

⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑪ DE 2722310 C2

⑤① Int. Cl. 4:  
B01D 59/34

⑳ Aktenzeichen: P 27 22 310.5-43  
㉑ Anmeldetag: 17. 5. 77  
㉒ Offenlegungstag: 23. 11. 78  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 6. 2. 86

DE 2722310 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

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

⑦④ Vertreter:

von Bezold, D., Dr.rer.nat.; Schütz, P., Dipl.-Ing.;  
Heusler, W., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:

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

⑤⑥ Im Prüfungsverfahren entgegengehaltene  
Druckschriften nach § 44 PatG:

DE-OS 25 36 940  
DE-OS 24 58 563  
DE-OS 23 24 779  
DE-OS 19 59 767

Chemie in unserer Zeit 2, 1977, S. 33-44;  
Chem. Phys. Lett. 30, 1975, S. 165-170;

⑤④ Photochemisches Isotopentrennverfahren

DE 2722310 C2

## Patentansprüche:

1. Photochemisches Isotopentrennverfahren, bei welchem relativ einfache Moleküle, welche ein bestimmtes Isotop eines vorgegebenen Elements enthalten, isotopenselektiv durch eine optische Strahlung angeregt werden, welche von anderen, gleichartigen Molekülen, die ein anderes Isotop des betreffenden Elements enthalten, nicht oder jedenfalls in wesentlich geringerem Maße absorbiert wird, bei welchem ferner die angeregten Moleküle mit einem Reaktionspartner zur Reaktion gebracht werden, wobei die Moleküle und der Reaktionspartner so gewählt werden, daß zwischen den angeregten Molekülen und dem Reaktionspartner eine Additions- oder Anlagerungsreaktion, welche frei von störenden Nebenreaktionen ist und ein abtrennbares Produkt liefert, stattfindet, zwischen den nicht angeregten Molekülen und dem Reaktionspartner jedoch nicht oder nur in wesentlich geringerem Maße, und das Reaktionsprodukt, welches das gewünschte Isotop enthält, abgetrennt wird, dadurch gekennzeichnet, daß

- (A) als Molekül ein Halogenmolekül und als Reaktionspartner Acetylen verwendet werden oder  
(B) als Molekül ein Halogenmolekül oder Schwefeldioxid und als Reaktionspartner das jeweils andere dieser beiden Moleküle verwendet werden,

wodurch die Additions- oder Anlagerungsreaktion frei von solchen Nebenreaktionen ist, die durch zwischenzeitlich entstehende Radikale verursacht sind.

2. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle von (A) als Halogenmolekül Jodchlorid verwendet wird.

3. Isotopentrennverfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle von (B) als Halogenmolekül ein Chlormolekül verwendet wird.

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 selek-

tive 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.

Aus der Veröffentlichung »Chemie in unserer Zeit« 2, (1977), S. 33 bis 44, sind Verfahren zur Isotopentrennung durch stufenweise Photodissoziation von Molekülen bekannt, bei denen nichtselektive Radikalreaktionen nach der Photodissoziation, die die Ausbeute am gewünschten Isotop herabsetzen, durch Zusatz einer genügend hohen Konzentration an Radikalfängern unterdrückt werden. Ferner werden in dieser Veröffentlichung Verfahren zur Isotopentrennung durch isotopenselektive photochemische Reaktionen beschrieben, wobei erwähnt wird, daß ein Problem bei der selektiven Photochemie darin liege, daß die Photochemie von kleinen Molekülen meistens mit der Bildung und Reaktion von freien Radikalen verbunden sei, die schwierig selektiv zu steuern sind. Chlorisotope ließen sich jedoch durch eine selektive bimolekulare Additionsreaktion anreichern, bei der Thiophosgen mit Olefinen photochemisch zu Thiäthan-Derivaten zur Reaktion gebracht wird.

Aus der DE-OS 25 36 940 ist ein Verfahren zur Trennung von Isotopengemischen bekannt, bei dem durch spezielle Anregung einer ein bestimmtes Isotop enthaltenden Verbindung mittels Laserstrahlung eine Komplexbildungsreaktion ausgelöst wird.

Die bekannten photochemischen Isotopentrennverfahren der eingangs genannten Art lassen hinsichtlich der Ausbeute noch sehr zu wünschen übrig, was vor allem auf unerwünschte Nebenreaktionen zurückzuführen sein dürfte, die durch zwischenzeitlich entstehende Radikale verursacht werden und den Anreicherungsfaktor erheblich beeinträchtigen.

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

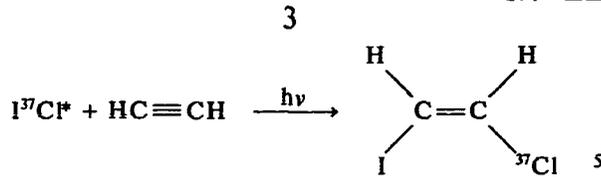
Diese Aufgabe wird bei einem photochemischen Isotopentrennverfahren der eingangs genannten Art erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruchs 1 gelöst.

Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Das Verfahren gemäß der Erfindung zeichnet sich durch eine sehr hohe Ausbeute aus und ermöglicht eine Durchführung der eigentlichen Trennung mit einfachen Mitteln.

## 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 werden 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 reagiert 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 Acetylen-  
druck  $p_{C_2H_2}$  ab.  $\beta$  nimmt nämlich etwa linear mit  
 $1/p_{C_2H_2}$  zu. Der Acetylen-Druck soll vorzugsweise unter 10  
0,1 Torr liegen. Als Jodchlorid-Druck hat sich ein Druck  
von ca. 0,1 Torr bewährt.

Auch das Material der Wände des Reaktionsgefäßes  
ist von Bedeutung: Quarzglas verschlechtert den Anrei-  
cherungsfaktor erheblich, während bei Verwendung 15  
von Borosilikat-Geräteglas (Wz »Pyrex«) praktisch  
keine störenden Nebenreaktionen eintreten.

Durch massenspektrometrische Untersuchung wurde  
festgestellt, daß der Anreicherungsfaktor unter diesen  
Bedingungen  $\beta = 48$  betrug, so daß man ausgehend vom 20  
natürlichen Isotopengemisch etwa 94%  $^{37}Cl$  erhält.

Selbstverständlich kann man die Strahlung des Farb-  
stofflasers auch so wählen, daß das  $^{35}Cl$  J angeregt wird.

Die Abtrennung des gewünschten Isotops ist bei die-  
sem Beispiel besonders einfach durchzuführen, z. B. 25  
indem man das Reaktionsgemisch in einer Durchfluß-  
küvette bestrahlt und dann nach der Reaktion durch  
verschieden tief gekühlte Kühlfallen leitet, deren Tem-  
peraturen so gewählt sind, daß in einer das 1,2-Chlorjod-  
äthylen ausfriert. Dieses kann dann nach Bedarf weiter 30  
verarbeitet werden, z. B. kann man es durch Verbrennen  
in HCl überführen, dies dann mit NaOH neutralisieren  
und die resultierende Lösung eindampfen, so daß man  
schließlich das angereicherte Chlorisotop in Form von  
NaCl erhält. 35

#### Beispiel 2

Zur Anreicherung eines Chlorisotops wird eine  
Mischung aus  $Cl_2$  und  $SO_2$  verwendet und durch Ein- 40  
strahlung in die Bande des das gewünschte Chlorisotop  
enthaltenden Chlormoleküls bei 4200 Å die Additions-  
reaktion  $Cl_2 + SO_2 \rightarrow SO_2Cl_2$  ausgenützt.

#### Beispiel 3

Unter Verwendung des gleichen Reaktionsgemisches  
aus  $Cl_2$  und  $SO_2$  wie beim Beispiel 2 wird durch Ein-  
strahlung bei 3500 bis 3800 Å in die Banden des  $SO_2$  die-  
selbe Additionsreaktion benutzt, um  $^{34}S$  oder  $^{36}S$  anzu- 50  
reichern.

#### Beispiel 4

Unter Verwendung der gleichen Reaktionsmischung 55  
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.

60

65