

ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ЭЛЕКТРОМИГРАЦИИ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДАХ ОЛОВА

И. А. ТИХОМИРОВ, С. И. ГОЛЫШЕВ

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Электромиграцией в расплавленных солях в настоящее время осуществлено обогащение изотопов большого числа элементов [1]. Экспериментальные данные показывают, что изотопный эффект при электромиграции в значительной степени зависит от различных факторов и, прежде всего, от температуры и химического состава соли. Изучение этих зависимостей позволяет полнее понять природу изотопных эффектов при электромиграции. Данная работа предпринята с целью исследования изотопных эффектов для олова в расплавленных галогенидах.

В работе использовались реактивы SnCl_2 , SnBr_2 и SnI_2 марок «ч. д. а.». Каждую соль выдерживали в эксикаторе над P_2O_5 несколько суток, затем медленно нагревали в пробирке из пирекса до температуры плавления, эвакуировали расплав и выдерживали 2-3 часа при давлении 0,1 мм Hg, постепенно повышая температуру до $580-600^\circ\text{C}$, пока из расплава не прекращали выделяться пузырьки газа. При этом интенсивная возгонка солей наблюдалась только в случае нагревания порошков, еще не подвергавшихся плавлению, особенно SnBr_2 . Переплавленные соли заметным образом не возгонялись и плавилась при температурах, совпадающих с литературными данными [2].

Такой же предварительной обработке подвергались и другие неиспользованные в работе соли и эвтектические смеси $\text{LiCl} + \text{KCl}$ и $\text{LiBr} + \text{KBr}$. Приготовленные соли хранили в эксикаторе над P_2O_5 .

Общая схема установки дана на рис. 1. Она состоит из следующих основных элементов: ячейки 1, кварцевой печи 2, источника постоянного тока 3, кулометра 4, регулятора напряжения 5, терморегулятора 6 в комплекте с термопарой 7 и милливольтметром 8, приборов контроля напряжения и тока в цепи электролиза и цепи питания печи. На рис. 2 показана отдельно ячейка для обогащения легких изотопов олова. Ячейка представляет собой трубку 9 из стекла пирекс длиной 160 мм и диаметром 4 мм, заполненную порошком из стекла пирекс с диаметром зерен 0,2—0,3 мм. Эта насадка удерживалась в трубке двумя впаянными фильтрами из пирекса с диаметром 8 мм. Ячейка помещалась в трубчатую печь из прозрачного кварца, питание на которую подавалось от регулятора напряжения 5. Нужный температурный интервал поддерживался с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$ и дополнительно контролировался милливольтметром, которым измерялась э. д. с. хромель-алюмелиевой термопары, помещенной в печь.

Источник питания 3 использовался для осуществления процесса

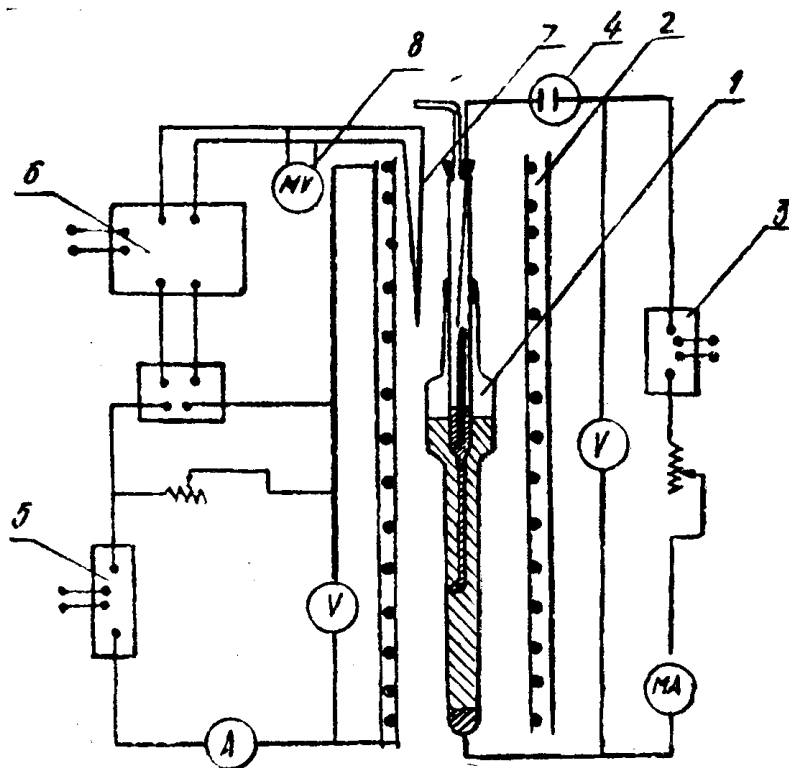


Рис. 1. Общая схема установки

электролиза. Ток электролиза поддерживался постоянным в течение всего опыта с точностью ± 5 ма. Количество прошедшего электричества измерялось медным кулометром. В качестве катода служил карбундовый (силитовый) элемент — нагреватель для электродов. Внутри силитового стержня просверлен канал, по которому в некоторых опытах подавался ток, газообразного Cl_2 или Br_2 для регенерации щелочных металлов, выделяющихся на катоде. Анодом служил силитовый либо графитовый стержень. Делительная трубка ячейки перед началом опыта заполнялась расплавом соли. Например, в опытах с хлоридами ячейка в целом помещалась в печь и при температуре порядка 580°C в ее широкое колено вводился расплав соли SnCl_2 , так что соль заполняла делительную трубку и на 1—2 мм поднималась выше верхнего фильтра. Затем, введением в катодное отделение эвтектического расплава $\text{LiCl} + \text{KCl}$ уровень расплава SnCl_2 в делительной трубке опускался на 10—15 мм ниже фильтра. Ток электролиза включался после заполнения анодного отделения расплавом соли ZnCl_2 .

В зависимости от состава соли были проведены эксперименты со следующими электролитическими цепями:

1. $+C | \text{ZnCl}_2 | \text{SnCl}_2 | \text{Sn} -$
2. $+C | \text{ZnCl}_2 | \text{SnI}_2 | \text{Sn} -$
3. $+C | \text{ZnCl}_2 | \text{SnCl}_2 | \text{LiCl} + \text{KCl} | \text{PbCl}_2 | \text{Pb} | -$
4. $+ \text{силит} | \text{ZnBr}_2 | \text{SnBr}_2 | \text{LiBr} + \text{KBr} | (\text{силит} + \text{Br}_2) | -$
5. $+ \text{силит} | \text{ZnCl}_2 | \text{SnCl}_2 | \text{LiCl} + \text{KCl} | (\text{силит} + \text{Cl}_2) | -$

Цепи 1, 2 использовались для обогащения тяжелых изотопов олова, а цепи 3, 4, 5 для обогащения легких изотопов олова.

Во всех опытах границы раздела солей в делительной трубке формировались через 1,0—1,5 часов после включения тока электролиза и со-

Таблица 1

№ опыта	1		2	
	легкие	легкие	тяжелые	тяжелые
Обогащаемые изотопы				
Продолжительность электролиза, час	66	53	64	56
Температура, °С	540	450	590	340
Ток электролиза, ма	188	202	194	210
Напряжение, в	110	105	80	90
Количество электричества через ячейку, к	45000	38500	45100	42600
Масс-эффект, μ	0,063	0,066	0,065	0,069

Таблица 2

	SnBr ₂	SnI ₂
Соль олова		
Продолжительность электролиза, час	76	32
Температура, °С	470	470
Средний ток электролиза, ма	154	179
Напряжение, в	110	94
Количество электричества через ячейку, к	42400	20600
Масс-эффект, μ	0,072	0,080

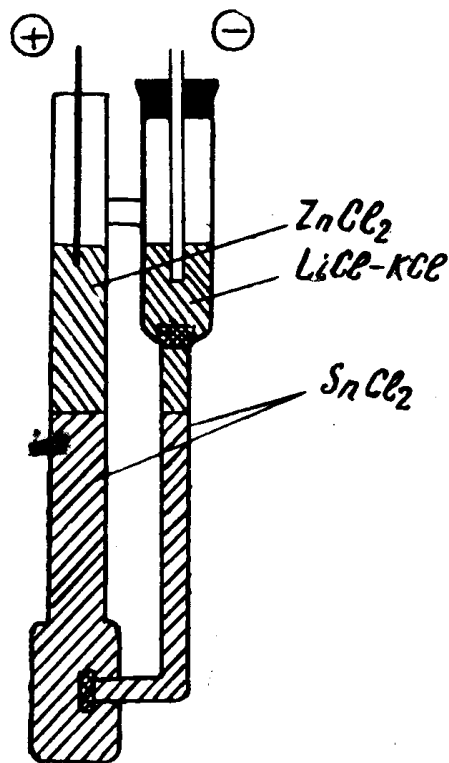


Рис. 2. Электролитическая ячейка для обогащения легких изотопов олова

хранялись в течение всего опыта. Условия проведения опытов сведены в табл. 1 и 2.

Табл. 1 характеризует основные параметры экспериментов по разделению изотопов олова при электромиграции ионов в соли SnCl₂, а табл. 2 — в солях SnBr₂ и SnI₂.

После выключения тока электролиза остывшая делительная трубка разрезалась на кусочки длиной 15—20 мм, начиная от границы солей. Каждый такой образец подвергался химическому и масс-спектрометрическому анализу. Соль растворялась в небольшом количестве воды, подкисленной HCl. Общее количество соли в образце определялось по разности: вес образца минус вес насадки и кусочка стеклянной трубки. Затем содержание олова в образце находили йодометрическим титрованием.

В некоторых образцах, примыкавших к границе с соседними солями, дополнительно определялось общее содержание хлора argentометрически. Изотопный анализ производился на масс-спектрометре МИ-1305 с печным источником ионов и автоматической

записью масс-спектров с помощью электронного потенциометра ЭПП-09. После обработки данных масс-спектрометрического анализа результаты сведены в табл. 3 и 4.

В табл. 3 приведены результаты анализов для SnCl₂, а в табл. 4 SnBr₂ и SnI₂.

Таблица 3

Содержание изотопов олова в атомных % в образцах SnCl_2 с измененным изотопным составом. Нумерация образцов ведется от границы $\text{SnCl}_2|\text{Li}+\text{KCl}$ в опытах 1 и 2 и от границы $\text{SnCl}_2|\text{ZnCl}_2$ в опытах 3 и 4. Каждый результат — среднее из 8—10 измерений, средне-квадратичная ошибка отдельного измерения составляет $\pm 2\%$

№ опыта	№ образца	Вес соли в образце, мг	Содержание изотопа олова в образце									
			112	114	115	116	117	118	119	120	122	124
1	1	413	1,16	0,75	0,38	15,49	7,98	24,64	8,49	31,73	5,26	5,11
	2	441	1,02	0,68	0,36	14,96	7,68	24,36	8,54	32,25	4,54	5,61
	3	357	1,01	0,67	0,35	14,71	7,64	24,26	8,57	32,47	4,52	5,80
2	1	389	1,19	0,73	0,37	15,00	8,07	24,73	9,02	32,00	4,18	4,71
	2	432	1,04	0,71	0,35	14,70	7,64	24,23	8,50	31,82	4,53	5,38
	3	352	1,01	0,69	0,36	14,61	7,63	24,19	8,61	32,34	4,51	5,73
3	1	311	0,72	0,52	0,29	13,21	7,13	23,29	8,60	34,15	5,07	6,91
	2	401	0,77	0,56	0,31	13,28	7,23	23,01	9,45	34,03	4,98	6,38
	3	377	0,98	0,62	0,32	13,74	7,69	23,67	8,81	33,20	4,85	6,21
4	1	305	0,70	0,51	0,28	13,46	7,74	23,27	9,23	33,37	4,87	6,51
	2	421	0,84	0,61	0,33	13,79	7,42	23,81	8,58	33,34	4,93	6,35
	3	361	0,90	0,63	0,34	14,07	7,53	23,90	8,55	33,25	4,72	6,11

Наши измерения

Олово естественного изотопного состава	Литературные данные [2]	0,96	0,63	0,34	14,61	7,57	24,15	8,64	33,06	4,61	5,89
		0,90	0,61	0,35	14,07	7,54	23,98	8,62	33,03	4,78	6,11

Таблица 4

Содержание изотопов олова в атомных % в образцах SnBr_2 и SnI_2 после электролиза. Нумерация образцов ведется соответственно от границы $\text{SnBr}_2|\text{LiBr}+\text{KBr}$ и $\text{SnI}_2|\text{ZnI}_2$. Среднеквадратичная ошибка отдельного измерения на масс-спектрометре составляет 2%, каждый результат — среднее из 8—10 измерений

Соль олова	№ образца	Вес соли в образце, мг	Содержание изотопов олова в образце									
			112	114	115	116	117	118	119	120	122	124
SnBr_2	1	291	1,34	0,81	0,40	16,50	8,18	24,70	8,47	31,10	3,86	4,66
	2	323	1,20	0,77	0,38	15,70	8,02	24,80	8,50	31,70	4,20	4,83
	3	350	1,10	0,72	0,37	15,20	7,89	24,40	8,72	32,10	4,35	5,35
	4	347	0,99	0,67	0,35	14,51	7,73	24,20	8,57	35,50	4,61	5,77
	5	419	0,95	0,66	0,34	14,24	7,57	23,96	8,53	33,02	4,73	5,99
SnI_2	1	301	0,60	0,55	0,30	12,90	6,98	23,07	8,67	34,65	5,08	7,21
	2	462	0,82	0,58	0,31	13,40	7,28	23,34	8,62	33,80	5,14	6,73
	3	554	0,91	0,63	0,33	13,95	7,51	23,95	8,59	33,14	4,85	6,24
	4	478	0,95	0,66	0,35	14,25	7,64	23,92	8,59	33,01	4,68	6,01
Олово естественного изотопного состава, наши измерения			0,96	0,65	0,34	14,26	7,59	23,92	8,57	32,98	4,71	6,00

Относительная разность подвижностей изотопических ионов олова вычислялась по формуле [3]

$$\frac{\Delta U}{U} = \left(\frac{iN}{iN_0} - \frac{\kappa N}{\kappa N_0} \right) \cdot \frac{FN_{\text{Cl}}}{Q}$$

Здесь iN и κN суммарное количество i -го и κ -го изотопов в g для образцов, изотопный состав которых изменился после электролиза по сравнению с исходной солью. iN_0 и κN_0 суммарное количество i -го и κ -го изото-

пов в g в образце до электролиза. N_{Cl} — количество g -экв хлора в образце. Q — количество прошедшего электричества. F — константа Фарадея.

Величина масс-эффекта вычислялась по формуле:

$$\mu = \frac{\Delta U}{U} \bigg/ \frac{\Delta m}{m},$$

где $\frac{\Delta m}{m}$ — относительная разность масс, а $\frac{\Delta U}{U}$ — относительная разность подвижностей i -го и k -го изотопов. Для одного и того же опыта находились величины $\frac{\Delta U}{U}$ и μ для пар изотопов 112—119, 116—119, 117—119, 118—119, 120—119, 122—119, 124—119. В табл. 1 и 2 приведены средние арифметические значения μ для этих пар изотопов. Сопоставляя значения μ для $SnCl_2$, $SnBr_2$ и SnI_2 при температуре $470^\circ C$, легко видеть, что упоминавшаяся выше закономерность — увеличение значений μ — хорошо выполняется для изотопов олова. Таким образом, «правило для галогенидов» [4] подтверждается и в случае солей олова. Наиболее точно данная зависимость укладывается на одну кривую при сопоставлении значений μ и $\frac{r_k}{r_a}$, где r_k и r_a — радиус катиона и радиус аниона. Возрастание μ с уменьшением отношения $\frac{r_k}{r_a}$ показано на рис. 3. Ряд авторов связывает уменьшение μ с возрас-

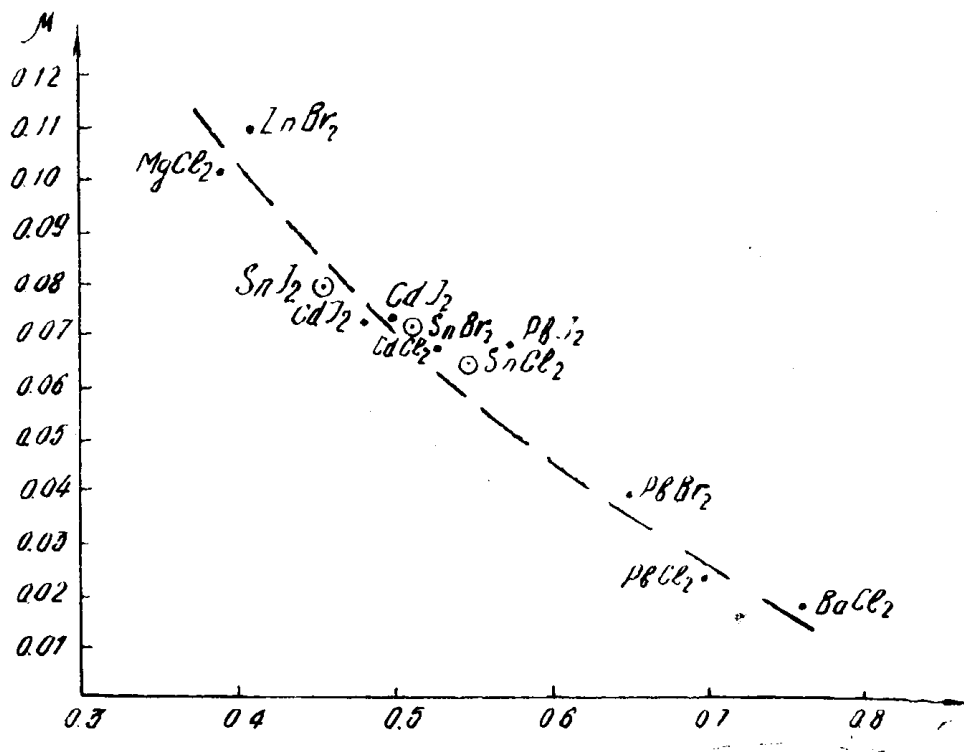


Рис. 3. Масс-эффект для 2-валентных катионов в расплавленных галогенидах

танием отношения $\frac{m_k}{m_a}$, где m_k — масса катиона, m_a — масса аниона.

Однако подобная зависимость соблюдается не для любого ряда катионов. По-видимому, определяющую роль для масс-эффекта играет в этом случае структура расплавов солей или даже структура данной соли в кристаллическом состоянии. При соизмеримости атомных весов

металлы, образующие соли со слоистой решеткой, имеют большие значения μ по сравнению с металлами, образующими соли с координационной решеткой. Клемм [5] предложил способ «выравнивания» изотопного состава разделяемого элемента, в каждом обогащенном образце, считая, что обогащение данного изотопа пропорционально разности между его массой ${}^i m$ и средним массовым числом элемента. Следуя данной методике, можно показать, что в рассматриваемом случае величина

$$\ln \frac{{}^i \Gamma_n}{{}^i \Gamma_0}$$

линейная функция

$$\frac{{}^i m}{m_0} - 1,$$

где

$$m_0 = \sum {}^i \Gamma_0 {}^i m_0,$$

${}^i \Gamma_n$ и ${}^i \Gamma_0$ — содержание изотопа i в атомных процентах, соответственно обогащенном образце и в естественной изотопной смеси. На рис. 4 для каждого из обогащенных образцов приведены усредненные прямые, рассчитанные по формуле:

$$\ln \frac{{}^i \Gamma_n}{{}^i \Gamma_0} = \frac{\sum {}^i \Gamma_0 \left(\frac{{}^i m}{m_0} - 1 \right) \ln \frac{{}^i \Gamma_n}{{}^i \Gamma_0}}{\sum \left(\frac{{}^i m}{m_0} - 1 \right)^2} \cdot \left(\frac{{}^i m}{m_0} - 1 \right).$$

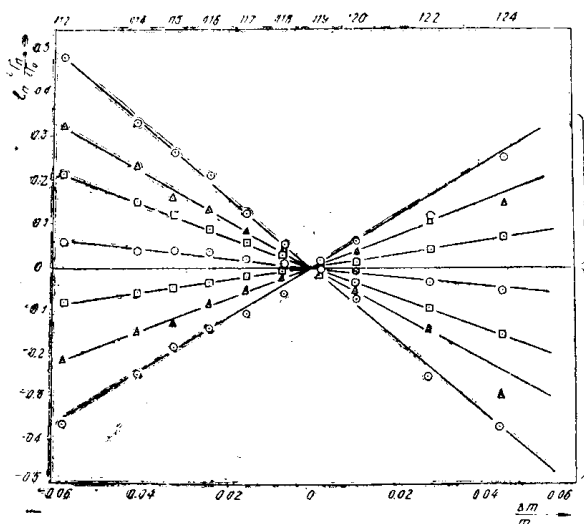


Рис. 4. Сопоставление результатов масс-спектрометрического анализа с «выравненным» изотопным составом обогащенных образцов:

а — обогащение легких изотопов олова в SnBr_2 ,

б — обогащение тяжелых изотопов олова в SnI_2

Экспериментальные точки соответствуют образцам:

○ — № 1, △ — № 2,

□ — № 3, ⊕ — № 4

Видно, что экспериментальные точки, найденные по данным табл. 2, довольно хорошо соответствуют своим «выравненным» значениям. Это «выравнивание» может послужить критерием надежности результатов масс-спектрометрического анализа изотопного состава разделяемого элемента в обогащенных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Gathith, A. Roy, *Electrochemical Technology*, 2, 85—89 (1964).
2. Справочник химика, Изд. «Химия», Л.-М., т. 1, 2, стр. 227, 1964.
3. Klemm, *Z. Naturforschung*, 1a, 252—7 (1946).
4. A. Klemm, *J. Chim. phys. et phys-chim. biol.* 60, № 1, 2, 237—44 (1963).
5. A. Klemm, H. Hintenberger, W. Seelmann-Eggebert, *Z. Naturforschung* 3a, 172—6 (1948).