

51

Int. Cl. 2:

B 01 D 59/34

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



DE 27 22 310 A 1

11

Offenlegungsschrift 27 22 310

21

Aktenzeichen: P 27 22 310.5-43

22

Anmeldetag: 17. 5. 77

43

Offenlegungstag: 23. 11. 78

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung: Photochemisches Isotopentrennverfahren

71

Anmelder: Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e. V.,
3400 Göttingen

72

Erfinder: Schäfer, Fritz Peter, Prof. Dipl.-Phys. Dr., 3400 Göttingen;
Stuke, Michael, Dipl.-Phys., 3406 Bovenden

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

DE 27 22 310 A 1

PATENTANWÄLTE
DR. DIETER v. BEZOLD
DIPL. ING. PETER SCHÜTZ
DIPL. ING. WOLFGANG HEUSLER
MARIA-THERESIA-STRASSE 22
POSTFACH 800668
D-8000 MUENCHEN 86

2722310

TELEFON 089/478008
478318
TELEX 822638
TELEGRAMM SOMBER

17. Mai 1977
10083 Dr.v.B/E

Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der
Wissenschaften e.V.
3400 Göttingen, Bunsenstraße 10

Photochemisches Isotopentrennverfahren

Patentansprüche

1. Photochemisches Isotopentrennverfahren,
bei welchem relativ einfache Moleküle, welche ein bestimmtes
Isotop eines Elements enthalten, durch optische Strahlung
selektiv angeregt werden, welche von anderen gleichartigen Mo-
lekülen, die ein anderes Isotop des betreffenden Elements
enthalten, nicht oder jedenfalls in wesentlich geringerem
Maße absorbiert wird, bei welchem ferner die angeregten Mo-
leküle mit einem Reaktionspartner zur Reaktion gebracht wer-
den und schließlich aus den resultierenden Reaktionspro-
dukten dasjenige, welches das gewünschte Isotop enthält,
von den übrigen Reaktionsprodukten abgetrennt wird, d a -
d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Moleküle
und der Reaktionspartner so gewählt werden, daß zwischen den
angeregten Molekülen und dem Reaktionspartner eine Additions-

809847/0374

oder Anlagerungsreaktion stattfindet, zwischen den nicht angeregten Molekülen und dem Reaktionspartner jedoch nicht oder nur in wesentlich geringerem Maße.

2. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionspartner eine ungesättigte Kohlenstoffverbindung, wie ein Olefin oder Alkin, verwendet wird.

3. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Molekül ein Halogenmolekül und als Reaktionspartner Acetylen verwendet werden.

4. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Halogenmolekül Jodchlorid verwendet wird.

5. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Moleküle Halogen- oder Halogenidmoleküle, insbesondere Chlor- bzw. Chloridmoleküle einerseits, oder Schwefeldioxid-Moleküle andererseits verwendet werden und daß als Reaktionspartner die andere dieser beiden Molekülsorten verwendet wird.

6. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Anreicherung eines Halogen-, Schwefel- oder Sauerstoffisotops verwendet wird.

7. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktionspartner Halogenmoleküle, insbesondere Chlormoleküle und als isotopenselektiv angeregte Moleküle Schwefeldioxid-Moleküle verwendet werden.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein photochemisches Isotopentrennverfahren gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruchs 1.

Obwohl sich die Spektralcharakteristik von Molekülen, die unterschiedliche Isotope eines bestimmten Elementes enthalten, nur hinsichtlich ihrer Feinstruktur unterscheiden, ist es bekanntlich oft möglich, Moleküle, die ein bestimmtes Isotop enthalten, selektiv durch die sehr monochromatische Strahlung eines Lasers, dessen Wellenlänge geeignet gewählt ist, selektiv anzuregen, gegebenenfalls sogar bis zur Ionisation, während die anderen Moleküle, die ein anderes Isotop enthalten, die Strahlung praktisch nicht absorbieren und daher auch nicht nennenswert angeregt werden (siehe z.B. "Scientific American", Februar 1977 S. 86 bis 98).

Die angeregten Moleküle können durch physikalische oder chemische Methoden getrennt werden, wobei letztere den Vorteil einfacherer Durchführbarkeit und potentiell höherer Ausbeute aufweisen.

Zur chemischen Trennung hat man bereits die verschiedensten Reaktionen ausgenutzt, z.B. Prädissoziation und Dissoziation von Molekülen, z.B. die selektive photoinduzierte Zerlegung des Tetrazinmoleküls $C_2H_2N_4$ in N_2 und HCN, oder Austauschreaktionen, bei denen ein isotopenselektiv angeregtes Molekül mit einem anderen Reaktionspartner ("Scavenger") zur Reaktion gebracht wird.

Die Anwendbarkeit von unimolekularen Reaktionen wird dadurch erheblich eingeschränkt, daß nur relativ kleine Moleküle verwendet werden können, die im Spektrum noch eine ausnutzbare Isotopenverschiebung zeigen. Austauschreaktionen haben den Nachteil, daß die dabei zwischenzeitlich entstehenden Radikale unerwünschte Nebenreaktionen verursachen (Radikal-Scrambling), durch die der Anreicherungs-faktor erheblich beeinträchtigt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt nun die Aufgabe zugrunde, ein photochemisches Isotopentrennverfahren anzugeben, bei welchem störende Nebenreaktionen vermieden werden können, eine hohe Ausbeute gewährleistet ist und die Durchführung der eigentlichen Trennung mit einfachen Mitteln bewirkt werden kann.

Diese Aufgabe wird durch ein photochemisches Isotopentrennverfahren der im Oberbegriff des Patentanspruchs 1 vorausgesetzten Art gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß die Moleküle und der Reaktionspartner so gewählt sind, daß zwischen den angeregten Molekülen und dem Reaktionspartner eine Additions- oder Anlagerungsreaktion stattfindet, nicht oder jedoch in wesentlich geringerem Maße zwischen den nicht angeregten Molekülen und dem Reaktionspartner.

Die Unteransprüche betreffen Weiterbildungen und vorteilhafte Ausgestaltungen dieses Verfahrens.

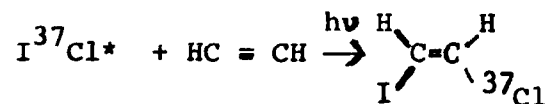
Bei dem Verfahren gemäß der Erfindung wird das Element, dessen Isotopen zu trennen sind, vorzugsweise in einem möglichst kleinen Molekül verwendet, das gute Isotopenverschiebungen in den Spektren erkennen läßt und durch

die Laserstrahlung werden nur ein oder mehrere Banden eines vorgegebenen Isotops in einen stabilen elektronischen Anregungszustand angehoben. Dieses reagiert dann im angeregten Zustand mit einem Reaktionspartner (Scavenger), der so ausgewählt wird, daß im Dunkeln keine oder doch nur eine sehr langsame Reaktion stattfindet.

Da eine große Auswahl von selektiv anregbaren Molekülen und einer Additionsreaktion mit diesen Molekülen fähiger Reaktionspartner gewöhnlich zur Verfügung steht, läßt sich auch das Problem der Abtrennung der Produkte, in denen das gewünschte Isotop angereichert ist, im allgemeinen einfach durchführen.

Beispiel 1

Zur Anreicherung des Chlorisotops ^{37}Cl wird dampfförmiges Jodmonochlorid in Acetylen mit der Strahlung eines kontinuierlich arbeitenden Rhodamin-6 G-Farbstofflasers etwa zehn Minuten bestrahlt. In der Strahlung des Farbstofflasers wurde durch eine mit ^{35}Cl I gefüllte Küvette alle diejenigen Anteile unterdrückt, die von ^{35}Cl I absorbiert werden. Das selektiv angeregte ^{37}Cl I reagierte mit dem Acetylen unter Bildung von Cis-1,2-Jod-Chlor-Äthylen gemäß der folgenden Gleichung:



Der Anreicherungsfaktor hängt relativ wenig vom Jodchlorid-Druck, jedoch relativ stark vom Acetylendruck $P_{\text{C}_2\text{H}_2}$ ab. β nimmt nämlich etwa linear mit $1/P_{\text{C}_2\text{H}_2}$ zu. Der

2722310

-6-

Acetylendruck soll vorzugsweise unter 0,1 Torr liegen. Als Jodchloridruck hat sich ein Druck von ca. 0,1 Torr bewährt.

Auch das Material der Wände des Reaktionsgefäßes ist von Bedeutung: Quarzglas verschlechtert den Anreicherungsfaktor erheblich, während bei Verwendung von Boro-silikat-Geräteglas (Wz "Pyrex") praktisch keine störenden Nebenreaktionen eintraten.

Durch massenspektrometrische Untersuchung wurde festgestellt, daß der Anreicherungsfaktor unter diesen Bedingungen $\beta = 48$ betrug, so daß man ausgehend vom natürlichen Isotopengemisch etwa 94% ^{37}Cl erhält.

Selbstverständlich hätte man auch die Strahlung des Farbstofflasers so wählen können, daß das ^{35}Cl J angeregt wird.

Die Abtrennung des gewünschten Isotops ist bei diesem Beispiel besonders einfach durchzuführen, z.B. indem man das Reaktionsgemisch in einer Durchflußküvette bestrahlt und dann nach der Reaktion durch verschieden tief gekühlte Kühlfallen leitet, deren Temperaturen so gewählt sind, daß in einer das 1,2-Chlorjodäthylen ausfriert. Dieses kann dann nach Bedarf weiter verarbeitet werden, z.B. kann man es durch Verbrennen in HCl überführen und diese dann mit NaOH neutralisieren, und die resultierende Lösung eindampfen, so daß man schließlich das angereicherte Chlorisotop in Form von NaCl erhält.

809847/0374

Beispiel 2

Zur Anreicherung eines Chlorisotops kann eine Mischung aus Cl_2 und SO_2 verwendet werden und durch Einstrahlung in die Bande des das gewünschte Chlorisotop enthaltenden Chlor-moleküls bei 4200 Å die Additionsreaktion $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_2\text{Cl}_2$ ausgenützt werden.

Beispiel 3

Unter Verwendung des gleichen Reaktionsgemisches aus Cl_2 und SO_2 wie beim Beispiel 2 kann durch Einstrahlung bei 3500 bis 3800 Å in die Banden des SO_2 dieselbe Additionsreaktion benutzt werden, um ^{34}S oder ^{36}S anzureichern.

Beispiel 4

Unter Verwendung der gleichen Reaktionsmischung wie bei Beispiel 2 und 3 wird durch Anregung einer bestimmten Wellenlänge in den erwähnten Banden des SO_2 eines der Sauerstoffisotope ^{17}O und ^{18}O angeregt.