

Trennung der Chlorisotope durch Thermodiffusion in flüssiger Phase

Von Karl F. Alexander

Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Institut Miersdorf, Miersdorf/Zeuthen b. Berlin

und Rolf Dreyer

z. Zt. Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 10a, 1034 [1955]; eingegangen am 12. Oktober 1955)

Ebenso wie im Gas existiert auch in flüssiger Phase ein Isotopieeffekt der Thermodiffusion, der im Trennrohr nach Clusius und Dickel verstärkt werden kann. Das vorliegende experimentelle Material hierzu ist jedoch noch sehr spärlich.

Korsching und Wirtz erzielten eine geringfügige Trennung der Zinkisotope durch Thermodiffusion in wäßriger Lösung¹. Die gleichen Autoren untersuchen die Thermodiffusion von HDO in H₂O² und von C₆D₆ in C₆H₆³. Fournier beobachtete in einem (unglücklich dimensionierten) 3 m langen Trennrohr mit 2 mm Wandabstand, das mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllt war, eine geringe Verschiebung des Häufigkeitsverhältnisses der Chlorisotope⁴. Schließlich ist bekannt, daß während des Krieges in den USA die Thermodiffusion in flüssigem Uranhexafluorid zur großtechnischen Anreicherung des U 235 versucht wurde⁵.

Da eine kleine, an sich für andere Aufgaben bestimmte Thermodiffusionsapparatur zur Verfügung stand, erschien es uns sinnvoll, diesem Isotopieeffekt nachzugehen und an einem einfachen Beispiel seine Größenordnung zu messen. Die Apparatur wurde bereits an anderer Stelle ausführlich beschrieben⁶. Der ebene Arbeitsspalt hatte die Abmessungen 6 × 6 × 0,027 cm³. Oben und unten schlossen sich Vorratsbehälter von je 8,5 cm³ Inhalt an. Die Temperierung erfolgte auf der einen Seite durch Leitungswasser, auf der anderen durch einen Thermostatenumlauf mit 55° C, so daß der Temperaturunterschied zwischen warmer und kalter Wand etwa 40° C betrug.

Zu den Versuchen wurde Trichloräthylen „reinst“ verwendet, das zuvor in einer 2000/35-Kolonne über Raschig-Ringe 3 × 3 mm rektifiziert worden war. Die Isotopieverschiebung wurde nach der Trennung durch relative Dichtemessungen mit Hilfe eines Kapillarypknometers und einer Analysenwaage bestimmt. Der Inhalt des unteren Trennrohrbehälters hatte nach der Trennung stets eine etwas größere Dichte als der des oberen Behälters. In Vorversuchen wurde die Einstellzeit des Trennrohrs zu etwa 4 h bestimmt. Daraus läßt sich nach der Trennrohrtheorie^{7,8} der Koeffizient der Selbstdiffusion zu etwa $1,8 \cdot 10^{-5}$ cm²/sec abschätzen.

Die eigentliche Trennung wurde zur Vergrößerung des Effektes in drei Stufen vorgenommen, d. h. die

leichte und die schwere Fraktion der ersten Trennung (die mehrfach durchgeführt wurde, um die notwendige Substanzmenge zu bekommen) wurde später jeweils noch einmal durch das Trennrohr geschickt; in der 3. Stufe wurde dann die leichte Fraktion des leichten Zweiges und die schwere Fraktion des schweren Zweiges der Trennung unterworfen. Für jede Trennrohrfüllung betrug die Trennzeit 4 h.

Zur Kontrolle der Dichtemessungen wurde am Produkt der zweiten Stufe eine Isotopenanalyse durch Aktivierung des Cl³⁷ mit langsamen Neutronen, wie von Herr vorgeschlagen und bei Klemm und Lundén⁹ angegeben, durchgeführt. Dazu wurde das Trichloräthylen mit Kalium zerstört und das enthaltene Chlor in Form von AgCl gewonnen. In der leichten Fraktion wurde ein Gehalt von $(23,8 \pm 0,5)\%$ Cl³⁷ und in der schweren Fraktion ein Gehalt von $(25,5 \pm 0,5)\%$ Cl³⁷ gegenüber dem Normalgehalt von 24,6% festgestellt. Die Umrechnung dieser Werte auf die entsprechende Dichtedifferenz ergibt eine befriedigende Übereinstimmung mit den direkt gemessenen Dichtewerten. In Tab. 1 sind die Ergebnisse beider Methoden zusammengestellt.

| Stufe | $(\Delta\rho/\rho) \cdot 10^3$ | |
|-------|--------------------------------|---------------------|
| | Dichtemessung | Aktivierungsanalyse |
| 1 | 0,5 ± 0,1 | |
| 2 | 1,15 ± 0,1 | 0,8 ± 0,4 |
| 3 | 1,6 ± 0,1 | |

Tab. 1.

Im Mittel wird pro Stufe das Cl³⁷ um 1,15% an- bzw. abgereichert. Daraus läßt sich, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Einstellzeit etwa 4 h beträgt, mit Hilfe der bekannten Beziehungen der Trennrohrtheorie^{7,8} der Thermodiffusionsfaktor für die Trennung von Cl³⁵ und Cl³⁷ in Trichloräthylen abschätzen. Man erhält

$$\alpha = 1,0 \cdot 10^{-2}.$$

Dieser Wert hat die gleiche Größenordnung wie die bei isotypen Gasmischungen beobachteten Thermodiffusionsfaktoren (siehe z. B. die Zusammenstellung bei Grew und Ibbes¹⁰). Die Isotopentrennung durch Thermodiffusion in flüssiger Phase scheint daher mit der Trennung in der Gasphase auch vom praktischen Standpunkt aus durchaus konkurrenzfähig zu sein. Die Versuche werden fortgesetzt.

Der eine von uns (R.D.) dankt Herrn Professor Panneth für die freundliche Einladung zu einem Gastaufenthalt in Mainz. Weiterhin gilt sein Dank Herrn Dr. Herr (Mainz) für die Anleitung sowie die freundlichen Ratschläge bei der Durchführung der Isotopenhäufigkeitsbestimmung.

¹ H. Korsching u. K. Wirtz, Abh. Preuß. Akad. Wiss. Nr. 3, 1939.

² H. Korsching u. K. Wirtz, Naturwiss. 27, 367 [1939].

³ H. Korsching, Naturwiss. 31, 348 [1943].

⁴ A. A. Fournier, C. R. Acad. Sci., Paris 215, 529 [1942].

⁵ H. D. Smyth, Rev. Mod. Phys. 71, 351 [1945].

⁶ K. F. Alexander, Z. Phys. Chem. 203, 213 [1954].

⁷ S. R. de Groot, Physica 9, 801 [1942].

⁸ R. C. Jones u. W. H. Furry, Rev. Mod. Phys. 18, 151 [1946].

⁹ A. Klemm u. A. Lundén, Z. Naturforsch. 10a, 282 [1955].

¹⁰ K. E. Grew and T. L. Ibbes, Thermal Diffusion in Gases, Cambridge 1952.

