

# Das Trennrohr

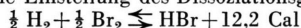
## XIX. Zur Anreicherung der Isotope $^{79}\text{Br}$ und $^{81}\text{Br}$ <sup>1</sup>

Von KLAUS CLUSIUS und HANS-ULRICH HOSTETTLER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. 12 a, 974–982 [1957]; eingegangen am 2. Oktober 1957)

Die Trennung der Bromisotope ist schon nach verschiedenen Methoden versucht worden. Im folgenden werden die theoretischen und experimentellen Bedingungen studiert, unter denen sich durch Thermodiffusion eine Trennung erreichen läßt. Die beiden stabilen Isotope  $^{79}\text{Br}$  bzw.  $^{81}\text{Br}$  liegen in einer natürlichen Häufigkeit von 50,5% bzw. 49,5% vor, so daß ein totaler Trennfaktor von 100 genügt, um jedes von ihnen in einer Reinheit von 99% zu liefern. Die geeignetste Verbindung ist Bromwasserstoff. Allerdings bedeutet die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts



am heißen Trennrohrdraht eine Erschwernis, weil die Gasfüllung durch die Trennrohrwirkung in Wasserstoff und Brom zerlegt wird. Die Rechnung zeigt, daß die Situation durch Zugabe kleiner Wasserstoffmengen erheblich verbessert werden kann. Der Dissoziationsgrad  $\alpha$  wird auf den kleineren Wert  $\alpha'$  hinabgedrückt, wenn zu  $n_0$  Molen HBr  $n'$  Mole  $\text{H}_2$  zugefügt werden. Solange  $n' < n_0$  ist, wird in Temperaturgebieten mit  $\alpha$  bzw.  $\alpha' \ll 1$  der verminderte Dissoziationsgrad  $\alpha' \approx \alpha^2 n_0 / 2 n'$  erhalten. In Wirklichkeit ist der Einfluß des Wasserstoffs noch viel günstiger als es die thermodynamische Rechnung erwarten läßt. Mit einer stationären  $\text{H}_2$ -Konzentration von 3% konnten selbst bei Drahttemperaturen von 1300 °K die Störungen durch Dissoziation wochenlang unterdrückt werden. Der Grund für dieses überraschende Verhalten ist in den reaktionskinetischen Eigenschaften des Systems zu suchen. Das durch heterogene Katalyse an der glühenden Drahtoberfläche gebildete Brom diffundiert zur kalten Wand und rekombiniert auf seinem Wege mit dem überschüssigen Wasserstoff in einer homogenen Kettenreaktion. Diese läuft bis 800 °K hinab so rasch ab, daß der Dissoziationsgrad auf  $3 \cdot 10^{-4} \%$  beschränkt bleibt, wie hoch man auch die Drahttemperatur wählen mag.

In Versuchsanlagen von 10 und 13 m Länge wurden Trennungen unter verschiedenen Arbeitsbedingungen vorgenommen. Die größte erzielte Anreicherung des leichten Isotops belief sich auf 84,5%  $^{79}\text{Br}$ , die des schweren auf 63,8%  $^{81}\text{Br}$ . Ein dynamischer Einfluß des Zusatzwasserstoffs auf die Konzentrationsverteilung der Bromisotope besteht nicht, wie Modellversuche mit den Neonisotopen und Wasserstoffzusatz zeigten. Weiter wurde die Eignung des Bromwasserstoffs als Hilfgas für die Trennung der Kryptonisotope erprobt. Es gelang in einem Schritt die Anreicherung der beiden leichtesten und seltensten Kryptonisotope auf 60,5%  $^{78}\text{Kr}$  und 29,1%  $^{80}\text{Kr}$ , obwohl sich im Ausgangsgas nur 0,37%  $^{78}\text{Kr}$  und 2,6%  $^{80}\text{Kr}$  befanden.

### Frühere Versuche zur Trennung der Bromisotope

Brom besteht aus zwei stabilen Isotopen  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$  mit einer nahezu gleichen Häufigkeit von 50,5% und 49,5%. Ihre Trennung ist nach verschiedenen Methoden mit im ganzen geringem Erfolg versucht worden. Bei der fraktionierten Kristallisation von Ammoniumbromid wurde keine Änderung des Atomgewichts innerhalb der für solche Bestimmungen üblichen Genauigkeit erzielt<sup>2</sup>. Diffusionsversuche von Methylbromid in Hertzpumpen dienten weniger zur Trennung als zum Vergleich verschiedener Pumpentypen und zu einer Untersuchung des Verhaltens verschiedener Gase wie  $\text{CH}_3\text{Br}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , Ne, A<sup>3</sup>. „Verdampfende Zentrifugierung“ von flüssigem Äthylbromid wurde zwar durchgeführt, eine Angabe

über die erreichte Trennung jedoch nicht gemacht<sup>4</sup>. In einer Notiz zur Theorie der Thermodiffusion wurde für elementares Brom ein 35-mal kleinerer Trenneffekt als für starre Molekeln errechnet, so daß ihre Verwendung zur Isotopentrennung aussichtslos erscheinen mußte<sup>5</sup>. Eine elektromagnetische Scheidung wurde durch eine Photographie des Fluoreszenzschirmes belegt<sup>6</sup>. Schließlich wurden die Austauschfaktoren für Gleichgewichte berechnet<sup>7</sup>, an denen die Molekeln und Ionen HBr,  $\text{Br}_2$  und  $\text{BrO}_3^-$  beteiligt sind, wie z. B.



Versuche zur praktischen Verwendung dieser Gleichgewichte wurden nicht angestellt.

<sup>1</sup> Vorgetragen am 26. 4. 1957 in Amsterdam beim „Internationalen Symposium über Isotopentrennung“. Letzte Veröffentlichung: Das Trennrohr XX. Z. Naturforsch. 12 a, 621 [1957].

<sup>2</sup> P. L. ROBINSON u. H. V. A. BRISCOE, J. Amer. Chem. Soc. 127, 138 [1925].

<sup>3</sup> R. SHERR, J. Chem. Phys. 6, 251 [1938].

<sup>4</sup> R. F. HUMPHREYS, Phys. Rev. 55, 674 [1939].

<sup>5</sup> HARRISON BROWN, Phys. Rev. 57, 242 [1940].

<sup>6</sup> J. KOCH u. B. BENDT-NIELSEN, K. Danske Vidensk. Selsk. Math.-fys. Medd. 21, Nr. 8 [1944].

<sup>7</sup> H. C. UREY, J. Chem. Soc. 1947, 562.

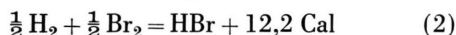


Den größten Erfolg lieferte bisher das Calutron, als  $\text{NaBr}^+$ -Ionen bei den Massen 102 und 104 aufgefangen wurden<sup>8</sup>; diese zeigten einen Gehalt von 90,54%  $^{79}\text{Br}$  bzw. 91,41%  $^{81}\text{Br}$ . Mit einfacheren Mitteln, durch Ionenwanderung in geschmolzenem Bleibromid, ließ sich die Konzentration von  $^{79}\text{Br}$  auf  $(56,500 \pm 0,008)\%$  steigern, während eine Normalprobe  $(50,414 \pm 0,002)\%$  aufwies<sup>9</sup>. Dieses Verfahren dürfte ausbaufähig sein.

### Voraussetzungen für das Trennrohrverfahren

1. Versuche mit dem Trennrohr liegen bisher noch nicht vor. An sich sind das relativ hohe Atomgewicht und die große Polarisierbarkeit des Broms erschwerend. Dadurch wird der für die Trennung wichtige Massenfaktor  $\Delta m/m$  relativ klein. Ebenso wird der Reduktionsfaktor  $R_T$  klein, durch den der Thermodiffusionsfaktor für starrelastische Molekeln  $\alpha_\infty$  auf den realen Wert  $\alpha$  zurückgeführt wird. Aber das Problem hat auch günstige Aspekte. So sind nur zwei Isotope vorhanden, die fast gleich häufig sind. Man sieht daraus, daß ein Verfahren, bei dem der totale Trennfaktor 100 mit einem vertretbaren technischen Aufwand erreicht werden kann, jedes der beiden Isotope in einer Reinheit von 99% liefern muß. Besonders vorteilhaft erscheint die Verwendung von Bromwasserstoff, einer Verbindung, bei der die relative Massendifferenz der beiden Isotopen Molekelsorten nur unwesentlich größer als bei den Atomen ist, während die chemische Aggressivität des Elements eine weitgehende Milderung erfahren hat.

Indessen läßt sich das beim Chlorwasserstoff<sup>10</sup> so erfolgreiche Verfahren, in einem Draht-Trennrohr mit einer Draht-Temperatur von 1000 °K zu arbeiten, auf Bromwasserstoff nicht ohne weiteres übertragen. Bei dieser Temperatur beträgt die Dissoziationskonstante  $\alpha$  des Gleichgewichts



bereits 0,14%. Bei den notwendig langen Versuchszeiten und der katalytischen Wirksamkeit des Platins – ein anderes Material kommt wegen mangelnder chemischer Widerstandsfähigkeit nicht in Frage – war die rasche Einstellung dieses Gleichgewichts zu erwarten. Dahinzielende Versuche bestätigten unsere Befürchtungen in jeder Weise. Der Bromwasserstoff

zerfiel schon unterhalb von 1000 °K und konnte schließlich beliebig weit in die Komponenten zerlegt werden, indem durch die Trennrohrwirkung der Wasserstoff an das leichte, das Brom an das schwere Ende wanderte.

Dabei lag die benutzte Temperatur noch erheblich unter derjenigen, die man anstreben mußte. Man sieht dies folgendermaßen ein. Ein Maß für die Tiefe der Potentialmulde der zwischenmolekularen Wechselwirkung  $\epsilon/k$  ist die kritische Temperatur  $T_k$  eines Gases. Diese liegt beim Bromwasserstoff bei 363 °K, beim Chlorwasserstoff bei 325 °K. Wenn man also die beim Chlorwasserstoff geltenden Verhältnisse auf Bromwasserstoff übertragen wollte, mußte die Draht-Temperatur um den Faktor  $363^\circ/325^\circ = 1,12$ , d. h. mindestens bis 1170° gesteigert werden. Im Hinblick darauf, daß die relative Massendifferenz  $\Delta m/\bar{m}$  beim HBr nur 46% der beim HCl vorliegenden ausmacht, waren sogar noch wesentlich höhere Draht-Temperaturen geboten. Etwa 1300 °K schwebten uns als ein erstrebenswertes Ziel vor.

Wir haben diese Forderung schließlich besser verwirklichen können als zunächst zu hoffen war. Es lag nahe zu untersuchen, wie weit sich die Dissoziation des Bromwasserstoffs durch Zufügen eines der Zersetzungsprodukte unterdrücken läßt. Beim Bromwasserstoff wird man natürlich Wasserstoff zugeben<sup>11</sup>. Hat man ursprünglich  $n_0$  Mole reinen HBr, dessen Dissoziationsgrad  $\alpha$  beträgt, so stellt sich nach Zusatz von  $n'$  Molen Wasserstoff der neue Dissoziationsgrad  $\alpha'$  ein. Beide Dissoziationsgrade sind durch die Konstante  $K_c$  des Massenwirkungsgesetzes miteinander verknüpft:

Gl. (3)	im reinen HBr	bei Zusatz von $n'$ Molen $\text{H}_2$
Anwesende Mole $\text{H}_2$ :	$\frac{n_0\alpha}{2}$	$\frac{n_0\alpha'}{2} + n'$
„ „ $\text{Br}_2$ :	$\frac{n_0\alpha}{2}$	$\frac{n_0\alpha'}{2}$
„ „ HBr:	$n_0(1 - \alpha)$	$n_0(1 - \alpha')$
Massenwirkungskonstante $K_c$ :	$\frac{\alpha}{2(1 - \alpha)}$	$\frac{\alpha' \sqrt{1 + \frac{2n'}{\alpha'n_0}}}{2(1 - \alpha')}$

<sup>8</sup> L. G. CHELIUS u. C. P. KEIM, Phys. Rev. **73**, 813 [1948]; H. J. BUTTRAM, L. O. LOVE u. W. A. BELL, Y-671 [1950].

<sup>9</sup> A. E. CAMERON, W. HERR, W. HERZOG u. A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. **11 a**, 203 [1956].

<sup>10</sup> K. CLUSIUS u. G. DICKEL, Z. phys. Chem. (B) **44**, 451 [1939].

<sup>11</sup> K. CLUSIUS, Bayer. Akad. Wiss. S. B. Mathem.-Naturwiss. Kl. **1956**, 155.

Für die praktische Verwendung haben vor allem kleine Werte von  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  Interesse, weil größere Dissoziationsgrade für das Trennrohrverfahren sehr erschwerend sind. Arbeitet man in einem Bereich, in dem  $\alpha$  bzw.  $\alpha' \ll 1$ , so ergeben sich aus der voranstehenden Übersicht Gl. (3) folgende Näherungen:

$$\alpha \approx 2 K_c, \quad (4) \quad \alpha \approx \alpha' \sqrt{1 + \frac{2n'}{\alpha' n_0}}. \quad (5)$$

Eine weitere Bedingung besteht darin, daß das Verhältnis des Zusatzes zum Trenngas  $n'/n_0 = c_{H_2}/c_{HBr}$

erhält man sehr nahe einen geradlinigen Verlauf. Die ausgezogene Gerade bezieht sich auf reinen Bromwasserstoff, während die gestrichelten  $\log \alpha'$ -Kurven für bestimmte Zusätze von  $H_2$  gelten. Logarithmiert man Gl. (6), so sieht man, daß die  $\log \alpha'$ -Kurven die doppelte Steigung wie die  $\log \alpha$ -Gerade besitzen und für jede Änderung von  $n'/n_0$  um eine Zehnerpotenz um den gleichen Abstand parallel verschoben werden. Besonders im Bereich tieferer Temperaturen ist der stabilisierende Einfluß selbst geringer  $H_2$ -Zusätze augenfällig. Bei 1050 °K ist aller-

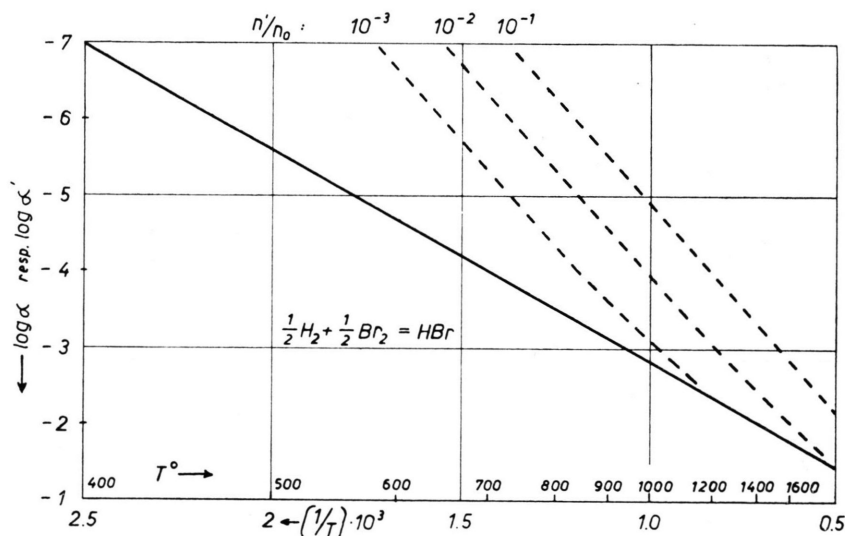


Abb. 1. Änderung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  (ausgezogene Gerade) in  $\alpha'$  (gestrichelt) durch den Zusatz von  $n'$  Molen  $H_2$  zu  $n_0$  Molen  $HBr$  beim Bromwasserstoffgleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur.

in der Größenordnung von  $10^{-2}$  bis  $10^{-1}$  liegen sollte. Ist  $n'/n_0$  größer, so stört das Zusatzgas den Trennvorgang der Molekeln  $H^{79}Br$  und  $H^{81}Br$  durch Änderung des charakteristischen Rohrradius und der charakteristischen Trennlänge  $l_0$  allzu stark, ist  $n'/n_0$  kleiner, so wird die Dosierung des Wasserstoffs schwierig. Ein solcher Zusatz entspricht einer stationären Konzentration von 1 bis 10%  $H_2$ . Unter diesen Umständen wird für  $\alpha'$ -Werte von  $10^{-3}$  und darunter  $1 \ll 2n'/\alpha' n_0$  und Gl. (5) liefert die weitere Näherung

$$\alpha' \approx \alpha^2 n_0 / 2 n'. \quad (6)$$

Übersichtlich ist die Beeinflussung des Dissoziationsgrades aus einem Diagramm zu ersehen, in dem  $\log \alpha$  bzw.  $\log \alpha'$  gegen  $1/T$  aufgetragen ist (Abb. 1). Wegen des Zusammenhangs von  $\alpha$  mit  $K_c$  nach Gl. (4) und der Beziehung für die VAN'T HOFFSche Reaktionsisochore

$$\log K_c = -W/RT + \text{const} \quad (7)$$

dingens theoretisch die Anwesenheit von 10%  $H_2$  erforderlich, um den Dissoziationsgrad auf einen erträglichen Wert, d. h.  $2 \cdot 10^{-3}$  %, herabzudrücken.

2. Gewisse voraussehbare Konsequenzen des  $H_2$ -Zusatzes müssen noch erörtert werden. Zwischen dem Zusatz und  $HBr$  ist wegen der großen Massendifferenz auch ein großer Thermoeffusionsfaktor  $\alpha_{\text{therm}}$  wirksam. Er dürfte in der Größenordnung von 0,3 liegen. Die Verschiebung des Molenbruches  $\gamma$  durch Thermoeffusion zwischen zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  beläuft sich auf

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma(1-\gamma)} = \alpha_{\text{therm}} \ln(T_1/T_2) \quad (8)$$

bzw. für kleine Zusätze  $\gamma$  auf

$$\Delta\gamma/\gamma \approx \alpha_{\text{therm}} \ln(T_1/T_2). \quad (8a)$$

Setzen wir für  $T_1$  die später tatsächlich erreichte Draht-Temperatur  $T_D$  von 1300 °K ein, so haben wir für  $T_2$  die mittlere Temperatur der Gasfüllung zu nehmen, die etwa 200° über der des Kühlwassers

(285 °K) liegt. Wir finden dann

$$\Delta\gamma/\gamma \approx 0,3 \cdot 2,30 \log(1300/485) \approx 0,30,$$

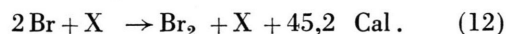
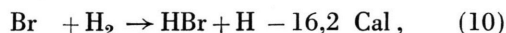
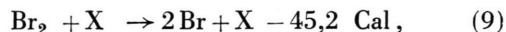
d. h. eine Erhöhung der  $H_2$ -Konzentration um 30% gegenüber dem Mittelwert an der Umkehrstelle der Strömung im Rohr. Durch die Thermodiffusion wird also die Konzentration des Wasserstoffs in der Nähe des Drahtes, also gerade dort, wo er besonders erwünscht ist, wesentlich über den im Rohr herrschenden Durchschnitt vergrößert.

Die ungleichmäßige Verteilung des Wasserstoffs hat noch eine andere Wirkung. Wenn die Wärmeleitung des Füllgases temperaturunabhängig wäre, würde sich zwischen Draht und Rohrwand ein exponentieller Temperaturabfall einstellen. Im allgemeinen nimmt aber die Wärmeleitung schon wegen der Anregung der Schwingungswärme mit steigender Temperatur kräftig zu, wodurch der Temperaturgradient in der Nähe des Drahtes verkleinert, an der Wand aber vergrößert wird. Dieser Effekt ist bei einem Zusatz des gutleitenden Wasserstoffs, der am Draht noch angereichert wird, besonders ausgeprägt. Er hat eine starke Verzerrung der exponentiellen Temperaturverteilung zur Folge, die dadurch mehr dem linearen Temperaturabfall angenähert wird, wie er zwischen parallelen Wänden herrscht. Dieser Einfluß ist von der günstigsten Art, da nach der Trennrohrtheorie die charakteristische Trennlänge bei gleichen Temperaturen der heißen und kalten Wand für Trennröhre mit parallelen Wänden erheblich kleiner ist als für Draht-Trennröhre.

3. Nun existiert noch ein reaktionskinetischer Effekt, der letzten Endes entscheidend ist und es gestattet, mit einem Bruchteil des Wasserstoffs auszukommen, den wir anfänglich auf Grund der thermodynamischen Rechnungen für notwendig erachtet hatten. Diese angenehme Überraschung ist darauf zurückzuführen, daß zwar zunächst am Platindraht ein seiner hohen Temperatur entsprechendes Dissoziations-Gleichgewicht [Gl. (2)] *heterogen* eingestellt wird, daß aber das nach der kalten Wand diffundierende Brom mit dem  $H_2$ -Überschuß bis zu verhältnismäßig tiefen Temperaturen in einer *homogenen* Kettenreaktion wieder Bromwasserstoff zurückbildet.

Wir müssen auf diesen interessanten Effekt etwas näher eingehen. KITAGAWA konnte eine Brom-Wasser-

stoff-Flamme erzeugen, die nur 500 °C warm war und durch ihre von einem Bandenspektrum des  $Br_2$  herrührende Chemilumineszenz verriet, daß in ihr eine viel größere Konzentration angeregter Molekeln vorlag als dem thermischen Gleichgewicht entsprach<sup>12</sup>. Unterhalb von 500° läuft im Bromknallgas normalerweise eine Kettenreaktion ab, deren Geschwindigkeitskonstante einen recht großen Wert aufweist<sup>13</sup>:



Es werden sich nun bis in den Temperaturbereich von 500 °C hinab nach Gl. (11) angeregte  $HBr^*$ -Molekeln bilden, wozu eine Energie von 45 bis 50 Cal, je nach der Größe des aufgenommenen Schwingungsquants, nötig ist. Der fehlende Betrag von 5 bis 10 Cal kann dabei der thermischen Energie der Molekeln entnommen werden. Die so gespeicherte Energie reicht zur Dissoziation einer Brommolekel nach Gl. (9) aus, wodurch Gelegenheit zur Kettenverzweigung gegeben ist. Dank dieses Mechanismus rekombiniert das am Platindraht gebildete elementare Brom mit dem überschüssigen Wasserstoff noch rasch bei Temperaturen von 500 °C. Eine photochemische  $Br_2$ -Dissoziation ist überdies noch durch die Absorption der Strahlung des Platindrahtes zwischen 5100 und 6600 Å denkbar, fällt aber wohl gegenüber der thermischen Reaktion nicht sehr ins Gewicht. Wie immer diese Vorgänge im einzelnen verlaufen mögen – im Endeffekt genügt nach unseren Erfahrungen ein Zusatz von 3%  $H_2$ , um selbst bei Draht-Temperaturen von 1300 °K die Folgen der Dissoziations-Erscheinungen zu unterdrücken und eine Bromabscheidung zu verhindern. Eine weitere Steigerung der Draht-Temperatur liegt im Bereich des Möglichen, sofern es gelingt, Legierungen ausreichender Warmfestigkeit ausfindig zu machen.

4. Da der Wasserstoff im Trennrohr laufend nach dem leichten Ende transportiert wird, muß er in passender Menge am schweren Ende kontinuierlich zugesetzt und am leichten wieder ausgeschieden werden, um seine Konzentration stationär zu halten.

<sup>12</sup> T. KITAGAWA Rev. phys. Chem., Japan **12**, 135 [1938]; s. a. A. EUCKEN, Lehrbuch d. Chemischen Physik, Leipzig 1943, II, S. 503.

<sup>13</sup> M. BODENSTEIN u. A. GEIGER, Z. phys. Chem. **49**, 70 [1904]. — M. BODENSTEIN u. S. C. LIND, Z. phys. Chem. **57**, 168 [1907]. — F. BACH, K. F. BONHOEFFER u. E. A. MOELWYN-HUGHES, Z. phys. Chem. B **27**, 71 [1934].





hielt ein Durchsatz von  $1,5 \text{ cm}^3 \text{ H}_2/\text{Stde.}$  eine durchschnittliche  $\text{H}_2$ -Konzentration von 3% aufrecht. Man kommt also mit sehr kleinen Wasserstoffmengen zur Stabilisierung des Bromwasserstoffs aus.

### Gasdarstellung und Massenanalyse

1. Um möglichst trockenen Bromwasserstoff zu erhalten, wurden Phosphortribromid und Wasser (letzteres im Unterschuß!) in zwei Ampullen eingeschmolzen, die darauf in einer evakuierten Glasflasche von 5 Liter Inhalt durch Schütteln zertrümmert wurden<sup>15</sup>. Nach 24 Stdn. reinigte man den entstandenen Bromwasserstoff durch Destillation.

2. Brom wird im Massenspektrometer gewöhnlich so analysiert, daß man die von einer Oberflächenquelle emittierten Ionen  $\text{NaBr}^+$  oder  $\text{Br}^+$ ,  $\text{Br}^-$  untersucht. Das Verfahren ist umständlich und entzieht das Instrument wenigstens zeitweilig anderen Zwecken. Allerdings läßt sich Bromwasserstoff nicht unmittelbar messen, da die Verseuchung der Metalloberflächen mit flüchtigen Bromiden reproduzierbare Ergebnisse verhindert. Dagegen verhält sich Methylbromid nahezu wie ein Edelgas und eignet sich vorzüglich für gedächtnisfreie Analysen. Man vergleicht dazu die Intensitäten der Massen 94 bzw. 96, die von Ionen ( $^{12}\text{CH}^{81}\text{Br}^+ + ^{12}\text{CH}_3^{79}\text{Br}^+$ ) bzw.  $^{12}\text{CH}_3^{81}\text{Br}^+$  herrühren<sup>16</sup>. Wenn auch der Intensitätsanteil des schwereren Isotops bei der Masse 94 gering ist, so muß er doch berücksichtigt werden. Dies geschieht bequem durch eine Relativmessung gegenüber gewöhnlichem Brom. Sind die Intensitätsverhältnisse  $I_{94}/I_{96}$  bekannt

für gewöhnliches Brom      für angereichertes Brom

$$V_0 = \frac{\gamma_1 + \beta \gamma_2}{\gamma_2}, \quad V = \frac{c_1 + \beta c_2}{c_2}$$

mit  $\gamma_1 = 50,5\% \text{ } ^{79}\text{Br}$ ;  $\gamma_2 = 49,5\% \text{ } ^{81}\text{Br}$  und  $c_1\% \text{ } ^{79}\text{Br}$ ;  $c_2\% \text{ } ^{81}\text{Br}$ , so wird das gesuchte Häufigkeitsverhältnis in der Analysenprobe

$$c_1/c_2 = V - V_0 + \gamma_1/\gamma_2. \quad (14)$$

An jedem Meßtag wird  $V_0$  neu ermittelt.

3. Die Umwandlung des Bromwasserstoffs in Methylbromid geschieht in der auf Abb. 3 gezeigten Anordnung. Die  $7 \text{ cm}^3$  fassende Pipette P wird an der Trennanlage mit  $1 \text{ cm}^3$  des Analysengases gefüllt. Der Bromwasserstoff wird vorerst in das U-Rohr kondensiert, wobei noch vorhandener Wasserstoff über  $\text{H}_1$  gründlich abgepumpt wird. Anschließend wird er in das Röhrchen A umkondensiert, das einige Tropfen im Vakuum entgastes Dimethylsulfat enthält. Der Inhalt von A wird während 20 bis 30 Min. bei geschlossenem Hahn G mehrmals mit einem Sparflämmchen kurz erhitzt. Darauf werden die leicht flüchtigen Anteile wieder in das U-Rohr kondensiert und A wird gegen ein anderes Röhrchen mit einigen KOH-Plätzchen ausgetauscht. Das im U-Rohr enthaltene Methylbromid wird auf das Ätzkali kondensiert und dann einige Minuten bei Zim-

mertemperatur stehen gelassen. Es ist nun trocken und vom letzten Rest Bromwasserstoff befreit. Schließlich kondensiert man das in 50-proz. Ausbeute gebildete Methylbromid in die Pipette P zurück. Die Probe enthält gelegentlich etwas Methylalkohol, der aber die massenspektroskopische Analyse nicht stört. Auch feste Bromide, wie NaBr, KBr, lassen sich mit Dimethylsulfat in Methylbromid verwandeln, wodurch ihre Analyse viel bequemer wird. Man beachte, daß Dimethylsulfat und Methylbromid äußerst giftig sind!

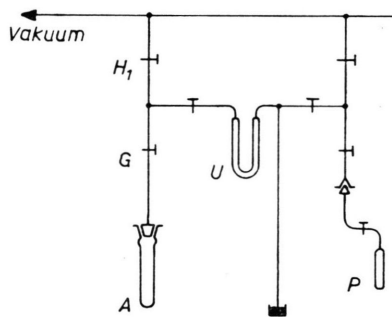


Abb. 3. Anordnung zur Umwandlung von Bromwasserstoff in Methylbromid für die massenspektroskopische Analyse der Br-Isotope.

### V Versuchsergebnisse und Diskussion

Unsere seit dem Sommer 1956 laufenden Versuche erstreckten sich in verschiedener Richtung. Die gewonnenen Erfahrungen haben uns instand gesetzt, die Bedingungen für eine völlige Trennung der Bromisotope anzugeben. Anfänglich prüften wir vor allem das Verhalten der Trennröhre bei verschiedenem Wasserstoffzusatz und verschiedener Draht-Temperatur. Wir fanden schließlich, daß eine stationäre Konzentration von 3%  $\text{H}_2$  recht günstige Ergebnisse liefert. Größere Durchsätze erzeugen leicht „Wellen“ von Wasserstoff, die sich unter dem Einfluß der Schaukeln an den Enden der Trennröhre ausbilden. Die Wellen wandern periodisch durch die Anlage, wie am unterschiedlichen Glühen der Drähte zu erkennen ist. Bei 10%  $\text{H}_2$  war diese Störung bereits so ausgeprägt, daß auf die Untersuchung noch höherer  $\text{H}_2$ -Konzentrationen verzichtet wurde.

1. 10-m-Anlage. Zunächst war die Anlage nur 10 m lang, da die Einheiten  $\text{T}_7$  und  $\text{T}_8$  (s. Abb. 2) noch nicht eingebaut waren. Mit beiderseits geschlossenen Enden stellte sich in etwa 2 Wochen der Gleichgewichtszustand ein. Wir untersuchten anschließend den Einfluß des Druckes und fanden, daß der aus

<sup>15</sup> K. CLUSIUS u. G. WOLF, Z. Naturforschg. **2a**, 495 [1947].

<sup>16</sup> H. GUTBIER, Z. Naturforschg. **9a**, 348 [1954].

Datum	Arbeitsdruck in mm Hg	Leichtes Ende ‰ $^{79}\text{Br}$	Schweres Ende ‰ $^{79}\text{Br}$	Totaler Trenn- faktor $Q$	Charakteristische Trennlänge $l$ in cm
19. 7. 56	500	65,2	38,0	3,06	885
14. 9. 56	560	65,7	39,5	2,95	923
18. 9. 56	435	64,2	38,0	2,94	927
25. 9. 56	435	64,0	38,7	2,83	962

Tab. 1. Trennung der Isotope  $^{79}\text{Br}$  und  $^{81}\text{Br}$  in der 10-m-Anlage, Drahttemperatur 1200 bis 1300 °K. Natürliche Häufigkeit 50,5%  $^{79}\text{Br}$ .

der Trennröhrtheorie folgende Wert für die optimale Trennschärfe von 500 mm Hg um  $\pm 12\%$  variieren kann, ohne die Trennung in größerem Umfang zu beeinträchtigen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Abnahme des Trennfaktors  $Q$  ist nur in geringem Maße auf seine Druckabhängigkeit zurückzuführen. Sie ist vielmehr eine Zeitfunktion und rührt von einer laufenden Verschlechterung der Zentrierung der heißen Drähte her, denn die verwendete Legierung mußte bei den Dauerversuchen bis an die Grenze ihrer mechanischen Widerstandsfähigkeit beansprucht werden.

**2. 13-m-Anlage.** Darauf wurde die Anlage auf 13 m verlängert, wie Abb. 2 zeigt, und erneut bei einer Draht-Temperatur von 1300 °K und einem Druck von 500 mm Hg in Betrieb genommen. Beide Enden waren zunächst geschlossen. Den Einstellvorgang zeigt Abb. 4. Die Endkonzentrationen von 69,4% bzw. 36,2%  $\text{H}^{79}\text{Br}$  entsprechen einem totalen Trennfaktor  $Q=4,00$  und einer charakteristischen Trennlänge von 940 cm.

Es fällt bei diesem und den in Tab. 1 zusammengestellten Versuchen auf, daß die Konzentrationsverschiebung eine gewisse Asymmetrie zeigt, indem das leichtere Isotop besser als das schwere angereichert wird. Man sieht dies unmittelbar ohne jede Rechnung an den Konzentrationen auf Abb. 4, weil die natürliche Häufigkeit der Bromisotope nahezu gleich groß ist. Der Effekt dürfte überwiegend auf den Umstand zurückzuführen sein, daß die Trennschaukel am schweren Ende Bromwasserstoff, die am leichten Ende aber Wasserstoff enthält. Die Anordnung wirkt daher so, als ob ein zusätzliches Vorratsvolumen am schweren Ende vorhanden wäre. Andere triviale Ursachen, wie eine Änderung des Rohrdurchmessers oder der Draht-Temperatur längs der Trennanlage fallen zur Erklärung weg. Auch die Tatsache, daß sich infolge der Dissoziation, die zwar

durch den Wasserstoffzusatz weitgehend unterdrückt, aber natürlich nicht völlig unterbunden ist, ein parasitärer Strom von freiem Brom längs der Anlage nach dem schweren Ende hinbewegt, ist für die Asymmetrie nicht verantwortlich zu machen. Dieses in einem Kreislauf befindliche Brom, das seinen Isotopengehalt an den heißen Trennröhrdrähten mit dem Bromwasserstoff dauernd ins Gleichgewicht setzt, wirkt sich nur wie eine Vergrößerung des Rückdiffusionsgliedes in der Trennröhrtheorie aus. Es war übrigens nicht möglich, diese  $\text{Br}_2$ -Konzentration wegen ihrer Kleinheit genau zu bestimmen, wenn sich auch die Anwesenheit von freiem Brom an der leicht gelblichen Farbe des auskondensierten Trenngases verriet.

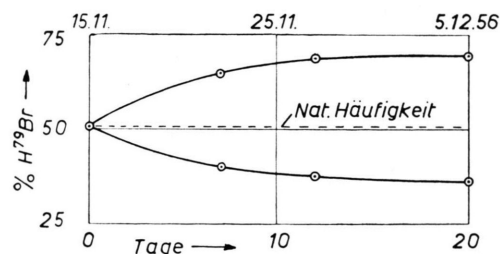


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der  $\text{H}^{79}\text{Br}/\text{H}^{81}\text{Br}$ -Trennung in der 10-m-Trennröhranlage; die obere Kurve gehört zum leichten, die untere zum schweren Ende der Anlage.

Wir fanden es in diesem Zusammenhang notwendig, die Frage zu klären, ob der aufsteigende Wasserstoffstrom die Verteilung der Bromisotope beeinflusst oder nicht. Dazu haben wir Modellversuche mit Neonisotopen in einem 150 cm langen Trennröhr von 8 mm Radius ausgeführt, das durch einen Nichromdraht von 0,3 mm Radius beheizt wurde. Reiner Elektrolytwasserstoff trat in regelbarem Strom am unteren Ende ein und wurde am oberen Ende in einem kleinen mit Calciumspänen gefüllten Ofen als Calciumhydrid gebunden. Neon wurde

wegen des großen Trennfaktors und wegen der Möglichkeit auch ohne Wasserstoffzusatz arbeiten zu können gewählt. Die zeitliche Einstellung eines 41,5%  $^{20}\text{Ne}$ /58,5%  $^{22}\text{Ne}$  enthaltenden Gemisches mit und ohne Wasserstoffstrom ist aus Abb. 5 zu entnehmen. Innerhalb der Meßgenauigkeit ist eine Abhängigkeit des Vorgangs vom Wasserstoffzusatz nicht festzustellen und ein Asymmetrie-Effekt fehlt sicher. Auch eine Erhöhung des Wasserstoffdurchsatzes von 40 cm<sup>3</sup>/Stde. auf 80 cm<sup>3</sup>/Stde. blieb wirkungslos. Der Versuch veranschaulicht eindrucksvoll das SCHUMACHERSche „Theorem der unabhängigen Trennung“, das hier für die Neonisotope in Gegenwart einer dritten, das Trennrohr durchströmenden Komponente erfüllt ist<sup>17</sup>.

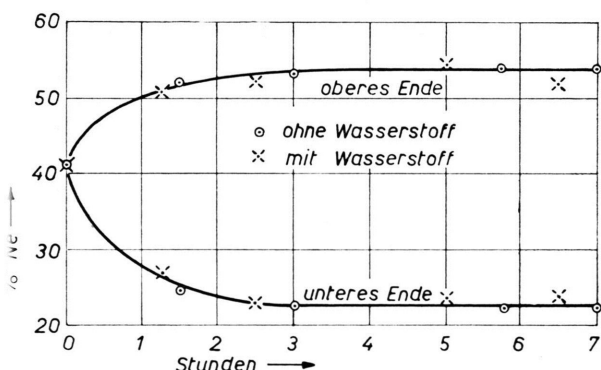


Abb. 5. Zeitlicher Verlauf der  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ -Trennung in einem 1,50 m langen Trennrohr ohne und mit 40 cm<sup>3</sup>/Stde. Zusatzwasserstoff.

**3. Kontinuierlicher Betrieb.** Um das leichte Isotop möglichst weit anzureichern, wurde nun am schweren Ende der Vorratskolben eingeschaltet. Er enthielt 95% HBr und 5% H<sub>2</sub>. Nach 35 Tagen war der Gleichgewichtszustand nahezu erreicht, wobei der Arbeitsdruck 550 mm Hg und die Draht-Temperatur 1300 °K betrug. Am leichten Ende wurde dann eine Konzentration von 78,5%  $^{79}\text{Br}$  gemessen, während im Vorrat der Gehalt von 50,5% auf 48,5%  $^{79}\text{Br}$  gesunken war. Diese Werte entsprechen einem totalen Trennfaktor  $Q = 3,88$  und einer charakteristischen Länge  $l_0$  von 960 cm. Der Wasserstoffdurchsatz belief sich auf 1,5 cm<sup>3</sup>/Stde. und der durchschnittliche H<sub>2</sub>-Gehalt im Trenngut auf 4%.

Im kontinuierlichen Betrieb ließen sich alle 20 Tage am leichten Ende 100 cm<sup>3</sup> H $^{79}\text{Br}$  entnehmen. Die durchschnittliche Konzentration dieser Proben sank

von 74%  $^{79}\text{Br}$  bei der ersten auf 71%  $^{79}\text{Br}$  bei der vierten und letzten. Diese Verschlechterung rührt teils von der  $^{79}\text{Br}$ -Verarmung im Vorrat, mehr aber noch von den am unteren Ende der Trenneinheiten immer stärker werdenden Verkrümmungen der überbeanspruchten Heizdrähte her, wodurch die wirksame Trennlänge der Apparatur andauernd verkürzt wurde.

**4. Zur Gewinnung einer möglichst hochprozentigen  $^{79}\text{Br}$ -Probe** wurde dieses etwa 72% H $^{79}\text{Br}$  enthaltende Konzentrat nochmals eingefüllt und die Anlage bei geschlossenen Enden und einem Druck von 450 mm Hg weiterbetrieben. Nach 18 Tagen betrug die Konzentration am leichten Ende 84,3%  $^{79}\text{Br}$ , am schweren 60,5%  $^{79}\text{Br}$ . Dies entspricht einem  $Q$ -Wert von 3,50 und einem  $l_0$  von 1040 cm. Die Versuche mit reinem Bromwasserstoff wurden darauf abgebrochen.

**5. Die Wirkung eines Kryptonzusatzes im Vorrat** war auf Grund verschiedener Überlegungen bereits bei dem unter 3. beschriebenen kontinuierlichen Betrieb studiert worden. Nach dem Abzapfen der vorletzten Probe wurde dem Vorrat 10% Krypton (d. h. 180 cm<sup>3</sup>) zugesetzt. Gewöhnliches Krypton verhält sich bei der Thermodiffusion wie ein beträchtlich schwereres Gas als HBr, so daß nur seine leichten Isotope bevorzugt in das Trennrohr übertreten. Nach einigen Tagen konnten aus der Übergangszone H<sub>2</sub>/HBr kryptonhaltige Proben entnommen werden. Sie wurden zur Isolierung des Kryptions zuerst mit flüssigem Wasserstoff ausgefroren, wobei der gasförmige Wasserstoff abgepumpt wurde. Darauf wurde das Kondensat in flüssige Luft getaucht, um den Bromwasserstoff festzuhalten, und die kleine freiwerdende Restgasmenge in einer Pipette mit etwas Aktivkohle bei -190° adsorbiert. Sie enthielt noch einen beträchtlichen Anteil Stickstoff, der sich bei -79° im Hochvakuum abpumpen ließ. Dabei gingen keine merklichen Mengen Krypton verloren, weil dessen kritische Temperatur etwa 15° höher liegt. Mit dem verbleibenden geringen Gasrest waren massenspektroskopische Analysen gerade noch möglich. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt. Wie man sieht, ist Bromwasserstoff ein ausgezeichnetes Filter, um die leichten, seltenen Kryptonisotope abzutrennen, von denen so erstmalig eine Probe mit 60,5%  $^{78}\text{Kr}$  und 29,1%  $^{80}\text{Kr}$  erhalten werden konnte.

Diese Anwendung des Bromwasserstoffs reiht sich an die kürzlich beschriebene Verwendung der Chlorwasserstoffe zur Isolierung der seltenen Argoniso-

<sup>17</sup> E. SCHUMACHER, Helv. Chim. Acta 36, 949 [1953].



	% <sup>78</sup> Kr	% <sup>80</sup> Kr	% <sup>82</sup> Kr	% <sup>83</sup> Kr	% <sup>84</sup> Kr	% <sup>86</sup> Kr
Ausgangsgemisch	0,37	2,6	12,1	13,2	55,9	15,7
Leichtes Ende nach 8 Tagen	39,9	29,7	11,5	5,4	11,5	2,0
Leichtes Ende nach 17 Tagen	60,5	29,1	7,4	1,3	1,7	0,1

Tab. 2. Anreicherung der leichten Kryptonisotope durch ein „Trennrohrfilter“ von H<sup>79</sup>Br mit der mittleren Massenzahl 80,75.

tope<sup>18</sup> und der deuterierten Methane zur Abspaltung des seltenen <sup>21</sup>Ne an<sup>19</sup>. Aus der Tab. 2 geht hervor, daß die Bromwasserstofffüllung nur die beiden leichtesten Isotope gut durchläßt, <sup>82</sup>Kr aber bereits zurückdrängt. Sie verhält sich also etwa wie ein Krypton mit der Massenzahl 81,7. Die Massenzahl des verwendeten Bromwasserstoffs ändert sich von 80,5 vom leichten Ende bis 81,0 am schweren, beträgt also im Mittel 80,7<sub>5</sub>. Daraus darf man schließen, daß Bromwasserstoff unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen im Trennrohr hinsichtlich der effektiven Masse die Wirkung eines um eine Masseneinheit schwereren Kryptonisotops besitzt. Ähnliche Verhältnisse hatten wir im System Argon/Chlorwasserstoff angetroffen.

6. Es wurde auch eine Umkehrung des eben beschriebenen Versuches vorgenommen, indem der Vorrat abgeschaltet und die unter 4. beschriebene Trennrohrfüllung vom schweren Ende her bis auf etwa 1/8 abgezogen und durch normales Krypton ersetzt wurde. Diese Maßnahme beförderte zwar die Trennung nicht mehr wesentlich, erlaubt aber doch den Schluß, daß der Kryptonzusatz die charakteristische Trennlänge verkürzt. Wir fanden nämlich am leichten Ende eine <sup>79</sup>Br-Konzentration von 84,8%, am schweren Ende desselben Trennrohrs eine solche von 77,5%. Daraus ergibt sich ein Trennfaktor  $Q$  von 1,62, was einem  $l_0$  von 600 cm entspricht, während ohne Krypton Werte zwischen 900 bis 1000 cm gefunden wurden. Am schweren Ende der Anlage war kein Bromwasserstoff mehr nachzuweisen. Dagegen trat dort Xenon auf, während die leichten Kr-Isotope praktisch fehlten.

7. Wir haben uns auch gefragt, ob nicht eine Erhöhung der Mitteltemperatur durch Verwendung von warmem Kühlwasser eine Vergrößerung des Thermoeffusionsfaktors bewirkt. Es gelten dafür die gleichen

Überlegungen wie im Falle des Schwefeldioxyds<sup>20</sup>. Einige dahin zielende Versuche konnten lediglich improvisiert werden, wobei aber nur Kühlwassertemperaturen von 40–50 °C erreicht wurden. Die Wirksamkeit dieser Maßnahme war zwar nicht sehr ausgesprochen, fiel jedoch im erwarteten Sinne aus. Auch diese Möglichkeit verdient künftig weiter verfolgt zu werden.

### Schlußfolgerungen

1. Nach der Trennrohrtheorie läßt sich der Thermoeffusionsfaktor des Bromwasserstoffs abschätzen, wenn man plausible Annahmen über die Mitteltemperatur des Gases (485 °K), seine Zähigkeit bei dieser Temperatur ( $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) und den Anteil der irreversiblen Vermischung (40%) macht. Wir finden dann ein mittleres  $\alpha$  von  $2 \cdot 10^{-3}$ , während die für starrelastische Kugeln geltende Formel

$$\alpha_{\infty} = 0,445 \Delta m/m \quad (15)$$

einen Wert von  $11 \cdot 10^{-3}$  ergibt. Der  $R_T$ -Wert als Quotient beider Zahlen liegt dann bei  $\alpha/\alpha_{\infty} = 0,18$ , ist also durchaus von der erwarteten Größe.

2. Die weitere Entwicklung des Verfahrens muß sich zunächst die Aufgabe stellen, eine verarbeitbare Platinlegierung zu finden, die bei 1000 °C eine wesentlich höhere Streck- und Kriechgrenze als die hier verwendeten 80% Pt/20% Ir-Drähte besitzt. Von der Lösung dieses rein metallurgischen Problems hängt die Dauerhaftigkeit der Anlage und damit die Erreichung eines zeitlich unverändert guten Trennfaktors ab. Sind diese Voraussetzungen erfüllbar, so sollte eine Gesamtlänge von 40 bis 45 Metern ausreichen, um jedes der beiden Bromisotope in einer Reinheit von über 99% abzutrennen.

<sup>18</sup> K. CLUSIUS, E. SCHUMACHER, H. HÜRZELER u. H. U. HOSTETTLER, Z. Naturforschg. **11 a**, 709 [1956].

<sup>19</sup> K. CLUSIUS, M. HUBER, H. HÜRZELER u. E. SCHUMACHER, Z. Naturforschg. **11 a**, 702 [1956].

<sup>20</sup> K. CLUSIUS u. H. U. HOSTETTLER, Z. Naturforschg. **12 a**, 83 [1957].