}Hg günstig beeinflussen. Dieser Effekt lässt sich durch Ausnutzung der Selbstabsorption der Strahlung des reinen Isotops ^{198}Hg in der Quelle verstärken. Dies führt dazu, dass im Profil der aus der Quelle austretenden Strahlung ein Intensitätsminimum bei der Linie ^{198}Hg selbst auftritt und symmetrisch dazu zwei Intensitätsmaxima. Durch geeignete Anrengungsbedingungen sollte es sich dann erreichen lassen, dass eines der Intensitätsmaxima möglichst mit dem Zentrum der Linie ^{196}Hg zusammenfällt.

Für die Darstellung von Selbstabsorptionsprofilen gibt es eine Reihe von Berechnungsverfahren [5, 6]. Alle führen zu sehr komplizierten, nicht expliziten Ausdrücken, in denen normalerweise Parameter enthalten sind, die sich nicht ohne weiteres auf die experimentellen Bedingungen (z.B. der Anregung und der Geometrie der Quelle) zurückführen lassen. Um Modellrechnungen zur Ermittlung der relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten auf Emissionsprofile anwenden zu können, die wenigstens qualitativ Selbstabsorptionsprofilen entsprechen, wurde ein Selbstabsorptionsmodell verwendet. Bei diesem wirken Emission und Absorption in zwei getrennten Schichten. Setzt man für die Emission und für die Absorption Dopplerprofile mit den Breitenparametern ϕ und ψ und für die optische Dichte der Absorptionsschicht (Produkt aus Absorptionskoeffizient und Schichtdicke) den Parameter β voraus, dann ergibt sich für das Selbstabsorptionsprofil I_{SA}

$$I_{SA}(\nu) = I_0 \phi \pi^{-1/2} \exp\{-\phi^2(\nu_0 - \nu)^2\} \exp[-I'_0 \beta \psi \pi^{-1/2} \exp\{-\psi^2(\nu_0 - \nu)^2\}] \quad (4)$$

I_0 und I'_0 sind Proportionalitätsfaktoren, welche die relative Emission bzw. Absorption einzelner spektraler Komponenten berücksichtigen. In Analogie zu den reinen Emissionslinien können auch hier mit α_ϕ und α_ψ die Verhältnisse der Halbwertsbreiten zum Abstand ^{200}Hg - ^{202}Hg eingeführt werden. Die Tatsache, dass ein solches Profil durch drei Parameter beschrieben wird, erschwert sowohl die Darstellung der Ergebnisse der Vorausberechnungen wie auch den Vergleich mit den relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten für reine Emissionsprofile in Abb. 2. In Abb. 3 wurde trotzdem der Versuch unternommen, für Quellen mit 97% ^{198}Hg (Isotopenzusammensetzung siehe Tabelle 1) und Selbstabsorptionsprofile gemäss Gl. (4), die wesentlichen Tendenzen darzustellen. Abbildung 3 enthält die relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten für die Isotope ^{196}Hg und ^{202}Hg in einer Reaktionschichtdicke $l_R = 1$ cm, mit $\alpha = 0,2$ in Filter und Reaktor, in Abhängigkeit von der Dicke l_F der vorgeschalteten Filterschicht. Die unterbrochenen

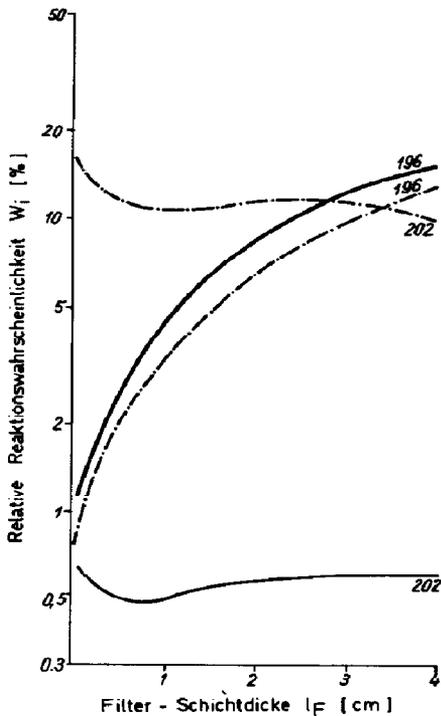


Abb. 3. Relative Reaktionswahrscheinlichkeiten W_i für die Isotope ^{196}Hg und ^{202}Hg in der Reaktorschicht als Funktion der Filterschichtdicke l_F , für ^{198}Hg Quellen mit Selbstabsorption.

Kurvenzüge stellen Mittelwerte für Bereiche dar, in denen die relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten nur wenig von den Parametern α_ϕ , α_ψ und β abhängen. Die Wertebereiche sind

$$2,7 \leq \alpha_\phi \leq 5,4 \quad 1,35 \leq \alpha_\psi \leq 5,4 \quad 10 \leq \beta \leq 100 \quad (5)$$

Ein Vergleich mit Abb. 2 zeigt, dass sich für Selbstabsorptionsprofile mit grosser Gesamtbreite α_ϕ relative Reaktionswahrscheinlichkeiten ergeben, die denen für eine weisse Quelle nahe kommen. Erst der Übergang zu schmalen Selbstabsorptionsprofilen, $\alpha_\phi = \alpha_\psi = 1,35$; $\beta = 10$, bringt gleichzeitig mit einer hohen Reaktionswahrscheinlichkeit für ^{196}Hg auch eine entscheidende Verringerung der Reaktionswahrscheinlichkeit für ^{202}Hg (Durchgezogene Kurvenzüge).

4. Experimentelle Ergebnisse

4.1. Aufbau der Apparatur

Als Reaktoren dienten zylindrische Quarzglasgefässe mit koaxialer Anordnung von Quelle, Filterschicht und Reaktionsschicht. Die wassergekühlte, stabförmige Lichtquelle befand sich in der Achse der Gefässe. Die Länge der Gefässe betrug 200 mm, die Dicke der Filterschicht 35 mm und

der Reaktionsschicht 12 mm. Der Aussendurchmesser der Reaktorschicht betrug 120 mm.

Das Reaktionsgemisch (Sauerstoff und Butadien-1,3 im Volumenverhältnis 4:1) durchströmte die Filterschicht und die Reaktorschicht in getrennten Strömen mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 cm s^{-1} . Die beiden Gase wurden beim Arbeitsdruck (5 - 10 Torr) gemischt und in Verdampfergefäßen mit Quecksilberdampf gesättigt. Die Reaktion lief bei Raumtemperatur ($25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$) ab. Das Reaktionsprodukt, Quecksilberoxid, das sich an den Wänden der Reaktionsräume abschied, wurde nach einer Reaktionsdauer von 1 bis 4 h diskontinuierlich mit azetat-gepufferter Essigsäure abgelöst. Nach elektrolytischer Abscheidung des Quecksilbers aus diesen Lösungen wurde die Isotopenzusammensetzung massenspektrometrisch ermittelt.

Die Entladungsrohre der Quellen waren mit 8 - 10 mg ^{198}Hg und 8 Torr Argon gefüllt. Die Anregung erfolgte über Aussenelektroden mit einem handelsüblichen Hochfrequenztherapiegerät, das bei 27 MHz arbeitete.

4.2. Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

Tabellen 2 und 3 enthalten Ergebnisse, die den Einfluss der Modifizierung des Quellenprofils und der Filterung deutlich werden lassen.

Tabelle 2 zeigt die experimentell ermittelten Isotopenzusammensetzungen der Produkte, die in einem Reaktionsgefäß mit 1 cm Schichtdicke erhalten wurden. Der Gesamtdruck belief sich auf 5 Torr. Die Ergebnisse der ersten vier Zeilen wurden mit einer mit ^{198}Hg gefüllten Quelle (siehe Tabelle 1), deren Entladungsrohrdurchmesser 5 mm betrug, erhalten. Da hierbei ohne Isotopenfilterung gearbeitet wurde, lässt sich der Einfluss der Temperatur T_L der Quelle auf deren spektrales Strahlungsprofil gut erkennen. Bei $T_L = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ werden alle Isotope ausser ^{198}Hg und ^{201}Hg stark abgereichert, weil die Breite der Emissionslinie sehr gering ist. Auf Grund zunehmender Selbstabsorption durch steigende Quellentemperatur T_L sinkt die Häufigkeit des Isotops ^{198}Hg . Durch die damit verbundene Linienverbreiterung steigen gleichzeitig die Häufigkeiten der Isotope ^{196}Hg und ^{202}Hg an.

TABELLE 2

Isotopenzusammensetzung (in Atom-Prozent) des Reaktionsprodukts in einem Einschichtreaktor $l_R = 1 \text{ cm}$ für Quellen mit ^{198}Hg

T_L ($^\circ\text{C}$)	Massenzahl des Isotops						
	196	198	199	200	201	202	204
15	0,05	63,7	4,9	4,3	23,5	2,0	1,4
45	0,4	21,0	28,0	13,6	27,6	2,7	7,0
60	0,4	6,1	26,1	21,0	20,8	17,5	8,0
L.K.	0,57	4,7	24,3	22,6	17,1	22,3	8,4
L.K. [7]	0,01	0,16	10,7	18,2	24,6	14,3	32,0
nat. K.	0,15	9,9	16,9	23,1	13,0	30,3	6,8

L.K., Luftgekühlte Quelle.

nat. K., natürliche Isotopenzusammensetzung (zum Vergleich).

TABELLE 3

Experimentelle und berechnete Isotopenzusammensetzung des Reaktionsprodukts (in Atom-Prozent) im Filterschichtreaktor als Funktion des Drucks und des Quelldurchmessers^a

Reaktor Druck (Torr)	Quelle: d_Q (cm)	Schicht	Massenzahl des Isotops						
			196	198	199	200	201	202	204
10	0,3	Reaktor	1,74	21,4	18,2	20,8	21,4	11,9	4,6
		Filter	0,91	19,6	21,6	20,9	23,8	8,5	4,8
5	0,3	Reaktor	2,91	22,5	16,1	18,6	24,6	11,5	3,8
		Filter	1,29	17,9	25,0	18,3	26,0	5,0	6,6
10	1,0	Reaktor	2,83	17,9	22,2	23,3	21,6	8,4	4,5
		Filter	0,52	13,4	25,4	25,8	20,5	7,7	6,7
5	1,0	Reaktor	5,0	19,8	18,5	20,7	24,1	8,4	3,6
		Filter	1,6	12,3	26,9	23,5	22,6	6,2	6,9
Berechnete Werte		Reaktor	5,05	18,5	14,9	21,8	31,2	7,1	1,56
		Filter	1,49	17,9	16,1	35,1	20,1	7,65	1,73

^aQuelle: 97% ¹⁹⁸Hg; 5 Torr Argon; $T_L = 60^\circ\text{C}$. Filter: $l_F = 3,5$ cm. Reaktor: $l_R = 1,2$ cm.

Diese Effekte lassen sich weiter verstärken, wenn die Quelle nicht mit Wasser, sondern mit einem Luftstrom gekühlt wird (siehe Tabelle 2, Zeile 4). Hier wurde allerdings die vorliegende Temperatur nicht genau definiert. Dass sich die Intensität im Zentrum der Linie ¹⁹⁸Hg noch wesentlich stärker verringern lässt, zeigt ein Versuch von McDonald und Gunning [7] (siehe Tabelle 2, Zeile 5), die ebenfalls mit Luftkühlung, jedoch mit einem stärkeren Generator arbeiteten. Als Quelltemperatur wurde ca. 150°C angegeben. Diese Arbeitsbedingungen lagen jedoch bereits jenseits des Optimums unserer Zielstellung, weil sie dazu führten, dass im Produkt auch die Häufigkeit des Isotops ¹⁹⁶Hg weit unter dem natürlichen Wert lag.

Aus Tabelle 3 sind die Wirkungen vier weiterer wesentlicher Einflussgrößen abzulesen. Zwei davon betreffen die Geometrie der Reaktions- bzw. Filterschicht und den Druck des Reaktionsgemisches, und eine betrifft die Geometrie der Quelle. Die Ergebnisse wurden mit dem beschriebenen Filterschichtreaktor gewonnen, dessen beide Schichten bei jeweils gleichen Drücken (5 bzw. 10 Torr) und der gleichen Strömungsgeschwindigkeit betrieben sowie mit getrennten Strömen des gleichen Reaktionsgemisches beschickt wurden. In allen Fällen lag die Temperatur der mit ¹⁹⁸Hg gefüllten Quelle bei dem für den verwendeten Hochfrequenzgenerator optimalen Wert von $T_L = 60^\circ\text{C}$. Die Innendurchmesser d_Q der Entladungsrohre betragen 0,3 bzw. 1,0 cm. Die Tabelle enthält die Isotopenzusammensetzung der jeweils simultan gebildeten Produkte in Filter- und Reaktionsschicht.

Im folgenden werden die drei erwähnten Einflussgrößen diskutiert.

(1) Den Einfluss der Geometrie einer einzelnen Reaktionsschicht verdeutlicht ein Vergleich der dritten Ergebniszeile in Tabelle 2 mit denjenigen

Ergebnissen der Tabelle 3, die für einen Quelldurchmesser $d_Q = 0,3$ cm und einen Druck von 5 Torr in der Filterschicht erhalten wurden. Der Grund für die merkliche Anreicherung von ^{196}Hg und die gleichzeitige Abreicherung von ^{202}Hg ist darin zu suchen, dass die gesamte Lichtintensität für die häufigeren Isotope bereits auf einem sehr kurzen Absorptionsweg stark geschwächt wird, so dass im übrigen Teil der Reaktionssicht keine weitere Photoanregung mehr möglich ist. Auf diese Weise tritt ein Effekt ein, den man als innere Filterung bezeichnen könnte. Um den Umfang dieser Arbeit in akzeptablen Grenzen zu halten, wurde auf eine detaillierte Darstellung des Einflusses dieser inneren Filterung, den das Berechnungsmodell beschreibt, verzichtet. Eine räumliche Trennung von Reaktorschicht und Filterschicht führt zu einer weiteren Steigerung der Anreicherung von ^{196}Hg in der Reaktorschicht. Dies geht aus der Gegenüberstellung der Isotopenzusammensetzung der Produkte hervor.

(2) Der Einfluss des Arbeitsdrucks im Reaktor geht ebenfalls aus Tabelle 3 hervor. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich der Trenneffekt mit zunehmendem Druck in den Reaktionsräumen verschlechtert. Wie bereits erwähnt, wird diese Tatsache vom Berechnungsmodell nicht erfasst. Abschätzungen ergaben, dass die relativ grosse Druckabhängigkeit der Isotopenzusammensetzung des Produkts in diesem Druckbereich nur zu einem unbedeutendem Teil auf die Druckverbreiterung der Absorptionslinien zurückzuführen ist.

Eine wesentlich grössere Rolle scheinen verschiedene Arten eines sekundären Anregungstransfers zu spielen. Dieser tritt entweder zwischen selektiv angeregten und nicht angeregten Quecksilberatomen oder zwischen angeregten Zwischenprodukten bzw. Reaktionspartnern und nichtangeregten Quecksilberatomen auf. In erster Näherung wirkt sich dieser Transfer in beiden Fällen wie eine Zumischung von Quecksilberoxid natürlicher Isotopenzusammensetzung zum Produkt aus, da die durch Photonen nicht angeregten Quecksilberatome durch Stösse angeregt werden, und da die Stosszahlen den Isotopenhäufigkeiten des natürlichen Quecksilbers proportional sind. Diese Annahme wurde durch eigene Experimente mit ^{202}Hg -Quellen und durch andere Autoren bestätigt [2].

Der sekundären Veränderung der Isotopenzusammensetzung des Reaktionsprodukts während der Reaktion überlagert sich eine weitere, die durch eine unvollständige Trennung des Quecksilberoxids von dem an den Reaktorwänden in feiner Verteilung vorliegenden elementaren Quecksilber zustande kommt. Auch die unvollständige Trennung wirkt sich wie eine Vermischung des Primärprodukts mit natürlichem Quecksilber aus.

Die Summe dieser drei Effekte bewirkt, dass die berechneten relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten für die Isotope ^{196}Hg und ^{202}Hg von den experimentellen Häufigkeiten dieser Isotope im isolierten Produkt nicht erreicht werden.

(3) Um den Einfluss der Geometrie der Quelle zu demonstrieren, wurden die Innendurchmesser der Gasentladungsrohre und damit die Schichtdicken der Gasentladung variiert ($d_Q = 0,3$ und $1,0$ cm). An der

stärkeren Anreicherung der Isotope ^{196}Hg und ^{200}Hg wird erkennbar, dass durch eine Vergrößerung des Durchmessers der Gasentladungsrohre der Quelle eine Profilveränderung im Sinne einer relativen Intensitätsvergrößerung bei den Linien dieser beiden Isotope auftritt, die von der zentralen Linie ^{198}Hg etwa gleichweit entfernt sind. In Analogie dazu ergibt das Modell für die Selbstabsorptionsprofile der Quelle gemäss Gleichung (4) für steigende β -Werte ebenfalls eine vom Zentrum ausgehende symmetrische Verschiebung der beiden Maxima sowie eine Vertiefung des Minimums.

Unter Berücksichtigung der hier diskutierten Effekte wurde versucht, die Ergebnisse der Modellrechnungen mit den Isotopenanalysen des isolierten Produkts zu vergleichen. Dazu wurde mit Hilfe eines Rechenprogramms eine Parameteranpassung nach dem Simplexverfahren vorgenommen.

Als ein typisches Ergebnis für diese Versuche sind in Tabelle 3 die berechneten Werte für ein Experiment den gemessenen Isotopenzusammensetzungen der Produkte in Reaktor und Filter gegenübergestellt. Sie repräsentieren diejenigen vierzehn berechneten Isotopenhäufigkeiten, für die die Summe der Quadrate der relativen Abweichungen zu den gemessenen Werten ein Minimum bildet. Diese Anpassung lieferte folgende Werte für die Modellparameter: $\alpha_\phi = 1,6$; $\alpha_\psi = 0,5$; $\beta = 10$; α (Absorption) = 0,22; $l_F = 1,3$ cm; $l_R = 0,5$ cm; $\gamma = 0,2$. Die Grösse γ entspricht dem Anteil natürlichen Quecksilbers (in Bezug auf das insgesamt isolierte Produkt), der durch die Summe der erwähnten sekundären Effekte ins Primärprodukt gelangte. Das Verhältnis der Schichtdicken l_F und l_R entspricht etwa dem tatsächlichen Wert, die Absolutbeträge sind jedoch zu klein. Der in beiden Absorptionsschichten (Filter und Reaktor) als gleich vorausgesetzte Breitenparameter α (Absorption) nimmt vernünftige Werte an, die etwa der Dopplerbreite bei Raumtemperatur entsprechen. Die drei Parameter α_ϕ , α_ψ und β für die Selbstabsorption entsprechen nach Gl. (4) einem Profil mit zwei Intensitätsmaxima gleicher Höhe und einem Minimum, das bei 50% der Höhe der Maxima liegt. Die Maxima liegen jeweils in der Mitte zwischen den Linienpaaren ^{196}Hg – ^{198}Hg und ^{198}Hg – ^{200}Hg (siehe Abb. 1). Die mittlere relative Abweichung zwischen den 14 experimentellen und berechneten Werten betrug 34%. Die Grösse dieses Wertes weist darauf hin, dass die Leistungsfähigkeit dieses einfachen, statischen und nur Primäreffekte erfassenden Modells begrenzt ist.

Im Rahmen dieser Diskussion sei beispielsweise darauf hingewiesen, dass im Produkt stets Isotopenhäufigkeiten für ^{204}Hg gefunden werden, die höher lagen als die berechneten. Um zu entscheiden, ob hierbei ein bevorzugter Anregungstransfer zwischen stark überlagerten Komponenten ^{199}Hg , ^{201}Hg und ^{204}Hg vorliegt, oder ob das tatsächliche Quellenprofil so stark von dem angenommenen Dopplerprofil abweicht, müssten weitere gezielte Untersuchungen vorgenommen werden.

Interessant ist auch die Tatsache, dass die Häufigkeit von ^{202}Hg in der Reaktorschicht stets grösser ist als in der vorgelagerten Filterschicht. Da sich die berechneten relativen Reaktionswahrscheinlichkeiten für ^{202}Hg in allen Fällen stets umgekehrt verhalten, liegt die Vermutung nahe, dass bei der unvollständigen Trennung von Quecksilberoxid und Quecksilber die unter-

schiedlichen Mengen des in Filter- und Reaktorschicht gebildeten Produkts berücksichtigt werden müssten. Die isolierten Mengen verhalten sich etwa wie 3:1, während das Verhältnis der berechneten absorbierten Lichtenergien etwa bei 20:1 liegt. Eine Verbesserung der Übereinstimmung würde es erforderlich machen, Diffusionserscheinungen in den Reaktionszonen sowie die merkliche Wiederzersetzung des an den Wänden adsorbierten Produkts zu berücksichtigen.

Trotz seiner Mängel ist das Modell für die Abschätzung der Leistungsfähigkeit von Lichtquellen und des Einflusses der Geometrie von Reaktoren geeignet, sowie für das Verständnis der Einflüsse anderer experimenteller Parameter.

Dank

Die Autoren bedanken sich an dieser Stelle bei den Herren Dr. M. Herrmann und Obering. H. Birkenfeld für die Ausführung der massenspektrometrischen Isotopenanalysen, und bei Herrn Dipl.-Math. Nickel für seine Hilfe bei der Anpassung der Modellparameter an die experimentellen Werte.

Literatur

- 1 J. Rozenberg, *Séparation Photochimique des Isotopes, Bibliographie No. 56*, Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, France, 1965.
- 2 J. P. Morand, *Rapport CEA-R-4126, Saclay*, 1971.
- 3 J. P. Morand und G. Nief, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 65 (1968) 2058.
- 4 K. R. Osborn, C. C. McDonald und R. E. Gunning, *J. Chem. Phys.*, 26 (1957) 124.
- 5 R. D. Cowan und G. H. Dieke, *Rev. Mod. Phys.*, 20 (1948) 418.
- 6 P. J. Walsh, *Phys. Rev.*, 3 (1959) 511.
- 7 C. C. McDonald und H. E. Gunning, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 1817.