

## Isotopenanreicherung bei Chlor durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Zinkchlorid

Von A. LUNDÉN und W. HERZOG

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

(Z. Naturforschg. **11 a**, 520 [1956]; eingegangen am 23. April 1956)

Als Teil einer systematischen Untersuchung der Masseneffekte von Anionen in geschmolzenen Halogeniden haben wir  $^{35}\text{Cl}$  in  $\text{ZnCl}_2$  angereichert. Die Apparatur war derjenigen des Versuches mit  $\text{PbCl}_2$ <sup>1</sup> und  $\text{PbBr}_2$ <sup>2</sup> ähnlich. Weil der Schmelzpunkt des  $\text{ZnCl}_2$  (262°C) niedriger als der des Zn (419°C) ist, wurde aber das Salz in einem Seitenrohr geschmolzen, das mittels eines Hilfsfens erhitzt worden war<sup>3</sup>. Das verwendete  $\text{ZnCl}_2$  (Merck p. a.) war nicht ganz frei von Feuchtigkeit, weshalb die im Gefäß erhaltene Salzschnmelze von kleinen Mengen ZnO grau gefärbt war. Da  $\text{ZnCl}_2$  schlechter als die anderen untersuchten Halogenide leitet, arbeiteten wir dieses Mal mit einer Stromdichte von nur 3,6 A pro cm<sup>2</sup>. Die Spannung war etwa 415 V. Wegen der großen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von  $\text{ZnCl}_2$  war es wichtiger als sonst, daß die Temperatur im Ofen konstant gehalten wurde. Die Temperatur im Trennrohr wurde auf etwa 600°C geschätzt<sup>3</sup>.

Der Versuch wurde nach 198 Stdn. abgebrochen. Die transportierte Ladung war 42,6 Ah, mit Kupfer-Coulomb-Meter gemessen und durch Wägung des an der Kathode abgeschiedenen Zinks kontrolliert. Das Trennrohr wurde in neun von unten nach oben nummerierte Proben zerlegt. Nach dem Wägen wurde jede Probe 1 Stunde in schwach salpetersaurem Wasser gekocht, so daß auch vorhandenes ZnO gelöst wurde. Durch Wägen des Glases wurde die gesamte Salzmenge bestimmt. Aus der Lösung wurde  $\text{AgCl}$  gefällt. Die sich daraus ergebende Menge von  $\text{ZnCl}_2$  war etwa 3% geringer als die gesamte Salzmenge, vgl. Tab. 1. Der Rest war ZnO, eine Vermutung, die wir durch eine titrimetrische Bestimmung der gesamten Zinkmenge bestätigten. Hierzu wurde in den Lösungen zuerst der Überschuß von  $\text{AgNO}_3$  durch Zusatz von HCl entfernt, so daß eine saure Lösung von Zink vorlag. Nach Verdünnung der Lösung auf 1000 ml wurden zwei genau bestimmte Volumina abpipettiert, von denen eines unmittelbar, das andere erst nach Entfernen des Zinks in einem mit Wasserstoffionen beladenen Kationenaus-

tauscher mit 0,1-n. NaOH gegen Methylorange titriert wurde. In dem Kationenaustauscher wird nämlich eine dem Zinkgehalt entsprechende Menge Wasserstoffionen frei gemacht, so daß aus der Differenz der beiden Titrationen der Zinkgehalt bestimmt werden kann.

Probe Nr.	Länge mm	$\text{ZnCl}_2$ mg	$\text{ZnO}$ mg	$^{37}\text{Cl}$ ‰
1	—	366,4	—	17,55
2	21,5	315,3	8,6	19,7
3	20,6	275,8	7,7	22,55
4	21,5	295,4	9,5	24,1
5	20,4	289,0	10,3	24,6
6	27,5	403,6	12,3	—
7	26,5	396,9	13,8	—
8	26,0	396,9	13,9	—
9	—	5865,2	327,2	—

Tab. 1. Analysenergebnisse.  
Der normale Gehalt von  $^{37}\text{Cl}$  ist 24,6‰.

In sämtlichen untersuchten Proben war, wie erwartet, mehr Zink als Chlorid vorhanden, und der Überschuß entsprach dem vermuteten Gehalt an ZnO. Während die Proben 1—8 etwa 3% ZnO enthielten, enthielt Probe 9 5%, eine Tatsache, die an sich zu erwarten war, weil diese Probe die obere Filterplatte des Trennrohres enthielt, an der sich durch Sedimentation ZnO aus dem oberen Teil des Kathodenraumes ansammelte. In Übereinstimmung hiermit enthielt eine Salzprobe aus dem oberen Teil des Kathodenraumes nur etwa 2% ZnO.

Zur Messung der Isotopenanreicherung wurde das  $\text{AgCl}$  mit thermischen Neutronen bestrahlt<sup>1</sup>. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt, wobei für jede Probe der angegebene Wert das Mittel zweier Messungen ist, die sich um maximal 0,1%  $^{37}\text{Cl}$  unterscheiden. In der gewöhnlichen Weise wurde die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten und der Masseneffekt berechnet. Wir erhielten folgende Werte:

$$\Delta w/w = 0,00241 \text{ und } \mu = -0,043 \pm 0,003.$$

Der Masseneffekt ist also kleiner als derjenige des Chlors in Bleichlorid:  $\mu = -0,052 \pm 0,003$ . Dies ist auch gemäß der KLEMMschen Theorie zu erwarten<sup>4</sup>.

Diese Arbeit ist von Atomkommittén und Chalmerska Forskningsfonden finanziell unterstützt worden. Wir danken Herrn stud. chem. P. PETTERSON für die Ausführung der chemischen Analyse.

<sup>1</sup> A. KLEMM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **10 a**, 282 [1955].

<sup>2</sup> A. E. CAMERON, W. HERR, W. HERZOG u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **11 a**, 203 [1956].

<sup>3</sup> A. LUNDÉN, Diss. Göteborg 1956, Kapitel 2.

<sup>4</sup> A. KLEMM, Vortrag in Wiesbaden, Sept. 1955. Erscheint demnächst.

