

BAYERISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN  
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

---

# SITZUNGSBERICHTE

JAHRGANG

1956

MÜNCHEN 1956

VERLAG DER BAYERISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

In Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

## Zur Gewinnung der Isotope $^{79}\text{Br}$ und $^{81}\text{Br}$ im Trennrohr

Von Klaus Clusius in Zürich

Eingegangen am 17. Mai 1956 und vorgelegt in der Sitzung vom 1. Juni 1956

Mit 2 Figuren

1. Das beim Chlor so erfolgreiche Verfahren, seine Isotope in einem Draht-Trennrohr in Form von Chlorwasserstoff zu trennen, läßt sich nicht ohne weiteres beim Brom anwenden. Chlorwasserstoff verträgt eine Erhitzung auf  $1050^\circ\text{K}$ , ohne erheblich zu dissoziieren. Diese Temperatur  $T_D$  entspricht wegen seiner kritischen Temperatur  $T_k$  von  $325^\circ\text{K}$  einer reduzierten Temperatur  $T_D/T_k = t_{\text{HCl}} = 3,23$ . Die kritische Temperatur des Bromwasserstoffs liegt höher, nämlich bei  $363^\circ\text{K}$ , so daß eine Drahttemperatur von  $363 \cdot 3,23 = 1170^\circ\text{K}$  erforderlich wäre, um analoge Betriebsbedingungen wie beim Chlorwasserstoff zu erhalten. Eine so hohe Temperatur ist aber wegen der kleineren Bildungswärme  $W$  des HBr, die 12,2 Kal gegen 22,0 Kal für HCl beträgt, nicht statthaft, weil das Trenngas zu stark zersetzt werden würde. Beim Chlorwasserstoff beläuft sich bei  $1050^\circ$  der Dissoziationsgrad  $\alpha_{\text{HCl}}$  nur auf  $1,9 \cdot 10^{-5}$ , beim Bromwasserstoff ist er jedoch  $3,8 \cdot 10^{-3}$  bei  $1170^\circ\text{K}$ , also 200 mal größer. Man müßte für HBr die Temperatur des Platin-Iridiumdrahts auf  $595^\circ\text{K}$  senken, um dieselbe Dissoziation wie im HCl bei  $1050^\circ\text{K}$  zu haben. Diese Temperatur entspricht aber nur einer reduzierten Temperatur von  $t_{\text{HBr}} = 1,64$  und ist für eine wirksame Thermodiffusion zu niedrig. Andere Bromverbindungen sind auch nicht besser geeignet.

Einen Ausweg aus diesem Widerstreit entgegengesetzter Forderungen kann jedoch ein Kunstgriff bringen. Es sollte sich nämlich eine wesentliche Steigerung der Draht-Temperatur erreichen lassen, wenn man beachtet, daß die Dissoziation eines Gasgemisches durch Zufügen einer der Komponenten herabgedrückt wird. Beim Bromwasserstoff wird man natürlich Wasserstoff zu-

setzen. Wir haben dann bei anfänglich  $n_0$  Molen unzersetztem Bromwasserstoff für das druckunabhängige Gleichgewicht



folgende Verhältnisse, wenn mit  $\alpha$  der Dissoziationsgrad im reinen HBr, mit  $\alpha'$  der Dissoziationsgrad nach Zusatz von Wasserstoff und mit  $K_c$  die Konstante des Massenwirkungsgesetzes bezeichnet wird:

	Im reinen HBr	Bei Zusatz von $n'$ Molen $\text{H}_2$
Mole $\text{H}_2$ :	$\frac{n_0 \alpha}{2}$	$\frac{n_0 \alpha'}{2} + n'$
Mole $\text{Br}_2$ :	$\frac{n_0 \alpha}{2}$	$\frac{n_0 \alpha'}{2}$
Mole HBr:	$n_0 (1 - \alpha)$	$n_0 (1 - \alpha')$
	$K_c = \frac{\alpha}{2(1-\alpha)}$	$= \frac{\alpha' \sqrt{1 + \frac{2n'}{\alpha' n_0}}}{2(1-\alpha')}$

Für die weiteren Überlegungen haben nur kleine Werte von  $\alpha$  bzw.  $\alpha'$  Interesse, denn beträchtliche Dissoziationsgrade sind für das Trennverfahren ohnehin unbrauchbar. Es gilt also stets  $\alpha$  bzw.  $\alpha' \ll 1$ . In diesem Falle geht Gl. 2) über in

$$\alpha \approx \alpha' \sqrt{1 + \frac{2n'}{\alpha' n_0}} \quad (3)$$

und

$$\alpha \approx 2K_c. \quad (4)$$

Das Verhältnis  $n'/n_0 = c_{\text{H}_2}/c_{\text{HBr}}$  wird praktisch in der Größenordnung von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  liegen müssen, wenn der Trennvorgang der Molekeln  $\text{H}^{79}\text{Br}$  und  $\text{H}^{81}\text{Br}$  durch den Zusatz nicht wesentlich gestört werden soll. Das entspricht der Anwesenheit von 0,1 bis 10%  $\text{H}_2$ . Unter diesen Umständen wird für  $\alpha'$ -Werte von  $10^{-3}$  und darunter  $1 \ll 2n'/\alpha'n_0$  und Gl. 3) liefert die weitere Näherung:

$$\alpha' \approx \frac{\alpha^2 n_0}{2n'} \quad (5)$$

$$\log \alpha' = 2 \log \alpha - \log (2n'/n_0). \quad (5a)$$

Befindet man sich z. B. bei einer Temperatur von  $705^\circ\text{K}$ , für die  $\alpha_{\text{HBr}} = 10^{-4}$  beträgt, so wird schon durch Zugabe von  $0,5\%$   $\text{H}_2$  ( $n'/n_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ ) ein  $\alpha'$ -Wert von  $10^{-6}$  erreicht, d. h. die Dissoziation wird auf den 100sten Teil heruntergedrückt und damit praktisch unwirksam.

Übersichtlich ist die Beeinflussung des Dissoziationsgrades aus einem Diagramm zu ersehen, in dem  $\log \alpha$  bzw.  $\log \alpha'$  gegen  $1/T$  aufgetragen ist (Fig. 1). In dieser Darstellung erhält man wegen

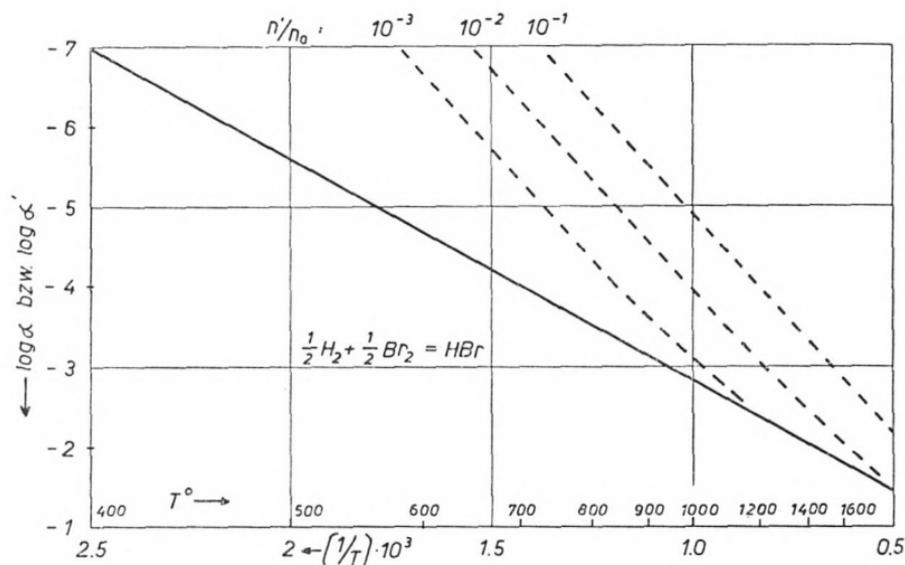


Fig. 1. Änderung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  (ausgezogene Gerade) in  $\alpha'$  (gestrichelt) durch den Zusatz von  $n'$  Molen  $\text{H}_2$  zu  $n_0$  Molen  $\text{HBr}$  beim Gleichgewicht  $\frac{1}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{Br}_2 = \text{HBr}$  als Funktion der Temperatur

Gl. (4) und der bekannten Beziehung für die van't Hoffsche Reaktionsisochore

$$\log K_c = -\frac{W}{RT} + \text{const.} \quad (6)$$

einen geradlinigen Verlauf. Die ausgezogene Gerade bezieht sich auf reinen Bromwasserstoff, während die gestrichelten Kurven für bestimmte Wasserstoffzusätze gelten. Sie besitzen wegen Gl. 5 a) die doppelte Steigung wie die  $\log \alpha$ -Gerade und sind für jede Änderung von  $n'/n_0$  um eine Zehnerpotenz gegeneinander um den gleichen Abstand parallel verschoben. Man entnimmt z. B.

dem Diagramm, daß sich ein noch zulässiger Dissoziationsgrad von  $\alpha_{\text{HBr}} = 1,9 \cdot 10^{-5}$  bei folgenden Drahttemperaturen und Zusätzen einhalten läßt:

$n'/n_0$	0	0,001	0,005	0,01	0,05	0,10
$T_D$	595°	757°	837°	878°	985°	1030°
$t_{\text{HBr}} = T_D/T_k$	1,64	2,08	2,31	2,42	2,71	2,84

Damit erfährt die zulässige Drahttemperatur eine wirksame Erhöhung. Bei Zusatz von Wasserstoff sollte also die Isolierung der Bromisotope mit erheblich größerer Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden können als mit reinem Bromwasserstoff. Dabei hat man allerdings zu berücksichtigen, daß der Wasserstoff in der Trennanlage immerfort nach dem leichten Ende hin transportiert wird. Die praktische Durchführung des Gedankens läuft also darauf hinaus, Wasserstoff in richtiger Menge am schweren Ende der Trennanlage kontinuierlich zuzuführen. Er wandert dann durch die Anlage und scheidet sich am leichten Ende wieder ab, worauf er quantitativ entfernt wird. Technisch läßt sich dieser Vorgang in verschiedener Weise verwirklichen, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll.

Der Umstand, daß zwischen  $\text{H}_2$  und  $\text{HBr}$  eine große Massendifferenz besteht, läßt einen großen Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_{\text{therm}}$  für die Mischung dieser beiden Gase vorhersehen; er dürfte in der Größenordnung von 0,3 liegen. Dadurch wird die quantitative Trennung des Wasserstoffs vom Bromwasserstoff am leichten Ende vereinfacht. Ein weiterer günstiger Effekt eines großen  $\alpha_{\text{therm}}$ -Wertes besteht darin, daß die  $\text{H}_2$ -Konzentration in der Nähe des Drahtes über dem Durchschnitt im Rohr liegen wird. Die Verschiebung des Molenbruchs  $\gamma$  durch Thermodiffusion beträgt nämlich zwischen zwei Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma(1-\gamma)} = \alpha_{\text{therm}} \ln(T_1/T_2) \quad (7)$$

bzw.

$$\Delta\gamma/\gamma \approx \alpha_{\text{therm}} \ln(T_1/T_2) \quad (7a)$$

für kleine Zusätze  $\gamma$ .

Setzen wir für  $T_1$  eine Drahttemperatur  $T_D$  von  $900^\circ\text{K}$  ein, so haben wir für  $T_2$  die mittlere Temperatur der Gasfüllung zu nehmen, die etwa  $110^\circ$  über der des Kühlmantels liegt. Wir finden dann

$$\Delta\gamma/\gamma \approx 0,3 \cdot 2,30 \log(900/410) \approx 0,23;$$

d. h. eine Erhöhung der  $\text{H}_2$ -Konzentration in der Nähe des Drahtes um 23% gegenüber dem Mittelwert in der Strömung.

2. Man könnte auch daran denken, die Dissoziation von Hydriden durch katalytische Vergiftung des Trennrohrdrahtes mit Arsen, Phosphor oder dgl. kinetisch hinten an zu halten. Es bestehen dabei insofern Schwierigkeiten, als man wegen der chemischen Aggressivität des Bromwasserstoffs doch wohl auf Platin als Grundmetall angewiesen ist. Dieses Element versprödet leider schon bei einem Gehalt von  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}\%$  Arsen oder Phosphor in so hohem Maße, daß es warmbrüchig wird und der geringsten mechanischen Beanspruchung erliegt. Ob sich dieser Mißstand durch Legieren mit 1 bis 2% Niob oder Tantal ausreichend beseitigen läßt, müßten erst eingehende Versuche zeigen. Allerdings wäre man vor einer Wiederbelebung der Aktivität des Edelmetalls bei höheren Temperaturen nicht sicher, da Platinarsenid und -phosphid von der Oberfläche wegzudiffundieren und bevorzugt längs der Korngrenzen vorzudringen trachten. Doch könnte vielleicht eine dauernde Zugabe von Arsenbromid doch die gewünschte Verzögerung der Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts herbeiführen.

3. Es liegt nahe, einen Zusatz von Wasserstoff zur Unterdrückung der Dissoziation auch bei anderen Hydriden anzuwenden. Eine Durchmusterung entsprechender Gleichgewichte zeigt jedoch, daß günstige Fälle seltener sind, als man zunächst meinen und wünschen möchte. Für das druckabhängige Gleichgewicht des Schwefelwasserstoffs gehen z. B. die obigen Gleichungen (1) bis (5a) bei analogen Voraussetzungen in einem System konstanten Volumens in die unten angegebenen Ausdrücke über:



In reinem  $\text{H}_2\text{S}$

Bei Zusatz von  $n'$  Molen  $\text{H}_2$

Mole  $\text{H}_2$ :  $n_0 \alpha$

$n_0 \alpha' + n'$

Mole  $\text{S}_2$ :  $\frac{n_0 \alpha}{2}$

$\frac{n_0 \alpha'}{2}$

Mole  $\text{H}_2\text{S}$ :  $n_0 (1 - \alpha)$

$n_0 (1 - \alpha')$

$$K_c = \frac{a}{1-a} \sqrt{\frac{n_0 a}{2V}} = \frac{\left(a' + \frac{n'}{n_0}\right)}{1-a'} \sqrt{\frac{n_0 a'}{2V}} \quad (2^*)$$

$$a \sqrt{a} = \left(a' + \frac{n'}{n_0}\right) \sqrt{a'} \quad (3^*)$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{K_c^2 \cdot 2V}{n_0}} \quad (4^*)$$

und für

$$a' \ll n'/n_0 \quad (5^*)$$

$$a' \approx a^3 (n_0/n')^2$$

oder

$$\log a' \approx 3 \log a - 2 \log (n'/n_0). \quad (5a^*)$$

Analog wie auf Fig. 1 für HBr ist auf Fig. 2 für das Schwefelwasserstoff-Gleichgewicht der Verlauf von  $\log a$  gegen  $1/T$  für den Gesamtdruck von 1 Atm als ausgezogene Gerade eingetragen.

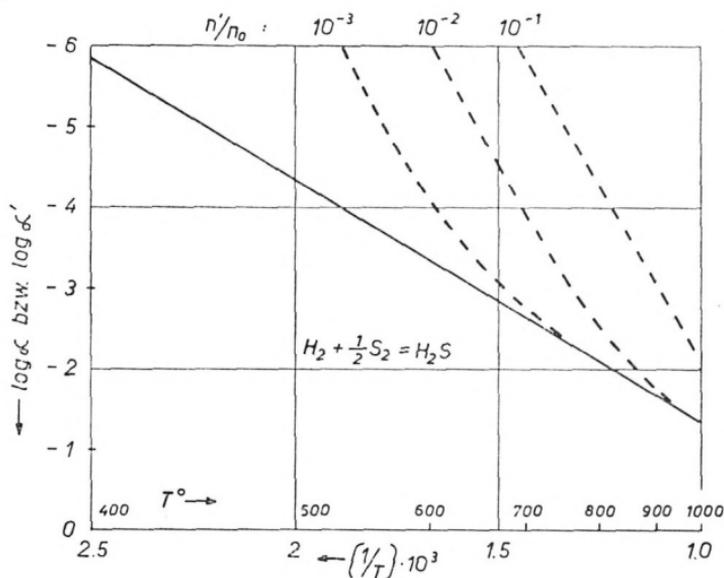


Fig. 2. Änderung des Dissoziationsgrades  $a$  (ausgezogene Gerade) in  $a'$  (gestrichelt) durch den Zusatz von  $n'$  Molen  $H_2$  zu  $n_0$  Molen  $H_2S$  beim Gleichgewicht  $H_2 + \frac{1}{2} S_2 = H_2S$  als Funktion der Temperatur. Das Volumen ist konstant gehalten, der anfängliche Druck vor Zugabe des Wasserstoffs beträgt 1 Atm.

Ferner sind gestrichelt für 3 Parameter von  $n'/n_0$  unter der Annahme  $V = \text{const}$  die  $\alpha'$ -Werte angegeben. Es zeigt sich beispielsweise, daß bei dem Dissoziationsgrad von  $\alpha = 1,9 \cdot 10^{-5}$  folgende Drahttemperaturen zulässig wären:

$n'/n_0$	0	0,001	0,01	0,1
$T_D$	470°	573°	656°	757°
$t_{\text{H}_2\text{S}} = T_D/T_{kr}$	1,26	1,54	1,76	2,03

Es ist jedoch keineswegs sicher, ob der letzte angegebene Wert von 757°, bei dem schon der unbequem hohe Zusatz von 10%  $\text{H}_2$  erforderlich ist, genügend hoch liegt, um eine wirksame Trennung der Schwefelisotope in den Bereich der Möglichkeit zu rücken.

Unwirksam dürfte der Wasserstoffzusatz vollends bei Hydriden sein, die zur Einstellung eines homogenen Gleichgewichts unfähig sind und heterogen zerfallen wie z. B.  $\text{Sb H}_3$ ,  $\text{Ge H}_4$  und ähnliche.

Ob über den Schutz gegen Dissoziation hinaus noch ein Einfluß des durch das Trennrohr wandernden Wasserstoffs vorhanden ist, müssen Versuche abklären. An sich ist es denkbar, daß das leichtere  $\text{H}^{79}\text{Br}$  bevorzugt nach dem leichten Ende der Trennanlage hin durch den Wasserstoff mitgespült wird.

Anmerkung bei der Korrektur (3. 9. 1956):

Inzwischen hat Herr H. U. Hostettler im Phys.-chem. Institut der Universität Zürich die Brauchbarkeit des  $\text{H}_2$ -Zusatzes experimentell bewiesen. In einer 10m langen Trennanlage wurde ein 17 Tage dauernder Versuch durchgeführt. Der stationäre  $\text{H}_2$ -Gehalt betrug 2,5%. Folgende Isotopenverschiebungen wurden erhalten:

	$^{79}\text{Br}$	$^{81}\text{Br}$
Ausgangsmaterial	50·6 %	49·4 %
Schweres Ende	38·0 %	62·0 %
Leichtes Ende	65·2 %	34·8 %

Die Anreicherungen entsprechen einem Trennfaktor von 3,1 und sind so groß, daß eine vollständige Trennung der Bromisotope durchaus möglich erscheint.

Bei dem Versuch belief sich die Drahttemperatur auf  $1200^\circ\text{K}$ , ohne daß eine Zersetzung des Bromwasserstoffs eintrat. Diese Temperatur liegt  $250^\circ$  höher, als dem eigentlich zulässigen Gleichgewichtswert für den benützten  $\text{H}_2$ -Gehalt zukommt. Der  $\text{H}_2$ -Zusatz stabilisiert also den Bromwasserstoff besser als erwartet. Dieser Umstand ist auf kinetische Vorgänge im Temperaturfeld des Drahtes zurückzuführen.

### Zusammenfassung

Die Trennung der Bromisotope durch Thermodiffusion wird durch die ungünstige Lage des Bildungsgleichgewichts des Bromwasserstoffs erschwert. Es wird gezeigt, daß durch Zusatz von Wasserstoff der Zerfall des Bromwasserstoffs sich so weit unterdrücken läßt, daß günstige Betriebsverhältnisse eingehalten werden können. Damit rückt die Trennung der Bromisotope in den Bereich der Möglichkeit.