

# Anreicherung der schweren Isotope von Li und K durch elektrolytische Ionenwanderung in geschmolzenen Chloriden

VON ALFRED KLEMM, HEINRICH HINTENBERGER und PHILIPP HOERNES

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforsch. 2a, 245–249 [1947]; eingegangen am 26. Januar 1947)

Durch elektrolytische Ionenwanderung wurde an der Grenzfläche zwischen geschmolzenem LiCl mit 2 Molprozent KCl einerseits und geschmolzenem PbCl<sub>2</sub> andererseits bei einer Stromdichte von 5 A/cm<sup>2</sup> in 48 Stdn. K stark angereichert, das Mischungsverhältnis [<sup>7</sup>Li]/[<sup>6</sup>Li] von 12,3 auf 44,3 und das Mischungsverhältnis [<sup>41</sup>K]/[<sup>39</sup>K] von 0,0714 auf 0,0885 verschoben. Als Quotienten der Ionenwanderungsgeschwindigkeiten wurden gefunden:  $w_{Li}/w_K = 1,156$ ,  $w_6/w_7 = 1,021$  und  $w_{39}/w_{41} = 1,016$ . Faßt man diese Quotienten als Trennfaktoren einer Stufe auf, so bedeuten die angegebenen Anreicherungen eine wirksame gesamte Trennstufenzahl von 61,5 bei den Li-Isotopen und 13,4 bei den K-Isotopen. Für den Masseneffekt  $\mu = \ln(w_j/w_k)/\ln(m_j/m_k)$ , ( $m$  = Isotopenmasse), folgt  $\mu = -0,135$  für Li und  $\mu = -0,32$  für K. Der große Masseneffekt und die kleine Trennstufenzahl beim K kann durch dessen geringe Konzentration erklärt werden.

Nachdem sich bei zwei Diffusionsversuchen (H diffundierte in Pd<sup>1</sup>, Cu diffundierte in  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S<sup>2</sup>) und bei einem Versuch mit elektrolytischer Ionenwanderung (Ag<sup>+</sup> wanderte in  $\alpha$ -AgJ<sup>3</sup>) gezeigt hatte, daß die leichten Isotope in festen Körpern eine größere Beweglichkeit haben als die schweren, sollte in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob der gleiche Effekt bei elektrolytischer Ionenwanderung in Schmelzen auftritt.

Im Gegensatz zu dem Überführungsversuch in  $\alpha$ -AgJ wurde diesmal die Anreicherung der weniger beweglichen Kationen nicht im Anodenraum, sondern vor einer wandernden Grenzfläche studiert, und zwar an der Grenzfläche zwischen LiCl, das zufällig etwas KCl enthielt, einerseits und PbCl<sub>2</sub> andererseits. Die Stromrichtung war dabei so gewählt, daß die Alkali-Ionen voraus und die Blei-Ionen hinterher wanderten. Da die Alkali-Ionen eine größere Beweglichkeit haben als die Blei-Ionen, bleibt bei dieser Stromrichtung die Grenzfläche scharf, während bei der umgekehrten Stromrichtung eine Vermischung der Alkali- und Blei-Ionen eintreten würde. Für die Anreicherung der schweren Alkali-Ionen ist es belanglos, ob der mit den Alkalichloriden erfüllte Raum anodenseitig durch die Anode selbst oder durch die beschriebene wandernde Grenzfläche begrenzt ist, da in

beiden Fällen jene Grenze für Chlor passierbar und für Alkalien unpassierbar ist. Ist diese Bedingung erfüllt, dann tritt bei Stromfluß der beabsichtigte Vorgang ein, daß diejenigen Alkali-Ionen zur Grenzfläche hin verschoben werden, deren Wanderungsgeschwindigkeit  $w_i$  im Chlor kleiner ist als die Geschwindigkeit  $w_0$ , mit der das Chlor durch die Grenzfläche aus dem Raum der Alkali-Ionen austritt, während sich diejenigen Alkali-Ionen, bei denen  $w_i$  größer ist als  $w_0$ , von der Grenzfläche weg verschieben. An der Grenzfläche stauen sich also die schweren und verarmen die leichten Alkali-Ionen, wobei die Gesamtkonzentration der Alkali-Ionen aus Raumladungsgründen konstant bleibt. Die Gradienten der Partialkonzentrationen sind um so größer, je größer die Stromdichte und je kleiner die Diffusionskonstante und die eventuell vorhandene Konvektion ist. Die durch Raumladungskräfte erzwungene Konstanz der Gesamtkonzentration ist bei dem Verfahren wesentlich. Nähme nämlich die Gesamtkonzentration im Stauraum infolge der Überführung zu, so würde zwar die gleiche Überschußmenge der anzureichernden Komponente in den Stauraum eintreten wie im Falle konstanter Gesamtkonzentration, aber es würde zusätzlich eine große Menge nicht angereicherten Gemisches in den Stauraum eintreten, wodurch die tatsächliche Entmischung verschlechtert würde.

Nach dem gleichen Prinzip muß die Anreicherung leichter Isotope möglich sein. Z.B. ist anzu-

<sup>1</sup> W. Jost u. A. Widmann, Z. physik. Chem. (B) 45, 285 [1940].

<sup>2</sup> A. Klemm, Z. physik. Chem. Abt. A 193, 29 [1943].

<sup>3</sup> A. Klemm, Z. Naturforsch. 2a, 9 [1947].



nehmen, daß sich an der beschriebenen wandernden Grenzfläche auf der Seite des  $\text{PbCl}_2$  die leichten Pb-Isotope anreichern. Sollen leichte Kationen an der Kathode angereichert werden, so wäre dort durch Zuführung von Chlor dafür zu sorgen, daß sich kein Metall abscheidet.

### Der Trennversuch

Die Elektrolyse der Kette Kohle/ $\text{PbCl}_2$ / $\text{LiCl}$  +  $\text{KCl}$ / $\text{PbCl}_2$ /Kohle fand bei  $630^\circ\text{C}$  in einer Apparatur aus Supremax-Glas statt, die sich in einem vertikal stehenden, elektrischen Röhrenofen befand. Die Apparatur bestand im wesentlichen aus 3 Rohren: dem Kathodenschenkel, dem Trennrohr und dem Anodenschenkel (siehe Abb. 1). Dabei befand sich das Trennrohr ungefähr in der Achse des Ofens, so daß es von allen Seiten gleichmäßig erwärmt wurde. Die Apparaturen zerbrachen, wenn die Schmelzen darin erstarrten.

Der Ofen hatte 4,3 cm Innen- $\varnothing$  und 40 cm Länge. Er bestand aus drei ineinandergesteckten Rohren aus Supremaxglas, von denen das innerste mit 40 Windungen Chromnickelband ( $1,6 \cdot 0,1$  mm) bewickelt war.

Die beiden Luftspalte zwischen den drei Rohren waren je 2 mm breit. In jedem Luftspalt saßen vier zur Achse parallele Asbestschnüre zur Fixierung der Rohre und des Chromnickelbandes. Die Wandstärken der Rohre waren von innen nach außen 1,5 mm, 3 mm und 4 mm.

In Tab. 1 sind einige für den Versuch wichtige Materialkonstanten zusammengestellt.

Abb. 1 zeigt die Apparatur samt Inhalt, links vor und rechts nach der Elektrolyse.

Den unteren Abschluß der Apparatur bildete ein aus dem Ofen herausragendes offenes Glasrohr, in dem als Kathode ein Kohlestab steckte. Die Dichtung entstand durch das Erstarren der Schmelze außerhalb des Ofens.

Die Füllung der Apparatur geschah folgendermaßen: Zunächst wurde Quarzwatte in den Anodenschenkel gestopft und die benötigte Menge  $\text{PbCl}_2$  stückweise in den Anoden- und den Kathodenschenkel eingeschmolzen. Dann wurde die  $\text{PbCl}_2$ -Schmelze zum Austreiben von Gasen eine Zeitlang unter

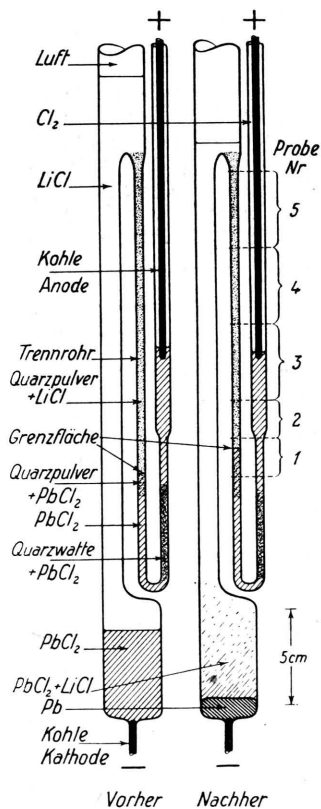


Abb. 1. Die Apparatur vor und nach dem Durchgang von 86500 Coulomb.

	Mol-Gew.	Dichte $\text{g/cm}^3$ bei $20^\circ\text{C}$	Schmp. $^\circ\text{C}$	Dichte $\text{g/cm}^3$ bei $630^\circ\text{C}$	$\alpha$ bei $630^\circ\text{C}$ ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
LiCl	42,40	2,07	614	1,49	5,92
KCl	74,56	1,98	770	$\approx 1,5$	0
$\text{PbCl}_2$	278,12	5,85	498	4,73	2,12
Pb	207,21	11,34	327	10,34	$\approx 2 \cdot 10^5$
Quarz	60,06	2,65	1477		0

Tab. 1. Materialkonstanten.

Vakuum gesetzt. Anschließend wurde in die große obere Öffnung entwässertes LiCl stückweise eingebracht, wobei eine glatte Übersichtung des  $\text{PbCl}_2$  mit LiCl ohne Vermischung angestrebt wurde. Von Zeit zu Zeit wurde evakuiert. Die Quarzwatte dämpfte dabei das Schaukeln des  $\text{PbCl}_2$  in dem U-Rohr. Beim Unterschreiten von 2 cm Hg gab das LiCl zunächst heftig Gasblasen ab, bis es entgast war und man das Vakuum ohne große Gasabgabe weiter steigern konnte. Nach Entgasung des LiCl ließ man heißes Quarzpulver mittels eines Trichters in das Trennrohr einrieseln. Das Quarzpulver (Diaphragma) unterdrückte die Konvektion im Trennrohr. Es stammte, ebenso wie das Supremaxglas, von der Firma Schott (Jena) und hatte eine einheitliche Korngröße von ca.  $0,1\text{ mm } \varnothing$ , da es ursprünglich zur Herstellung von Quarzfilterplatten der Korngröße  $B_2$  bestimmt war. An sich schwimmt Quarz auf  $\text{PbCl}_2$ . Durch das darüber lastende Material sank er im Trennrohr 12 mm tief in das  $\text{PbCl}_2$  ein.

Nach Einbringung eines Kohlestabes als Anode wurde bei Atmosphärendruck während 48 Stunden mit 0,5 A elektrolysiert. Die Spannung stieg in den ersten 4 Stunden von 52 auf 60 Volt und dann langsam auf 62 Volt. An der Kathode schieden sich 92,98 g Blei ab. Im Kathodenraum vermischte sich das übrig bleibende  $\text{PbCl}_2$  allmählich mit dem LiCl. Um möglichst wenig  $\text{PbCl}_2$  von oben in das Trennrohr gelangen zu lassen, waren Querschnitt und Länge des Kathodenschenkels groß bemessen worden. Daß trotzdem etwas  $\text{PbCl}_2$  von der Kathode her in das Trennrohr gedrungen war, zeigt Tab. 2. Der große Querschnitt des linken oberen Rohres der Apparatur bewirkte, daß die Verschiebungen der Menisken infolge des Stoffumsatzes klein blieben. So stieg z. B. die deutlich sichtbare, scharfe Grenzfläche (unten gelbes  $\text{PbCl}_2$ , oben weißes LiCl) im Trennrohr nur um 13 mm an.

Beim  $\alpha\text{-AgJ}$  ist die Härte des Salzes durch das Jodgitter bestimmt, während die Silber-Ionen beweglich sind wie Leitungselektronen in einem Metall. Entsprechend werden bei geschmolzenen Chloriden die Chlorionen eine verhältnismäßig zähe Flüssigkeit darstellen, in der die Kationen leicht beweglich sind. Wäre das Trennrohr horizontal gelagert und die Schmelze nur den Kräften des elektrischen Feldes ausgesetzt, so würde die zähe Chlorflüssigkeit relativ zum Diaphragma in Ruhe bleiben, und die bewegliche Kationenflüssigkeit würde sich relativ zum

Probe	Länge cm	Ø mm	Vol. % Quarz- pulver	Mittl. freier Quer- schnitt cm <sup>2</sup>	LiCl mg	KCl mg	PbCl <sub>2</sub> mg	$n_7/n_8$	$n_{39}/n_{41}$
1	2	4,10	?	?	(0)	(21,0)	834,5	—	11,3 ± 0,7
2	2	4,15	31,6	0,092	130	37,0	328,9	44,3 ± 2,0	12,3 ± 0,5
3	4	4,15	25,2	0,101	586	121,0	8,5	27,4 ± 1,0	12,8 ± 0,5
4	4	4,15	23,1	0,103	717	78,4	14,2	19,0 ± 0,5	13,7 ± 0,5
5	4	4,20	26,1	0,103	750	30,0	22,7	13,7 ± 0,5	(14)
Ausgangssubstanz: $n_{\text{Li}}/n_{\text{K}} = 43,5$ $n_7/n_8 = 12,3 \pm 0,4$ $n_{39}/n_{41} = 14,0 \pm 0,2$									

Tab. 2. Ergebnisse der an den Proben 1 bis 5 sowie an der Ausgangssubstanz ausgeführten Messungen.

Diaphragma verschieben. Bei der gewählten vertikalen Anordnung schieben aber die hydrostatischen Kräfte das Chlor bei der 48-stündigen Elektrolyse durch das Diaphragma hindurch um ca. 2,5 m nach unten, und die relativ zum Chlor nach oben wandernden Kationen bleiben relativ zum Diaphragma praktisch stehen.

Im Anodenschenkel oberhalb der Quarzwatte bildeten sich etliche Stunden nach Beginn der Elektrolyse hie und da Gasblasen, die von selber aufstiegen, wenn sie eine gewisse Größe erreicht hatten. Die bei Vorversuchen manchmal aufgetretene Entstehung von Gasblasen im Trennrohr wurde beim Hauptversuch nicht beobachtet. Wenn diese Blasen im Diaphragma den stromführenden Querschnitt stark vermindern, erkennt man sie am Aufglühen der verengten Stelle. Es kann schließlich zu einer Stromunterbrechung kommen oder gar zum Erweichen, kugelförmigem Aufblasen und Durchbrechen des Glasrohres.

#### Analyse der entmischten Substanz

Beim Abkühlen sind wegen der Dichteänderung der Salze, wegen der Volumenänderung eventuell vorhandener Gasblasen oder wegen der Ausscheidung gelöster Gase gewisse Bewegungen der Schmelze unvermeidlich, so daß die Stoffverteilung nach dem Erstarren nicht genau die gleiche ist wie am Schluß der Elektrolyse. Diese Bewegungen sind im Trennrohr bei rascher Abkühlung klein, weil die Schmelze im Trennrohr eher erstarrt als in der übrigen Apparatur, sie scheinen aber doch die Ursache z. B. für die in Probe 2 aufgetretene große PbCl<sub>2</sub>-Menge gewesen zu sein.

Das erkaltete Trennrohr wurde in 5 Stücke (Proben) zerlegt, wobei die vor dem Erstarren sichtbare Grenzfläche (unten gelb von PbCl<sub>2</sub>, oben weiß) in Probe 1 lag.

Tab. 2 enthält die Länge und die inneren Durchmesser der Rohrstücke, den prozentualen Anteil des Quarzpulvers am Gesamtvolumen sowie den daraus berechneten mittleren stromführenden

Querschnitt. In drei weiteren Spalten der Tab. 2 folgt das Ergebnis der chemischen Analyse und schließlich in den beiden letzten Spalten das Ergebnis der massenspektrometrischen Analyse ( $n_i$  = molare Konzentration der Teilchenart  $i$ ).

Die Trennung von Li und K bei der chemischen Analyse beruhte auf der Löslichkeit des LiCl und Unlöslichkeit des KCl in Amylalkohol. Bei der Ausgangssubstanz wurde  $n_{\text{Li}}/n_{\text{K}}$  mit Hilfe von K<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> bestimmt.

Die massenspektrometrischen Untersuchungen wurden mit einem Massenspektrometer vom Nierischen Typ ausgeführt, das noch an anderer Stelle beschrieben werden wird. Beim Li erfolgte die Ionenerzeugung durch Elektronenstoß im LiCl-Dampf. Ein Führungsmagnetfeld für die Elektronen<sup>4</sup> wurde in der Ionenquelle nicht verwendet. Dadurch wurde der Substanzverbrauch für die Untersuchungen etwas größer, es wurden aber Fälschungen der Meßergebnisse durch eine Verzerlegung des Ionenstrahls im Streufeld dieses Magneten, die bei leichten Elementen sehr beträchtlich werden können, mit Sicherheit vermieden. Für eine Häufigkeitsbestimmung waren aber ca. 10 mg in der Regel vollkommen ausreichend. Beim Kalium wurden Thermionen an Wolframpulver gebildet<sup>5</sup>. Dazu wurde ein Körnchen KCl (weniger als 1 mg) mit Wolframpulver, das durch Glühen im Vakuum gereinigt worden war, verrieben und in die Höhlung eines Nickelklötzchens gepreßt, das elektrisch geheizt werden konnte.

Bei Probe 1 wurden LiCl und KCl chemisch nicht getrennt, sondern nur ihre Gewichtssumme zu 21 mg festgestellt. Von Teilen dieser Probe konnten im Massenspektrometer weder bei zwei Versuchen, durch Verdampfen der Substanz mit

<sup>4</sup> H. Heil, Z. Physik **120**, 212 [1943].

<sup>5</sup> J. Koch, Z. Physik **108**, 376 [1938]; W. Walcher, Z. Physik **121**, 604 [1943].



Hilfe von Elektronenstoß Ionen zu erzeugen, noch bei einem Versuch mit Thermionen aus einer Wolframpulveranode Li-Ionen erhalten werden. Dagegen wurde Kalium in zur Messung seines Isotopenverhältnisses ausreichender Menge emittiert. Es wurde daraus etwas grob (darum die Klammern in Tab. 2, 3 und 4) gefolgert, daß Probe 1 kein LiCl und 21 mg KCl enthielt. Das Verhältnis  $n_{39}/n_{41} = 14$  bei Probe 5 steht ebenfalls in Klammern, weil es nicht gemessen, sondern durch Extrapolation erschlossen ist.

Die Anwesenheit von KCl war ursprünglich nicht beabsichtigt. Sie wurde erst im Massenspektrometer bemerkt und dann zur Untersuchung der Trennvorgänge mit verwendet. Aus den in Tab. 2 enthaltenen Angaben wurden die in Tab. 3 und Tab. 4 verzeichneten Mischungsverhältnisse  $n_j/n_k$ , Trennfaktoren

$$Q_{jk} = (n_j/n_k)_{\text{angereichert}} : (n_j/n_k)_{\text{anfänglich}}$$

und absoluten Mengen berechnet.

Probe	$n_K/n_{Li}$	$Q_{K,Li}$	$n_6/n_7$	$Q_{7,6}$	$n_{41}/n_{39}$	$Q_{41,39}$
1	( $\infty$ )	( $\infty$ )	—	—	0,0885	1,24
2	0,249	11	0,0226	3,61	0,0813	1,14
3	0,118	5,2	0,0365	2,23	0,0782	1,093
4	0,062	2,7	0,0526	1,55	0,0730	1,022
5	0,023	1,0	0,0730	1,11	(0,0714)	(1,0)
Ausg.-Subst.	0,023	1	0,0813	1	0,0714	1

Tab. 3. Mischungsverhältnisse und Trennfaktoren der Proben 1 bis 5 und der Ausgangssubstanz.

Probe	Li	K	$^6Li$	$^7Li$	$^{39}K$	$^{41}K$	Pb
1	(0)	(0,282)	(0)	(0)	(0,2591)	(0,0229)	3,0
2	3,07	0,497	0,068	3,002	0,4596	0,0374	1,183
3	13,80	1,623	0,49	13,31	1,5050	0,1180	0,031
4	16,90	1,052	0,85	16,05	0,9804	0,0716	0,051
5	17,70	0,402	1,20	16,50	(0,3752)	(0,0268)	0,082

Tab. 4. Substanzmengen (in Millimol) in den Proben 1 bis 5.

#### Berechnung der Wanderungsgeschwindigkeiten

Die Tab. 2 und 3 lassen erkennen, daß die in etwa 12 cm Abstand von der Grenzfläche befindliche Probe 5 nahezu die Zusammensetzung der Ausgangssubstanz besaß. Wir schließen daraus, daß die Schmelze in der etwa 1 cm hohen Quarzschicht oberhalb Probe 5 keine meßbaren Anrei-

cherungen aufwies, daß sich also die Anreicherungen nicht weiter als bis zu einem Abstand von etwa 14 cm von der Grenzfläche erstreckten.

Wenn nur Ionenwanderung und Diffusion stattfinden, ist die Länge des Bereiches der Anreicherung nach einer Elektrolysedauer  $t$  theoretisch<sup>6</sup> gleich  $\sqrt{\pi Dt}$ . Die Selbstdiffusionskonstante  $D$  von LiCl bei 630°C ist nicht genau bekannt. Aus Fremddiffusionsmessungen einerseits und der elektrischen Leitfähigkeit des LiCl andererseits kann man aber schätzen  $D \approx 7 \text{ cm}^2/\text{d}$ . Mit  $t = 2 \text{ d}$  ergibt sich dann  $\sqrt{\pi Dt} \approx 7 \text{ cm}$ . Die Kleinheit dieses Wertes im Vergleich zum beobachteten Bereich der Anreicherung (ca. 14 cm) läßt schließen, daß im Trennrohr eine gewisse Vermischung durch Konvektion eingetreten ist.

Wir bezeichnen nun die in Probe 1 bis 5 insgesamt enthaltene Millimolmenge der Teilchenart  $i$  mit  $N_i$ , und erhalten aus Tab. 4:

$$N_{Li} = 51,47, \quad N_6 = 2,608, \quad N_{39} = 3,579, \\ N_K = 3,86, \quad N_7 = 48,862, \quad N_{41} = 0,277.$$

Weiter führen wir  $N_{Cl}$  ein durch  $N_{Cl} = N_{Li} + N_K$ . Das Chlor aus dem gleichfalls anwesenden Bleichlorid darf hier nicht in Rechnung gesetzt werden. Es war also

$$N_{Cl} = 55,33.$$

Die in  $N_{Cl}$  Millimol der Ausgangssubstanz enthaltene Menge der Teilchenart  $i$  sei  $N_i^0$ , also speziell

$$N_{Li}^0 = 54,09, \quad N_6^0 = 4,07, \quad N_{39}^0 = 1,1573, \\ N_K^0 = 1,24, \quad N_7^0 = 50,02, \quad N_{41}^0 = 0,0827.$$

Die aus dem Gewicht des kathodisch abgeschiedenen Bleis berechnete transportierte Ladungsmenge war  $L = 86500 \text{ C}$ . Damit haben wir alle Größen beisammen, die in die schon früher abgeleiteten Formeln<sup>7</sup>

$$w_i = \left[ 1 + \left( 1 - \frac{N_i}{N_i^0} \right) \frac{F N_{Cl}}{L} \right] w_0, \quad (1)$$

$$q_{jk} = \frac{w_j}{w_k}, \quad \alpha_{jk} = \ln q_{jk}, \quad \mu = \alpha_{jk} / \ln \frac{m_j}{m_k} \quad (2)$$

einzusetzen sind. Dabei ist  $w_0$  die mittlere Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen relativ zu den Chlorionen,  $w_i$  die Wanderungsgeschwindigkeit der Ionenart  $i$  relativ zu den Chlorionen und  $F$  die

<sup>6</sup> A. Klemm, Z. Naturforschg. 1, 252 [1946].

<sup>7</sup> Siehe<sup>6</sup> Gl. (67).

Faraday-Konstante.  $q_{jk}$  haben wir immer als Elementareffekt,  $\alpha_{jk}$  als Entmischbarkeit und  $\mu$  als Masseneffekt bezeichnet.  $m_i$  ist die Ionenmasse. Wir nehmen also im Sinne der Herleitung von (1) an, daß sich die in Probe 1 bis 5 gefundenen Alkalien während der Elektrolyse in einem von Chlorionen durchströmten Raum befanden, dessen eine

Öffnung für Alkalien undurchlässig war und an dessen andere Öffnung kein angereichertes Gemisch gelangt ist.  $L$  wäre eigentlich wegen des in Probe 5 gefundenen Bleis etwas zu korrigieren, diese Korrektur ist jedoch vernachlässigbar klein. Durch Einsetzen der oben angegebenen Zahlenwerte in die Gln. (1) und (2) ergibt sich

$$\begin{aligned} w_{\text{Li}} &= 1,0030 w_0, & q_{\text{Li}, \text{K}} &= 1,156, & \alpha_{\text{Li}, \text{K}} &= 0,145, & \mu &= -0,084, \\ w_{\text{K}} &= 0,8690 w_0, \\ w_6 &= 1,0222 w_0, & q_{6,7} &= 1,0208, & \alpha_{6,7} &= 0,0208, & \mu &= -0,135, \\ w_7 &= 1,0014 w_0, \\ w_{39} &= 0,871 w_0, & q_{39,41} &= 1,016, & \alpha_{39,41} &= 0,016, & \mu &= -0,32, \\ w_{41} &= 0,855 w_0, \end{aligned}$$

$w_0$  berechnen wir aus der mittleren Stromdichte  $i = 4,86 \text{ A/cm}^2$  und der Konzentration der Chloride  $n_{\text{Cl}} = 0,035 \text{ Mol/cm}^3$  mittels  $i = w_0 n_{\text{Cl}} F$  zu  $w_0 = 0,00144 \text{ cm/sec}$ .

Da es nicht ganz sicher ist, wieviel KCl in Probe 1 war, und eine Überschätzung des KCl-Gehaltes von Probe 1 einen zu großen Masseneffekt der K-Isotope vortäuschen würde, wollen wir noch probeweise  $\mu$  für die K-Isotope ausrechnen unter der extremen Annahme, daß Probe 1 überhaupt kein KCl, sondern nur  $\text{PbCl}_2$  enthält. Dann ergibt sich für die K-Isotope  $\mu = -0,25$ . In Wirklichkeit wird also für die K-Isotope  $|\mu|$  sicher größer als 0,25 gewesen sein.

### Diskussion

Der Masseneffekt für die Wanderung der Li-Ionen in geschmolzenem LiCl ( $\mu = -0,135$ ) ist etwa ebenso groß wie der Masseneffekt für die Ag-Ionen in festem  $\alpha\text{-AgJ}$  ( $\mu = -0,11$ )<sup>3</sup>. Es besteht also zwischen dem flüssigen und festen Zustand bezüglich des Masseneffekts bei der Ionenwanderung kein großer Unterschied.

Die im LiCl zu 2 Molprozent enthaltenen K-Ionen zeigen einen etwa doppelt so großen Masseneffekt als die Li-Ionen. Dies kann vielleicht so gedeutet werden: Führt ein Li-Ion einen spontanen Sprung in der Feldrichtung aus, so werden benachbarte Li-Ionen unabhängig von ihrer Masse zum Nachspringen veranlaßt. Dies führt zu einer Angleichung der Wanderungsgeschwindigkeiten

für die Li-Isotope. Springt aber ein K-Ion spontan, so sind wegen der geringen Konzentration der K-Ionen keine benachbarten K-Ionen vorhanden. Deshalb fällt hier die Angleichung weg. Trifft diese Überlegung zu, so müßte reines KCl etwa den gleichen Masseneffekt haben wie reines LiCl.

Die Vervielfachung  $f = \ln Q / \ln q$  der Entmischbarkeit  $\ln q$  infolge der Stauung an der Grenzfläche war beim Li größer als beim K. Es werde z.B. der Trennfaktor in der am meisten angereicherten Probe eingesetzt, also gemäß Tab. 3 für Li:  $Q_{7,6} = 3,61$  und für K:  $Q_{41,39} = 1,24$ . Dann ergibt sich mit  $q_{6,7} = 1,0208$  bzw.  $q_{39,41} = 1,016$  für Li:  $f = 61,5$  und für K:  $f = 13,4$ . Der Grund für die schlechte Vervielfachung beim K ist folgender: Wegen der geringen K-Konzentration im Ausgangsgemisch und der langsamen Wanderung von K steigt die K-Menge während der Elektrolyse im Stauraum dauernd an. Es wird also dem Stauraum zusätzlich dauernd nicht angereichertes ( $^{39}\text{K}$ ,  $^{41}\text{K}$ )-Gemisch zugeführt, was der Vervielfachung abträglich ist. Das Kalium sedimentiert in den Stauraum hinein, was bei dem häufigen Lithium wegen der Dichtekonstanz nicht möglich ist. Daraus erhellt nochmals deren schon eingangs betonte Wichtigkeit für das gesamte Trennverfahren.

Der Trennversuch und die Auswertung der Analysenergebnisse wurde von A. Klemm, die massenspektrometrische Analyse von H. Hintenberger und die chemische Arbeit von Ph. Hoernes durchgeführt. Hrn. Prof. J. Mattauch danken wir für die Förderung der Arbeit und den Assistentinnen H. und U. Scheld für ihre gewissenhafte Mitarbeit.