

97. Poids atomique du chlore provenant de résidus industriels

par Paul Dutoit et Krikor V. Yacoubyan †.

(12. IV. 39.)

Les essais de séparation par électrolyse des isotopes du chlore ne semblent pas avoir été faits jusqu'ici. D'une manière générale, la séparation des isotopes par électrolyse a donné lieu à peu de recherches autres que les travaux classiques sur l'hydrogène et le deutérium. Citons un travail déjà ancien de *Haring*¹⁾ sur l'électrolyse du nitrate mercurique dont le facteur de séparation est extrêmement faible et une étude récente de *Holleck*²⁾ sur l'électrolyse du chlorure de lithium dont le résultat a été positif mais avec un facteur d'enrichissement très faible.

On a calculé qu'entre Cl^{37} et Cl^{35} il devait y avoir une différence de potentiel de décharge de 0,03 V. La probabilité d'obtenir un facteur de séparation isotopique intéressant par électrolyse des chlorures était donc très faible. Malgré cela, il nous a paru intéressant de vérifier le poids atomique du chlore de vieux bains d'électrolyse.

M. *Cougnard*, directeur de l'usine de Vallorbe de la Sté. d'Electrochimie, a eu l'amabilité de mettre à notre disposition les sels provenant d'un liquide d'électrolyse ayant servi à la préparation de chlorate de potassium depuis plus de 30 ans sans avoir été renouvelé. On sait que l'électrolyse du chlorate de potassium a lieu à chaud. Lorsque les bains sont suffisamment concentrés en chlorate, ils sont envoyés dans des cristallisoirs et retournent à l'électrolyseur après avoir été additionnés d'une nouvelle quantité de chlorure de potassium. L'équilibre isotopique devait donc certainement être atteint dans les vieux bains de Vallorbe.

La direction de l'usine de Monthey de la Société pour l'Industrie Chimique à Bâle a également eu l'amabilité de nous envoyer quelques kgs. d'un mélange de chlorure de sodium et de chlorures alcalino-terreux, résidus de la fabrication du sodium par électrolyse de ces sels fondus.

La méthode d'analyse qui a été utilisée présente un caractère de nouveauté. Elle consiste à titrer potentiométriquement le Cl^- par une solution de Ag^+ . Pour éviter les erreurs dans la mesure des volumes, lesquelles seraient au moins 20 fois supérieures à l'erreur

¹⁾ Thèse de Columbia University 1924.

²⁾ Z. El. Ch. **44**, 112—120 (1938).

maxima que nous nous étions imposée, la mesure des volumes a été remplacée par des pesées. On prépare une quantité de solution de nitrate d'argent suffisante pour faire au moins 3 analyses du chlorure de sodium ordinaire qui sert de terme de comparaison et 3 analyses du chlorure de sodium supposé enrichi en isotope 37. Ces 6 analyses étant faites, on prépare une nouvelle solution de nitrate d'argent qui servira de nouveau à 6 analyses et ainsi de suite.

Un cristal de chlorure de sodium fondu, du poids de 1,0 à 1,5 gr., pesé sur une micro-balance ayant une sensibilité de 0,001 mgr., est introduit dans un becher avec de l'eau distillée (la même eau distillée a servi à toutes les mesures). On calcule alors le poids de solution de nitrate d'argent qu'il faut ajouter pour précipiter environ 98 % du Cl'. Le titrage volumétrique, avec le potentiel comme indicateur de fin de réaction, ne porte ainsi que sur le 2 % environ du chlore total et au moyen d'une solution de réactif diluée 10 fois.

Le chlore dont on veut déterminer le poids atomique est toujours transformé d'abord en acide chlorhydrique par distillation sur l'acide sulfurique. Le gaz HCl est ensuite dirigé dans une solution de soude dont la concentration est choisie telle que la solution de chlorure de sodium qui prendra naissance soit presque saturée. La même soude puriss. a servi pour toutes les expériences; les impuretés éventuelles se trouvent ainsi identiques dans toutes les préparations.

Le gaz HCl provoque dans la solution concentrée de chlorure de sodium une précipitation sous l'action des ions Cl' communs. Le chlorure de sodium précipité de cette manière est essoré puis fondu dans un creuset de porcelaine. La fusion a lieu dans un four électrique dont la température ne peut pas dépasser 900°, conditions où l'attaque du creuset par le chlorure de sodium est nulle. Toutes les déterminations de poids atomiques ont été effectuées sur du chlorure de sodium fondu et préparé comme il vient d'être dit.

Les erreurs d'analyse d'un même échantillon de chlorure sont de l'ordre de 1/10000. Nous avons constaté, à la fin de ce travail malheureusement, que la sensibilité de cette méthode pouvait être encore considérablement augmentée en pesant le 99 % de la solution théorique de nitrate d'argent au moyen d'un appareil supprimant toute évaporation possible. Dans ce cas, les erreurs ne doivent pas être supérieures à 1/20000. La précision moyenne de 10^{-4} que nous avons obtenue dans nos analyses est cependant suffisante pour déterminer un enrichissement isotopique du chlore de 0,2 %.

Poids atomique du chlore d'un vieux bain d'électrolyse de chlorate de potassium.

Pour ne pas allonger cette note, nous reproduisons ici uniquement les moyennes de 4 séries de déterminations ayant consisté

chacune en 3 analyses comparatives sur du chlorure de sodium ordinaire et sur le chlorure de sodium provenant de l'usine de Vallorbe.

	gr. solution AgNO ₃ par gr. NaCl ordinaire	gr. solution AgNO ₃ par gr. NaCl de Vallorbe	différence
1ère série	19,1783	19,1783	0,0000
2ème ..	19,1768	19,1743	- 0,0025
3ème ..	19,1764	19,1762	- 0,0002
4ème ..	19,1728	19,1723	- 0,0005
L'écart maximum est de $\frac{0,0025}{19,172}$, soit environ 1/10000			

Il est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. Le poids atomique du chlore provenant des vieux bains d'électrolyse de chlorate de potassium est identique à celui du chlore ordinaire.

Poids atomique du chlore d'un vieux bain d'électrolyse de chlorure de sodium fondu.

Nous avons obtenu les résultats suivants:

	gr. solution AgNO ₃ par gr. NaCl ordinaire	gr. solution AgNO ₃ par gr. de NaCl de Monthey	différence
1ère série	22,8491	22,8483	- 0,0008
2ème ..	22,8494	22,8493	- 0,0001

Ici aussi le poids atomique du chlore, résidu de l'électrolyse de chlorure de sodium, est, aux erreurs d'expériences près, identique à celui du chlore ordinaire.

Poids atomique du chlore provenant de la distillation du chlore liquide.

M. *Dutoit*, sous-directeur des usines de Monthey, nous a très aimablement signalé qu'il pouvait mettre à notre disposition un chlore susceptible d'avoir été enrichi par distillation. Ce chlore provenait d'un récipient de 5 tonnes de capacité, en fonctionnement depuis 7 ans. Au fur et à mesure des besoins de l'usine, le chlore du récipient était utilisé à l'état gazeux. Il y avait donc refroidissement du chlore liquide jusqu'à sa température d'ébullition, puis ébullition sous 1 atmosphère. Avant que le récipient soit complètement vide, il était rempli à nouveau par du chlore électrolytique frais. M. *Pierre Dutoit* estime à environ 2700 tonnes la quantité de chlore qui a été ainsi distillée dans ce récipient lequel *n'a jamais été vidé complètement*. Après transformation en chlorure et chlorate de sodium, puis en chlorure de sodium seul, puis en acide chlorhydrique et enfin en chlorure de sodium pur, on obtient les résultats suivants qui sont comparés aux résultats fournis par le chlorure de sodium ordinaire.

	gr. solution AgNO ₃ par gr. NaCl ordinaire	gr. solution AgNO ₃ par gr. NaCl distillé	différence
1ère série	19,1834	19,1817	- 0,0017
2ème „	19,1812	19,1802	- 0,0010
3ème „	19,1815	19,1797	- 0,0018
4ème „	19,1782	19,1765	- 0,0017

Si l'on admet que les analyses ne peuvent pas être garanties à une précision supérieure au 1/10000, la comparaison des résultats obtenus avec les deux échantillons de chlorure de sodium ne permet pas d'affirmer que le poids atomique du chlore provenant de résidus de distillation soit supérieur à celui du chlore ordinaire, car les différences observées sont de l'ordre de 0,7/10000, soit $\frac{0,0014}{19,1800}$. Cependant la régularité avec laquelle, au cours de 4 séries de 6 analyses, on trouve une différence de 0,7/10000 environ dans le même sens, laisse subsister un doute. Il nous paraît probable que les résidus de chlore de l'usine de Monthey présentent un léger enrichissement en isotope Cl³⁷ qui serait, si l'on admet la différence de 0,7/10000 comme réelle, de l'ordre de 0,1 %.

Laboratoire de Chimie minérale de l'Université
de Lausanne.

98. Séparation des isotopes du chlore par électrolyse

par Krikor V. Yacoubyan †¹⁾.

(12. IV. 39.)

L'électrolyse a porté sur une solution concentrée d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$) additionnée d'environ 20 % de chlorure de sodium. Anodes et cathodes en charbon *Achéson* traité préalablement sous vide par la paraffine, densité de courant anodique 1,5 amp/dm². La température, maintenue aussi basse que possible par circulation d'eau froide, a varié de 8° à 12°. Au fur et à mesure de l'électrolyse on ajoute de l'acide chlorhydrique pour maintenir l'acidité sensiblement constante, environ 3-n.

Deux bacs d'électrolyse d'une contenance de 20 litres ont servi à électrolyser les solutions primitives.

Les solutions contenant 36 kgs. de Cl', ont été électrolysées jusqu'à ce que 19 kgs. environ de chlore gazeux aient été éliminés.

¹⁾ M. K. Yacoubyan, auquel un bel avenir de chimiste semblait destiné, est décédé au Caire le 23 mai dernier après quelques mois de maladie.