

Anreicherung des schweren Thalliumisotops durch elektrolytische Ionenwanderung in geschmolzenem Thallium(I)-chlorid

VON ALFRED KLEMM, HEINRICH HINTENBERGER UND WALTER SEELMANN-EGGEBERT

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 3a, 622–624 [1948]; eingegangen am 15. Oktober 1948)

Herrn Geheimrat Arnold Sommerfeld zum 80. Geburtstag gewidmet

An der Grenze zwischen TlCl und ZnCl_2 wurde durch elektrolytische Überführung (Dauer 7,9 Tage, Stromdichte 6 A/cm^2 , Verschiebung der Cl -Ionen relativ zu den Tl -Ionen 18 m, praktische Reichweite der Anreicherung 10 cm, Temperatur 430°C) ^{205}Tl gegenüber ^{203}Tl um den Trennfaktor 1,15 angereichert. Durch Verwendung von gefrittetem Glas als Diaphragma wurde eine hohe Vervielfachung ($f = 370$) erzielt. Der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten betrug nur $0,4\%$, der Masseneffekt also $\mu = \ln(^{203}\text{w}/^{205}\text{w})/\ln(203/205) = -0,04$.

Um zu untersuchen, ob auch bei den schwersten Elementen durch elektrolytische Überführung in Salzschnmelzen¹ eine Isotopenanreicherung möglich ist, wurde die Kette Anodenkohle– ZnCl_2 – TlCl –Kathodenkohle in einer Apparatur aus Supremaxglas (Abb. 1, rechts unten) etwa 8 Tage lang elektrolysiert, mit dem Ziel, ^{205}Tl gegenüber ^{203}Tl anzureichern. Die Einschaltung von ZnCl_2 zwischen Anode und TlCl war zweckmäßig, weil erstens TlCl an der Anodenkohle chloriert würde, zweitens Verluste von Thalliumchlorid durch Verdampfen zu befürchten gewesen wären, und drittens die Anreicherung an der Grenzfläche von kleinem Querschnitt schneller erfolgt als im durchmischten Anodenraum. Die Grenzfläche ist deutlich sichtbar, da ZnCl_2 farblos und geschmolzenes TlCl hellbraun ist. Die Abscheidung von Tl an der Kathode erfolgte fast ohne Schwarzfärbung der Schmelze, also ohne nennenswerte Auflösung von Tl in TlCl . Der Heizstrom im Supremaxglas-Ofen (Länge 42 cm, lichte Weite 4,2 cm) wurde so eingestellt, daß das TlCl über dem Tl eben nicht erstarrte (Schmp. von TlCl : 427°C).

Das U-förmige Trennrohr (Innendurchmesser 4 mm), welches in Abb. 1 rechts oben in größerem Maßstab herausgezeichnet ist, enthielt auf 27 cm Länge eine Glasfritte. Es war hergestellt worden, indem das noch gestreckte und mit gesiebttem Glaspulver von 0,3 mm Korngröße dicht gefüllte Glasrohr so durch

die offene Gebläseflamme geführt wurde, daß Versinterung eintrat, und indem das Ganze dann U-förmig gebogen wurde. Eine Schätzung ergab, daß $\frac{2}{3}$ des Trennrohrvolumens von Glas erfüllt waren, so daß der glasfreie Querschnitt im Trennrohr ungefähr $0,04 \text{ cm}^2$ betrug.

Um die TlCl -Oberfläche im Kathodenschenkel trotz des Abwanderns von Chlor ins Trennrohr hinein im wesentlichen auf konstanter Höhe zu halten, war an dem Kathodenschenkel ein U-Rohr angeschmolzen, welches einen Vorrat von TlCl enthielt. Durch kontinuierliche Steigerung des Gasdruckes über dem TlCl -Vorrat und eine alle 4 min überlagerte Druckspitze wurde bewirkt, daß alle 4 min TlCl aus dem Vorratsbehälter in das Kathodenrohr übertrat und daß das überflüssige TlCl dann jeweils in den Vorratsbehälter zurücklief. Die Hebung des TlCl -Spiegels im Kathodenrohr während der Druckspitze betrug höchstens 1 cm und dauerte jeweils höchstens 2 sec, so daß diese kleine Störung wegen des hohen Strömungswiderstandes der Glasfritte keine Strömungen im Trennrohr hervorrufen konnte.

Zur Erzeugung des über dem TlCl -Vorrat benötigten Gasdruck-Verlaufes diente die in Abb. 1 links dargestellte Vorrichtung.

Der Gasdruck entstammte der CO_2 -Flasche F, deren Ventil V_1 so eingestellt war, daß aus der Kapillaren K_1 unten in mäßigem Tempo Gasblasen austraten. Der Gasdruck entsprach also der Wassersäule W, deren Höhe durch Zutropfen aus der schwenkbaren Kapillaren K_2 (alle 22 sec ein Tropfen) im gewünschten Tempo anstieg. Damit sich der Strömungswiderstand der Kapillaren K_2 nicht durch die Abscheidung von Luftblasen änderte, wurde die Luft aus dem Leitungswasser in der Blase B_2 durch Erwärmen auf 60°C mittels des Tauchsieders T ausgetrieben. Das Wasser hatte Zeit, in der Blase B_3 wieder Zimmertemperatur anzunehmen. P ist ein Puffervolumen. Der Kapillarahahn V_2 diente als Drosselventil, um zu

¹ Vgl. A. Klemm, H. Hintenberger u. Ph. Hoernes, Z. Naturforschg. 2a, 245 [1947]; A. Klemm, H. Hintenberger u. W. Seelmann-Eggebert, ebenda 3a, 172 [1948].



verhindern, daß während der Druckspitze allzuviel Gas durch die Kapillare K_1 entwich.

Die Druckspitzen wurden durch Hintereinanderschaltung zweier kippfähiger Saugheber S_1 und S_2 erzeugt. Durch Einstellung des Wasserhahns V_3 , bei

und Leeren des Schenkels U_1 hob und senkte sich auch das Wasser in dem Schenkel U_2 und erzeugte die bezweckten Druckspitzen. Die Ölschicht \ddot{O} sollte Wasserdampf abhalten. Außerdem war ein mit Blaugel gefülltes Trockenrohr R vorgelegt.

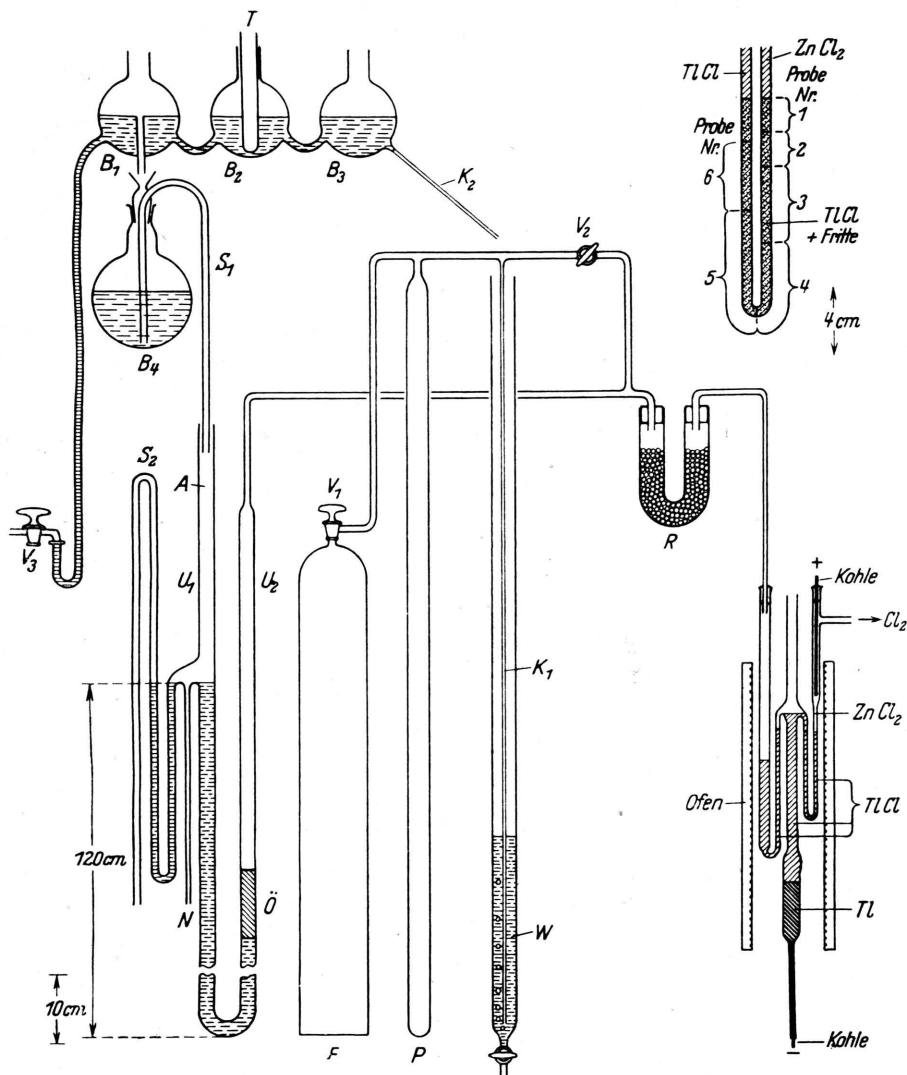


Abb. 1. Das Elektrolysiergefäß (rechts unten) mit vergrößert gezeichnetem Trennrohr (rechts oben) und einer Vorrichtung zur geregelten Erzeugung von Gasdruck im Vorratsbehälter.

dem zur Erreichung besserer Konstanz die Lederdichtung durch eine Bleidichtung ersetzt war, wurde bewirkt, daß sich die Blase B_1 durch den Überlauf in B_1 in etwa 4 min füllte. Sowie B_1 voll war, lief das Wasser über den Saugheber S_1 ab und füllte den U-Rohr-Schenkel U_1 bis zur Stelle A. Dann trat der rascher als S_1 laufende Saugheber S_2 in Funktion und leerte den Schenkel U_1 wieder, obwohl noch Wasser aus S_1 zulief. Um Unregelmäßigkeiten beim Abreißen des Hebers S_2 auszugleichen, war ein kleiner Nebenablauf N angebracht. Gleichzeitig mit dem Füllen

Die Füllung der Apparatur geschah, indem zunächst nur in den Vorratsbehälter und in den Kathodenschenkel $TlCl$ in Stücken eingebracht und so lange im Vakuum geschmolzen wurde, bis keine Blasen mehr aufstiegen. Dann wurde unter Vakuum $TlCl$ aus dem Vorratsbehälter in das Trennrohr hinübergedrückt. Sowie das $TlCl$ die Fritte ganz erfüllt hatte, wurde in den Anodenschenkel $ZnCl_2$ gegossen, welches vorher durch Evakuieren und Elektrolysieren entwässert worden war.

Die Elektrolyse dauerte 7,92 Tage, wobei der

Strom mit kleinen Unterbrechungen auf 250 mA gehalten wurde und die Spannung anfangs 238 V und am Schluß 250 V betrug. Die Stromdichte in der Fritte war etwa 6 A/cm² und der Weg, den das Tl relativ zum Cl gewandert ist, 18 m. Während der ersten 5 Tage stieg die TlCl-ZnCl₂-Grenze infolge Abdampfens von ZnCl₂ bis 1 cm über die Frittengrenze. Dann wurde so viel ZnCl₂ nachgefüllt, daß die TlCl-ZnCl₂-Grenze etwas unter der Frittengrenze lag. Infolge dieser unerwünschten Verschiebungen ist der Konzentrationsgradient im Trennrohr nicht so groß ausgefallen, wie er hätte sein können.

Nach dem Erkalten der Apparatur wurde der Frittenteil des Trennrohrs gemäß Abb. 1 rechts oben in 6 Stücke ungleicher Länge zerlegt. Die einzelnen Stücke wurden gewogen und im Gesteinsmörser zerstoßen. Dann wurde das Pulver, nachdem es zur Kontrolle nochmals gewogen worden war, so lange in Königswasser ausgekocht, bis nur das Glas ungelöst zurückblieb. Dieses Glas der Rohrwand und der Fritte wurde abfiltriert, gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Filtrat, in dem das Thallium nun dreiwertig vorlag, wurde zur Entfernung der Säure eingedampft. Dann wurde das Salz mit Bromwasser wieder aufgenommen und das Thallium in der Hitze mit Ammoniak als Thalliumoxydhydrat gefällt und nach dem Trocknen bei 200°C als Thallioxyd gewogen. Im Filtrat wurde dann Zink nach Zugabe von etwas Ammonchlorid mit Natriumammoniumphosphat gefällt und als Zinkammoniumphosphat bestimmt.

Zur massenspektroskopischen Untersuchung wurde das Thallioxyd wieder in Thallochlorid zurückverwandelt. Dazu wurde es in Salpetersäure gelöst, nach dem Verdünnen mit Natriumbisulfit reduziert und mit verd. Salzsäure als Thallochlorid gefällt. Die Isotopenhäufigkeiten wurden in einem Massenspektrometer vom Nierschen Typ gemessen, in dessen Ionenquelle die Proben aus einem elektrisch geheizten Öfen verdampft und durch Elektronenstoß ionisiert wurden. Die Massenspektren wurden bei konstanter Beschleunigungsspannung durch Veränderung des Magnetfeldes aufgenommen. Ein Hilfsmagnet für die Ionenquelle wurde nicht verwendet. Tab. 1 zeigt das Ergebnis der chemischen und massenspektrometrischen Analysen.

Für die Auffindung von Zn in allen Proben haben wir keine Erklärung, da die gute Isotopenanreicherung gegen das Vorhandensein einer starken Konvektion spricht. Das Trennrohr hatte den stationären Endzustand noch nicht erreicht, da die Proben 5 und 6 keine Isotopenanreicherung zeigten. Man konnte daher aus den für die Proben 1–4 gefundenen TlCl-Mengen und Isoto-

Probe Nr.	Länge cm	ZnCl ₂ mg	TlCl mg	Häufigkeits- verhältnis ²⁰⁵ Tl/ ²⁰³ Tl	Trenn- faktor
1	2	18	216	2,81 ± 0,03	1,147
2	2	12	476	2,78 ± 0,03	1,135
3	4,5	9	955	2,61 ± 0,03	1,065
4	5	4	921	2,52 ± 0,04	1,029
5	7	2	1573	2,45 ± 0,03	1
6	4	1	1147	2,47 ± 0,03	1,008

Tab. 1. Analyse der Trennrohrstücke.

pen-Häufigkeitsverhältnissen sowie aus der transportierten Ionenmenge in Molen, die sich als Mittel aus dem geschätzten Strom-Zeit-Integral und aus der Wägung der abgeschiedenen Tl-Menge (347 g) zu 1,735 Mol ergab, das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten errechnen². Wir fanden

$$^{203}w/^{205}w = 1,0004.$$

Der Masseneffekt war demnach

$$\mu = \ln(^{203}w/^{205}w) / \ln(203/205) = -0,04.$$

Die Vervielfachung (theoretische Plattenzahl) erreichte an der Grenzfläche den Wert

$$f_{\max} = 370.$$

Aus der Abschätzung, daß gemäß Tab. 1 die praktische Reichweite der Anreicherung $x = \sqrt{\pi D' t}$ ungefähr $x = 10$ cm betrug, ergab sich die theoretische Plattenhöhe zu 0,27 mm und die effektive Diffusionskonstante D' zu 4 cm²/Tag.

Der Versuch zeigt, daß die verwendete Glasfritte die Konvektion im Trennrohr wesentlich besser unterdrückt hat als das von uns früher verwendete lose Quarzpulver, welches $D' = 26$ cm²/Tag ergeben hatte. So wurde trotz des kleinen Elementareffektes durch eine große Vervielfachung eine gut meßbare Isotopenverschiebung erzielt. Das Atomgewicht scheint den Masseneffekt zu beeinflussen, denn wir fanden für Li⁺ in LiCl $\mu = -0,135$, für Cd⁺⁺ in CdCl₂ $\mu = -0,067$ und nun für Tl⁺ in TlCl $\mu = -0,04$.

² Vgl. A. Klemm, Z. Naturforschg. 1, 252 [1946], Gl. (68).