

# Isotopenanreicherung beim Chlor durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Bleichlorid

A. KLEMM und A. LUNDÉN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz und dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforschg. **10a**, 282—284 [1955]; eingegangen am 1. März 1955)

Durch elektrolytische Wanderung der Chlor-Ionen in geschmolzenem Blei bei einer Stromdichte von  $5 \text{ A/cm}^2$  in 7 Tagen eine Anreicherung von  $^{35}\text{Cl}$  um den Trennfaktor 2 erreicht. Es wurde festgestellt, daß sich die Wanderungsgeschwindigkeiten der Chlor-Isotope um  $(0,29 \pm 0,02)\%$  unterscheiden. Demnach ist der Masseneffekt für die elektrolytische Wanderung von Cl in geschmolzenem  $\text{PbCl}_2$ :  $\mu^- = -0,052 \pm 0,003$ .

Die Isotopenüberführung der Kationen in geschmolzenen Salzen ist bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen<sup>1</sup>. Mit der vorliegenden Arbeit wird ein entsprechender Anionen-Effekt nachgewiesen. Als Versuchsobjekt wählten wir Bleichlorid, weil dieses Salz wegen der Schwere seines Kations und der Beweglichkeit seines Anions ( $\text{PbCl}_2$  ist im festen Zustand reiner Anionen-Leiter<sup>2</sup>) einen verhältnismäßig großen Anionen-Isotopen-Überführungseffekt zu zeigen versprach.

## Der Trennversuch

Das Bleichlorid befand sich bei unserem Versuch zwischen einer Blei-Anode und einer Wolfram-Kathode. Durch die Elektrolyse wurde das Blei von der Anode zur Kathode transportiert. Dabei sollte sich wegen des vermuteten Unterschieds der Anionen-Beweglichkeiten  $^{35}\text{Cl}$  vor der Anode und  $^{37}\text{Cl}$  vor der Kathode anreichern. Bei unserem Versuch war nur vor der Anode für große Stromdichte und Unterdrückung der Konvektion gesorgt, vor der Kathode befand sich dagegen ein weiter  $\text{PbCl}_2$ -Vorratsbehälter. Deshalb war nur vor der Anode eine meßbare Isotopenanreicherung zu erwarten.

Die Apparatur (Abb. 1) war zum größten Teil aus Pyrexglas gefertigt. Nur das Trennrohr samt Filterplatten und Diaphragma-Pulver bestand aus Supremaxglas. Durch einen Wolframdraht wurde der Strom dem im Vorratsbehälter A befindlichen Anoden-Blei zugeführt. In der das Trennrohr unten abschließenden Filterplatte befand sich die Grenze zwischen Anoden-Blei und  $\text{PbCl}_2$ . Das 5,5 mm weite Trennrohr hatte zwischen oberer und unterer Filterplatte eine Länge von 20 cm und war mit Supremaxpulver der Körnung

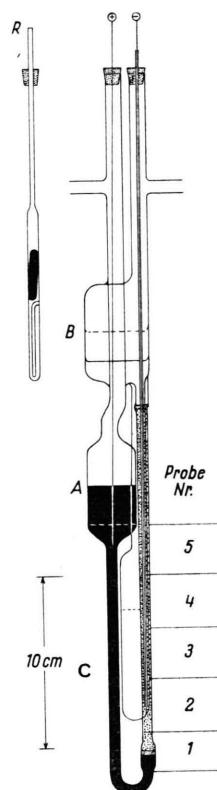


Abb. 1. Elektrolysezelle für die Anreicherung von  $^{35}\text{Cl}$ . Links oben Füllvorrichtung.

DIN 50—60 derart gefüllt, daß 44 Volumen-% für das  $\text{PbCl}_2$  freibleiben. Über dem Trennrohr schloß sich ein den anodischen Füllstutzen umschließender  $\text{PbCl}_2$ -Vorratsbehälter B an, an dem sackartig der für die Aufnahme des Kathoden-Bleis bestimmte Behälter C hing. Bis zum Boden des Behälters C war von oben ein in einem Glasrohr steckender Wolframdraht als Kathode eingeführt.

Bei dem Entwurf der Apparatur wurde davon Gebrauch gemacht, daß das geschmolzene Blei wegen der Kapillarkräfte sogar unter leichtem Druck nicht in das feinkörnige Diaphragma eintritt. In der Tat war die Füllung so bemessen, daß das Anoden-Blei leicht auf die untere Filterplatte drückte, ohne in das Trennrohr einzudringen. Durch diese Fixierung der das  $^{35}\text{Cl}$  stauenden  $\text{Pb}/\text{PbCl}_2$ -Grenze ergaben sich besonders günstige

Verhältnisse für die Isotopenanreicherung, weil dadurch die Konvektion im Trennrohr so klein wie möglich war. Während der 7,02-tägigen Elektrolyse mit 523 mA nahm der Pb-Inhalt des Behäl-

<sup>1</sup> A. Lundén u. E. Berne, Z. Naturforschg. **9a**, 684 [1954].

<sup>2</sup> C. Tubandt, H. Reinhold u. G. Liebold, Z. Anorg. Chem. **197**, 225 [1931].



ters A um 33 ccm ab, der  $\text{PbCl}_2$ -Inhalt des Behälters B um 33 ccm zu und der Pb-Inhalt des Behälters C um 33 ccm zu. Abb. 1 zeigt ausgezogen den Meniskenstein vor der Elektrolyse und gestrichelt den Meniskenstein nach der Elektrolyse.

Zur Füllung der Apparatur wurde in die kalte, noch nicht mit Elektroden versehene Apparatur einerseits die benötigte  $\text{PbCl}_2$ -Menge als grobkörniges Pulver eingeworfen, andererseits in den Anoden-Stutzen die in Abb. 1 gezeigte 2,4 ccm Blei enthaltende Füllvorrichtung eingesetzt. Dann wurde alles evakuiert und langsam erhitzt. Bei  $327^\circ$  schmolz das Blei in der Füllvorrichtung und gab sein Gas im Vakuum ab. Bei  $498^\circ$  schmolz auch das  $\text{PbCl}_2$  und drang von oben langsam in das Trennrohr ein. Es war wesentlich, daß dabei das untere U-Rohr noch nicht mit Blei gefüllt war, so daß eventuell im Trennrohr sich bildende Gase durch das U-Rohr entweichen konnten. Erst als das  $\text{PbCl}_2$  an der unteren Filterplatte angelangt war, wurde Blei aus der Füllvorrichtung durch sanften Argon-Druck im Röhrchen R ausgestoßen. Es fiel in das U-Rohr und stellte an der Filterplatte Kontakt mit dem  $\text{PbCl}_2$  her. Gleich darauf wurde das Vakuum in der ganzen Apparatur durch Argon aufgehoben, die Füllvorrichtung entfernt und die benötigte, im Vakuum vorgeschröpfte Bleimenge mittels eines Trichters in den Behälter A gegossen. Nach Einsetzen der Elektroden konnte die Elektrolyse beginnen. Bemerkt sei noch, daß das Blei beim Vorschmelzen zur Entfernung von Oxyd mit nach Meyer und Ronge<sup>3</sup> von Sauerstoff befreitem Wasserstoff behandelt worden war.

Die Elektrolyse wurde bei ca.  $520^\circ\text{C}$  während 7 Tagen und 27 Minuten mit einer mittleren Stromstärke von 523 mA und einer Zellenspannung von 130 V aufrechterhalten. Dem entsprach die mit einem Kupfer-Coulometer gemessene Ladungsmenge  $L = 317000\text{C}$  und die Stromdichte  $5\text{ A/cm}^2$  im Trennrohr.

#### Nachweis der Isotopenanreicherung

Nach dem Erkalten wurde das Trennrohr in Stücke zerlegt und zunächst chemisch analysiert. Aus den gewogenen Stücken wurde das  $\text{PbCl}_2$  durch Kochen in je 100 ml 30 proz. Ammoniumazetat-Lösung im Rundkolben mit Rückflußkühler herausgelöst. Dann wurde das Chlor nach Abfiltrierung des Glases mit 0,1-*n*- $\text{AgNO}_3$ -Lösung im Dunklen als  $\text{AgCl}$  gefällt, 4 Stdn.

<sup>3</sup> F. R. Meyer u. G. Ronge, Z. Angew. Chem. **52**, 637 [1939].

stehen gelassen, in einem Glasfilter-Tiegel gesammelt, mit 0,01-*n*.  $\text{HNO}_3$  gewaschen, bis das Waschwasser frei von Ag-Ionen war, bei  $120^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Aus der Gewichts-Differenz der vollen Trennrohrstücke und des abfiltrierten Glases ergab sich eine Kontrolle des  $\text{PbCl}_2$ -Gehaltes der Proben.

Zur Messung der Isotopenanreicherung wurde das  $\text{AgCl}$  mit thermischen Neutronen bestrahlt. Dabei entstehen durch  $(n, \gamma)$ -Prozeß die  $\beta$ -Strahler  $^{110}\text{Ag}$  (24 s),  $^{108}\text{Ag}$  (2,3 m),  $^{38}\text{Cl}$  (37,3 m),  $^{110}\text{Ag}^m$  (270 d) und  $^{36}\text{Cl}$  ( $4 \cdot 10^5$  a) und durch  $(n, p)$ -Prozeß der  $\beta$ -Strahler  $^{35}\text{S}$  (87 d). Die durch schnelle Neutronen in  $\text{AgCl}$  erzeugbaren Strahler traten bei unserer Anordnung nicht merklich in Erscheinung. Aus obigen Halbwertszeiten ist ersichtlich, daß der 37,3 m-Zerfall nach dem Abklingen der 24 s- und 2,3 m-Aktivität bequem meßbar ist und damit das Verhältnis der  $^{37}\text{Cl}$ -Gehalte zweier  $\text{AgCl}$ -Proben. Hierauf beruhte das Meßverfahren.

Die  $\text{AgCl}$ -Pulver wurden mit einem Druck von 5 t/cm<sup>2</sup> zu 100 mg schweren Tabletten von 5 mm Durchmesser und 0,92 mm Dicke gepreßt und gewogen. Jeweils zwei solche Tabletten, eine angereicherte und eine natürliche, wurden beiderseits eines 6 mm starken Rundstabes aus Stahl montiert. Zur Auflage der Tabletten waren an den Stab zwei tangentiale, gleich weit von der Stabachse entfernte Flächen angefräst. Während der Bestrahlung rotierte der Stab um seine Achse, so daß beide Tabletten vollkommen identisch bestrahlt wurden.

Die Neutronen entstammten der Hochspannungsanlage des Mainzer Instituts (1,2 MV, D + Be-Neutronen, 5 kg Ra-Be-Äquivalent). Zwischen Auffänger und  $\text{AgCl}$  befanden sich 5 cm Paraffin, und der rotierende Stab war mit Paraffin umgeben.

Jeweils zwei zu vergleichende  $\text{AgCl}$ -Tabletten wurden nach 30-minütiger Neutronenbestrahlung in je 3 ml 6,8-*n*.  $\text{NaCN}$ -Lösung durch Erhitzen im Reagenzglas gelöst. Jede Lösung wurde quantitativ in einen Meßkolben gespült und auf genau 11 ml verdünnt. Genau 10 ml jeder Lösung wurde dann in ein Flüssigkeitszählrohr gebracht.

Die beiden Zählrohre (Wandstärke 40 mg/cm<sup>2</sup>) waren so ausgesucht, daß sie mit gleicher Zählspannung (1175 V) betrieben werden konnten. Der Verstärker mit dem Zählwerk wurde abwechselnd an das eine und das andere Zählrohr gekoppelt. Mehrfache Eichung mit aktiver  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - oder  $\text{AgCl}$ -Lösung hatte gezeigt, daß der Quotient der Empfindlichkeiten beider Zählrohre 1,095 betrug.

Vom Bestrahlungsende bis zum Beginn der Zählung verging 1 Stunde. Während dieser Zeit klangen die kurzlebigen Silber-Aktivitäten vollständig ab. Dann wurde 2 Std. lang gezählt, wobei die  $^{38}\text{Cl}$ -Aktivität ungefähr von 1200 auf 140 Impulse pro Minute abfiel. Die Zählzeiten wurden laufend vergrößert, so daß man in jeder Zählzeit ungefähr 1000 Impulse zählte. Nach Abzug der Restaktivität (ca. 25 Impulse/min) erhielt man von jeder Tablette ca. 10 Aktivitätswerte  $I$ , die mittels der Formel

$${}_{10}\log I_0 = {}_{10}\log I + 0,0080704 t$$

( $I, I_0$  [Impulse/min] = Aktivität,  $t$  [min] = zeitlicher Abstand der Mitte des Zählintervalls von einem festen Zeit-Null-Punkt) in  $\log I_0$ -Werte umgerechnet wurde. Von den  $\log I_0$ -Werten wurde das arithmetische Mittel genommen, welches deologarithmiert und durch den entsprechenden Wert der anderen Tablette dividiert wurde. Nach Multiplikation mit dem Quotienten der Tablettengewichte und dem Zählrohrempfindlichkeitsfaktor 1,095 ergab sich das Verhältnis der spezifischen  $^{38}\text{Cl}$ -Aktivitäten zweier Tabletten mit  $\pm 1\%$  Genauigkeit. Die Proben 1 und 2 wurden dreimal, die Proben 3 und 4 zweimal in dieser Weise mit natürlichem Chlor verglichen.

### Ergebnisse

Die Analysenergebnisse der maßgeblichen Proben sind in Tab. 1 eingetragen.

Probe Nr.	Länge mm	$\varnothing$ mm	freies Vol. %	AgCl g	PbCl <sub>2</sub> g	$^{37}\text{Cl}$ -Gehalt %
1	—	—	—	0,768	0,745	14,1 $\pm$ 0,2
2	31,5	5,45	46,6	1,888	1,831	17,9 $\pm$ 0,2
3	29,5	5,50	43,5	1,713	1,662	22,2 $\pm$ 0,2
4	30,5	5,55	43,8	1,680	1,630	24,4 $\pm$ 0,2
natürliches Chlor:						24,6

Tab. 1.

Aus den Angaben der Tab. 1 wurde mittels der Formel

$$\frac{\Delta w}{w} = \left( \frac{{}^{35}N}{{}^{35}N_0} - \frac{{}^{37}N}{{}^{37}N_0} \right) \frac{FN}{L}$$

( $F = 96\,500$  C,  $N$  = Anzahl Mole Chlor in Probe 1 bis 4 = 0,0422,  $L$  = transportierte Ladungsmenge = 317000 C,  ${}^{35}N$ ,  ${}^{37}N$ ,  ${}^{35}N_0$  und  ${}^{37}N_0$  = Mole  ${}^{35}\text{Cl}$  und  ${}^{37}\text{Cl}$  in Probe 1 bis 4 nach bzw. vor der Elektrolyse) für die relative Differenz der Chlor-Wanderungsgeschwindigkeiten

$$\Delta w/w = (0,29 \pm 0,02) \%$$

erhalten, und als Masseneffekt

$$\mu^- = -0,052 \pm 0,003.$$

Aus der für die Kationen-Wanderung in Halogeniden gefundenen Regel<sup>1</sup>

$$\mu^+ = -0,15 (1 + 0,48 m^+/m^-)^{-1}$$

errechnet sich bei sinngemäßer Übertragung auf die Chlor-Wanderung in Bleichlorid  $\mu^- = -0,139$ . Aus der Diskrepanz zwischen dem gemessenen und berechneten Wert erkennt man, daß der Mechanismus der Chlor-Wanderung in Bleichlorid für die Isotopentrennung nicht so günstig ist wie der Mechanismus der Kationenwanderung in den meisten geschmolzenen Halogeniden. Die weitere Diskussion soll im Anschluß an die Bestimmung des Masseneffekts  $\mu^+$  der Blei-Wanderung in geschmolzenem Bleichlorid erfolgen, über die demnächst berichtet werden wird.

Der eine von uns (A. K.) dankt Herrn Professor N. Ryde für die erneute freundliche Einladung zu einem Gastaufenthalt in Göteborg. Ferner danken wir Herrn Civiling, B. Stenemur (Göteborg) für die Ausführung der chemischen Analyse, Herrn Dr. W. Herr (Mainz) für Entwurf und Anweisung zum Verfahren der Isotopenhäufigkeitsbestimmung und Herrn Dipl.-Phys. W. Herzog (Mainz) für die Ausführung der Aktivitätsmessungen.