

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 плавились 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

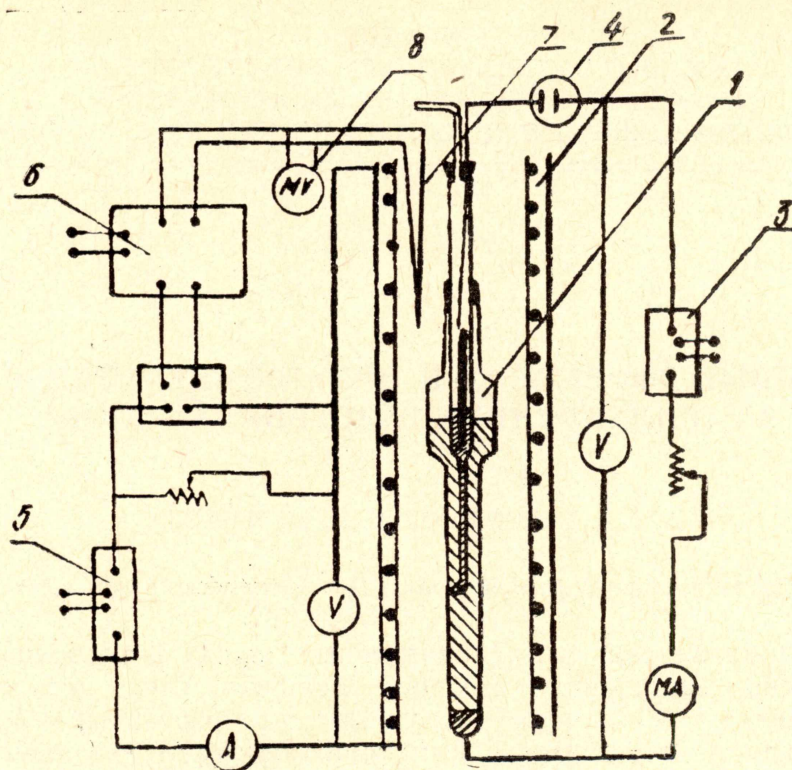


Рис. 1. Общая схема установки

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 электропечей. 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. $+\text{C} | \text{ZnCl}_2 | \text{SnCl}_2 | \text{Sn} -$
2. $+\text{C} | \text{ZnCl}_2 | \text{SnI}_2 | \text{Sn} -$
3. $+\text{C} | \text{ZnCl}_2 | \text{SnCl}_2 | \text{LiCl} + \text{KCl} | \text{PbCl}_2 | \text{Pb} -$
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	3	4
Обогащаемые изотопы	легкие	легкие	тяжелые	тяжелые
Продолжительность электролиза, час	66	53	64	56
Температура, °C	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

Соль олова	SnBr ₂	SnI ₂
Продолжительность электролиза, час	76	32
Температура, °C	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

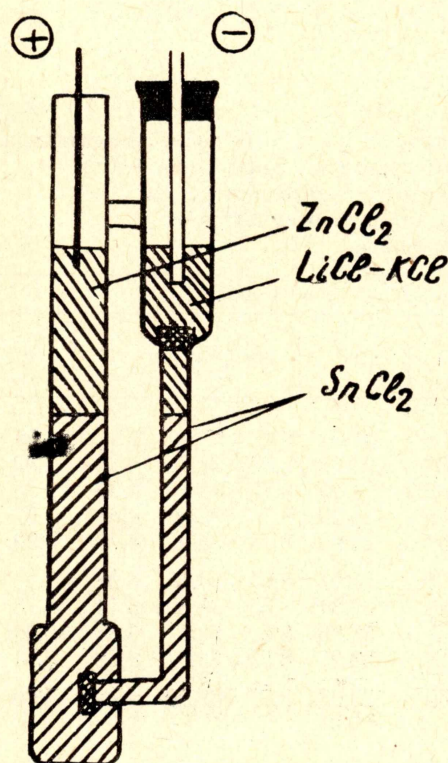


Рис. 2. Электролитическая ячейка для обогащения легких изотопов олова

хранились 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 аргентометрически. 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

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-

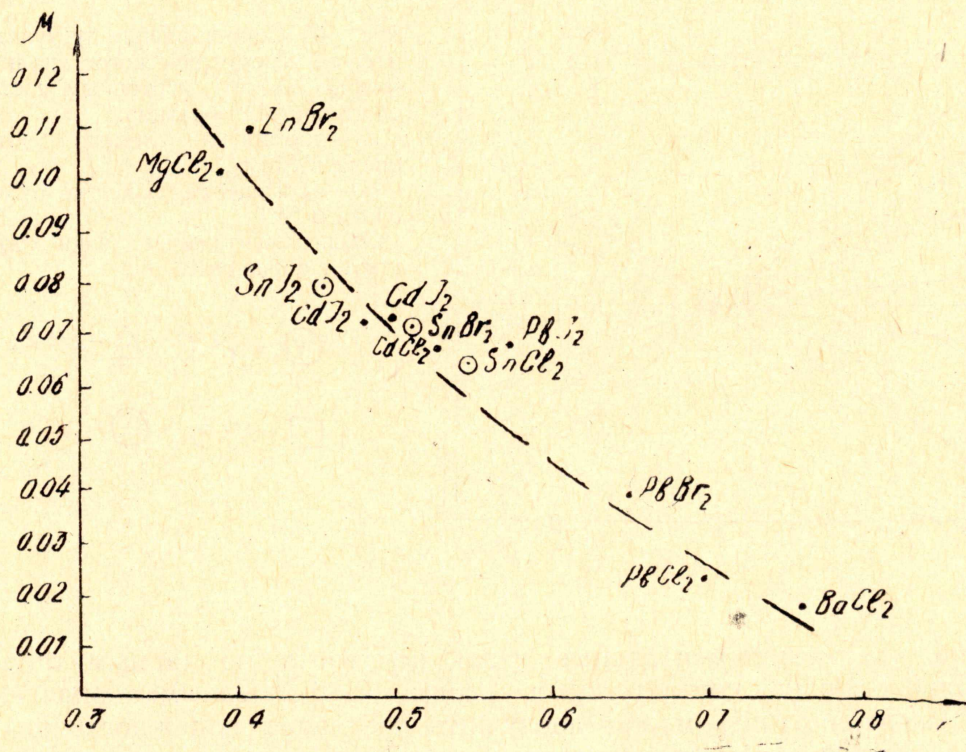


Рис. 3. Масс-эффект для 2-валентных катионов в расплавленных галогенидах

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:

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

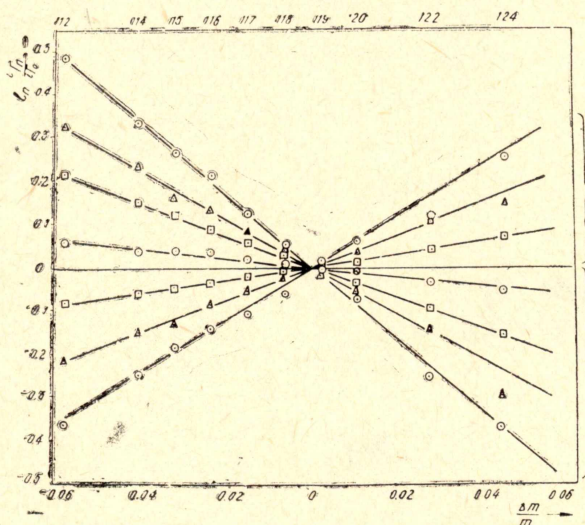


Рис. 4. Сопоставление результатов масс-спектрометрического анализа с «выравненным» изотопным составом обогащенных образцов:

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. Poy, *Electrochemical Tecnology*, 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).