

indicating an enrichment of U<sup>234</sup> and U<sup>235</sup> in both ends of the wire or at least in the more pronounced maximum near the positive terminal. The separation factor for the isotopes U<sup>234</sup> and U<sup>238</sup>, given in Fig. 4, is calculated with the approximation that the whole increase of spec. activity is assigned to U<sup>234</sup>. In another experiment (wire length 10 cm), carried out in the same way, the analysis showed the same characteristic increase of the specific activity at both ends of the wire. It is also possible to calculate the enrichment of U<sup>235</sup> from the spec.  $\alpha$ -activities if a linear dependence of the enrichment with the isotope mass difference is assumed. It seems better however not to say anything about the U<sup>235</sup> content until an analysis can be done with a more direct method as fission counting or mass-spectrometry.

If the found effect is real, the enrichment near the positive terminal is the expected effect according to the mercury experiments; the enrichment at the negative end can be explained as due to uranium migration in the vapor phase from the positive end, where a decrease in weight and spec. activity is noticed in the first sample.

### Acknowledgement

The experiments were done at the Department of Technical Electrochemistry at the Royal Institute of Technology, Stockholm, and we thank the director of this department, Professor G ö s t a A n g e l, for his kindness to place laboratory facilities at our disposal.

## Der Isotopieeffekt bei der elektrolytischen Wanderung von Li-Ionen in geschmolzenem Lithiumnitrat

Von ARNOLD LUNDÉN, ERNST ULRICH MONSE und NILS G. SJÖBERG

Aus dem Institut für Physik, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg,  
und dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz  
(Z. Naturforschg. 11 a, 75—79 [1956]; eingegangen am 15. November 1955)

Durch Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumnitrat wurde an der Anode <sup>7</sup>Li im Verhältnis zu <sup>6</sup>Li angereichert. Die relative Differenz der elektrolytischen Wanderungsgeschwindigkeiten dieser beiden Isotope ergab sich zu 0,77%. Der Masseneffekt beträgt also

$$\mu = -(0,050 \pm 0,013) \text{ (95% Wahrscheinlichkeit).}$$

Der Masseneffekt ist größer als derjenige, welcher bei der Wanderung der K-Ionen in geschmolzenem Kaliumnitrat gefunden wurde<sup>1</sup>. Der Grund dafür wird diskutiert.

Hoover und Holloway<sup>2</sup> haben gezeigt, daß man die Li-Isotope durch elektrolytische Überführung in geschmolzenem Lithiumnitrat anreichern kann. Sie haben jedoch keine Bestimmung des Masseneffektes durchgeführt. Wir haben deshalb ihren Versuch mit einigen für die  $\mu$ -Bestimmung geeigneten Modifikationen wiederholt.

Bei unseren Versuchen wurde das schwere Li-Isotop im geschmolzenen Lithiumnitrat (Schmelzpunkt 255°, Leitfähigkeit  $\kappa = 1,1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  bei 300°C<sup>3</sup>) an der Anode angereichert. Die Versuchs-

anordnung war derjenigen des Kaliumnitrat-Versuches<sup>1</sup> sehr ähnlich (vgl. Abb. 1). Das Elektrolysergefäß bestand aus Supremaxglas, das von geschmolzenem Lithiumnitrat wenig angegriffen wird, da es einen kleinen Na-Gehalt besitzt<sup>4</sup>. Als Diaphragma im Trennrohr diente Quarzpulver. Die Anode bestand aus einem in ein Glasrohr eingeschmolzenen Platindraht<sup>5</sup> (Graphit<sup>6</sup>, Aluminium, rostfreier Stahl, Tantal, Wolfram und Palladium, welche ebenfalls als Anodenmaterial in Betracht zu ziehen waren, erwiesen sich als ungeeignet). Als Kathode

<sup>1</sup> A. Lundén, C. Reuterswärd u. N. Sjöberg, Z. Naturforschg. 10a, 279 [1955].

<sup>2</sup> J. I. Hoover u. C. E. Holloway, NRL 3897 (1951).

<sup>3</sup> Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen (5. Aufl.) H. W. II, 1063.

<sup>4</sup> G. Schulze, Z. Elektrochem. 17, 509 [1911]; Ann. Phys., Lpz. (4) 37, 435 [1912]. — B. Siede, Glas u. App. 18, 163 [1937]; Chem. Abstr. 32, 2699 [1938].

<sup>5</sup> A. Bogorodski, J. russ. phys.-chem. Ges. 37, 703 [1905]; Zentralblatt 1905: 2,954.

<sup>6</sup> I. Z. Moltke Hansen, Handbuch der technischen Elektrochemie (hrsg. von V. Engelhardt) III, 90.

und gleichzeitig als Gaszuführung diente ein Rohr aus rostfreiem Stahl<sup>7</sup> mit einer glockenförmigen Erweiterung (unterer Rohrdurchmesser 22,5 mm).

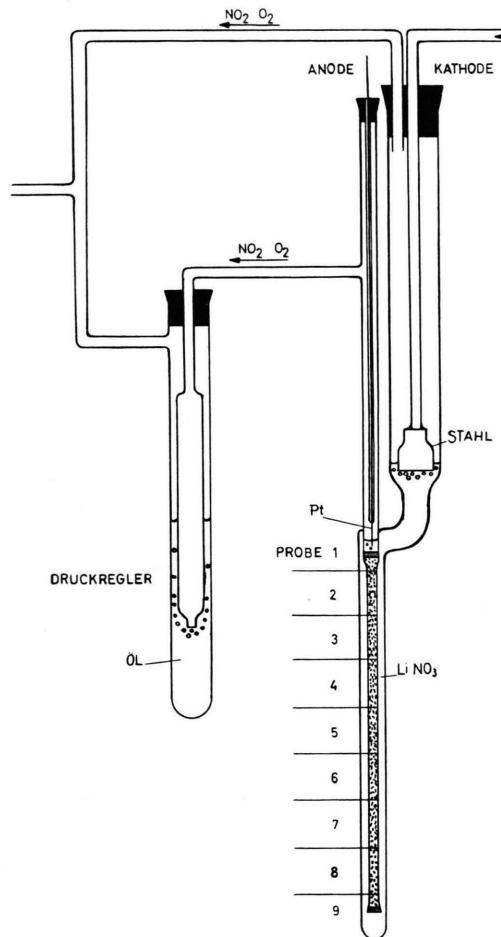
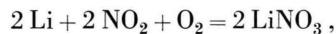


Abb. 1. Die Apparatur der Versuche C und D (schematisch). Rechts das Elektrolysiergefäß. Links ein Druckregler zur Kompensation des zwischen Anoden- und Kathodenschenkel entstehenden Druckunterschiedes (siehe Text).

Das Rohr war an seinem unteren Ende durch ein feinmaschiges Netz abgeschlossen<sup>2</sup>. Die Reaktion, welche das kathodenseitig abgeschiedene Lithium wieder in Lithiumnitrat umwandelt, nämlich



verläuft bei 280°C quantitativ nur bei Stromdichten bis zu 0,1 A/cm<sup>2</sup>, wie Hoover und Hollaway fanden und durch Vorversuche unsererseits erneut bestätigt wurde. Die großflächige Kathode gestattete im Verein mit diesen Erfahrungen eine

Betriebsstromstärke von etwa 300 mA. Bei den Vorversuchen A und B wurde ein einfaches Stahlrohr als Kathode verwendet. Höhere Stromdichten verursachten am Ende des Stahlrohrs eine Bildung von Dendriten, welche unter starkem Leuchten verbrannten, sobald die Kathode aus der Schmelze herausgehoben wurde. Eine einwandfreie Erklärung für diese Dendritenbildung können wir nicht geben (metallisches Lithium beispielsweise kommt als Möglichkeit nicht in Betracht, da sein Schmelzpunkt bereits bei 186°C liegt).

Die wichtigsten Daten der Versuche sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die bei den Vorversuchen A und B verwendete einfache Stahlrohrkathode (Durchmesser 6 mm) gestattete infolge der Grenzstromdichte von 0,1 A/cm<sup>2</sup> keine hohe Stromstärke. Es

Versuch	A	B	C	D
Kathode :		Vorversuche Ohne Netz		Mit Netz
Dauer (Stunden)	99,5	118	48	74
Elektrolysestrom, Mittelwert (mA)	100	75	173	243
Transportierte Ladung (Ah)	9,93	8,88	8,30	18,18
Stromdichte im Trennrohr (A/cm <sup>2</sup> )	0,78	1	2,5	4,5
Stromdichte an d. Kathode (A/cm <sup>2</sup> )	0,09	0,07	0,04	0,05
Elektrolysespannung, Mittelwert (V)	42	48	76	150
Temperatur (°C)	300	300	300	270
Trennrohr, Innendurchmesser (mm)	6,0	4,7	4,5	4,15
Trennrohr, Länge (cm)	22	22	26	22
Füllpulver, Siebfraktion (DIN)	24–30	24–30	50–60	24–30
Freies Trennrohrvolumen (%)	46	42	44	—
Salzmenge im Kathodenraum (g)	83	67	185	95
Salzmenge im Anodenraum und Trennrohr (g)	5	3	3,6	2,9

Tab. 1. Die wichtigsten Versuchsdaten.

konnte deshalb kein großer Gradient für die Anreicherung im Trennrohr erzielt werden<sup>8, 9</sup>, was bei vorgegebener Meßgenauigkeit zu einem entsprechend hohen relativen Fehler bei der Bestimmung des Masseneffektes führte.

Die schlecht übereinstimmenden Ergebnisse der Versuche A und B veranlaßten uns zu zwei weiteren Versuchen C und D, wo wir infolge der hier verwendeten Netzkathode mit höheren Stromstärken arbeiten konnten.

Die höhere Stromdichte im Trennrohr (bis zu 4 A/cm<sup>2</sup>) war jedoch Ursache zweier Komplikationen: Einmal bildeten sich mitunter Gasblasen im Trennrohr, und zum anderen trat eine Verschiebung der Flüssigkeit im Trennrohr nach der Kathode ein, so daß mehrfach der Kontakt zwischen Anode

<sup>7</sup> Fagersta RRNI—35.

<sup>8</sup> A. Klemm, Z. Naturforsch. **1**, 252 [1946].

<sup>9</sup> A. Klemm, J. Chim. Phys. **49**, C 18 [1952].

und Schmelze unterbrochen war. (Zum Ausgleich dieses Effektes mußte der Druck auf den Kathoden-schenkel erhöht werden.) Die Gasentwicklung im Trennrohr entstand, obwohl das verwendete Salz unter Vakuum geschmolzen worden war, um es von eingeschlossenen Gasen und Dämpfen möglichst zu befreien. Vermutlich verursachten geringe Gasreste eine Verkleinerung des stromführenden Querschnitts, so daß hier mit einer lokalen Erhöhung des Widerstandes ein Temperaturanstieg verbunden war, der zur Verdampfung von in der Schmelze gelöstem Gas oder gar zu einer Zersetzung des Lithiumnitrates<sup>10</sup> beitrug.

Die Verschiebung der Flüssigkeit, welche beim Übergang von feinerem Diaphragmapulver (DIN 50–60) bei Versuch C zu größerem Diaphragmapulver (DIN 24–30) bei Versuch D merklich nachließ, ist wahrscheinlich auf Elektroosmose, Selbstüberführung der Li-Ionen im Lithiumnitrat oder beides zurückzuführen. Selbstüberführung der Lithium-Ionen heißt hier: Bewegung eines Teils der Li-Ionen relativ zu LiNO<sub>3</sub>-Kristalliten in der Schmelze, die durch das Diaphragma festgehalten werden<sup>11</sup>.

Zur Abschätzung dieses Effektes sei folgende Betrachtung eingeschaltet: Die Zunahme des Flüssigkeitsvolumens pro Zeiteinheit im Kathodenraum ist:

$$W = N \pi R^2 \left( -\frac{R^2}{8 \eta} \frac{\Delta p}{l} + \alpha E + \beta E \right), \quad (1)$$

wenn man sich das Diaphragma als ein Bündel von  $N$  Kapillaren veranschaulicht.

Der erste Summand trägt der Poiseuille-Strömung Rechnung. Es sind  $R$  der Radius und  $l$  die Länge der betrachteten Kapillaren,  $\eta$  die Zähigkeit der Flüssigkeit und  $\Delta p$  der an den Enden der Kapillaren herrschende Druckunterschied.

Der zweite Term berücksichtigt die Elektroosmose.  $E$  ist dabei die elektrische Feldstärke in der Flüssigkeit. Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$ , welcher im Falle wässriger Elektrolyte die Größenordnung  $10^{-4}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> Volt<sup>-1</sup> besitzt<sup>12,13</sup>, ist für geschmolzene Salze unbekannt. Möglicherweise läßt er sich durch Messung der Strömungspotentialdifferenz  $V_s$  bestimmen. Wenn  $P$  die zur Bildung der Strömungspotentiale nötige Druckdifferenz an den Enden der Kapillaren und  $\varkappa$  die Leitfähigkeit der Flüssigkeit ist, gilt<sup>14</sup>

$$\alpha = V_s \varkappa / P. \quad (2)$$

<sup>10</sup> M. Centnerszwer u. M. Blumenthal, Bull. intern. acad. polon. sci., Classe sci. math. nat. 1936 A, No. 8 bis 9, 470. — M. Centnerszwer, J. Chim. Phys. **27**, 9 [1930].

<sup>11</sup> F. R. Duke u. R. Laity, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4046 [1954].

<sup>12</sup> H. L. White u. P. Monaghan, J. Phys. Chem. **39**, 925 [1935].

Sofern man annimmt, daß die Geschwindigkeit der Salzschmelzen infolge Elektroosmose vergleichbar ist mit der Relativgeschwindigkeit der Kationen gegen die Anionen, wären  $\alpha$ -Werte der Größenordnung  $10^{-3}$  cm<sup>2</sup> sec<sup>-1</sup> Volt<sup>-1</sup> zu erwarten, und mit  $P = 10$  Atm. Strömungspotentiale  $V_s$  von der Größenordnung mV, die wahrscheinlich meßbar wären.

Der letzte Summand des Ausdrückes (1) beruht auf der Selbstüberführung. Die Selbstüberführungszahl ist definiert durch<sup>15</sup>

$$U^\pm = \frac{c_b^\pm v_b^\pm}{c w}; \quad U^+ + U^- = 1, \quad (3)$$

wobei  $c_b^\pm$  = Molzahl/cm<sup>3</sup> der beweglichen Kationen (Anionen),  $v_b^\pm$  = Geschwindigkeit der beweglichen Kationen (Anionen) relativ zu den unbeweglichen Ionen,  $c$  = Molzahl pro cm<sup>3</sup> aller Kationen (Anionen),  $w$  = mittlere Geschwindigkeit der beweglichen und unbeweglichen Kationen relativ zu den Anionen (bzw. umgekehrt). Die sekundliche Volumenzunahme im Kathodenraum durch Selbstüberführung ist

$$N \pi R^2 U^+ w = N \pi R^2 \beta E \quad (4)$$

$$\text{mit } \beta = U^+ \varkappa / c F z$$

( $\varkappa$  = Leitfähigkeit der Schmelze,  $F$  = Faraday-Konstante = 96 494 C/Mol,  $z$  = Wertigkeit der Ionen).

Im stationären Endzustand ist

$$W = 0,$$

$$\text{d. h. } \Delta p = \frac{8 \eta l E}{R^2} (\alpha + \beta) = \frac{8 \eta l I}{\pi N R^4} \left( \frac{\alpha}{\varkappa} + \frac{U^+}{c F z} \right), \quad (5)$$

wobei  $I$  die Stromstärke bedeutet. Die Druckdifferenz  $\Delta p$  setzt sich erwartungsgemäß aus einem Elektroosmose- und einem Selbstüberführungsanteil zusammen. Durch Strömungsversuche mit Wasser läßt sich nach Gl. (1) für  $E=0$  die Konstante  $C=N R^4$  als Apparate-Konstante bestimmen. Es ergab sich für ein mit Diaphragmapulver der Siebfraktion DIN 50 bis DIN 60 gefülltes Trennrohr  $C=2 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>4</sup>. Für die Siebfraktion DIN 24 bis DIN 30 betrug die Apparate-Konstante  $C=8 \cdot 10^{-8}$  cm<sup>4</sup>. Sieht man von der Elektroosmose ab und setzt näherungsweise für die leicht beweglichen<sup>16</sup> Li-Ionen  $U^+=1$ , so waren nach Gl. (5) unter Berücksichtigung der Zähigkeit des Lithiumnitrates (0,05 Poise bei 300°C<sup>17</sup>) nach Erreichen des stationären Zustandes folgende Höhendifferenzen  $h$  zwischen den Menisken im Anoden- und Kathodenraum zu erwarten: bei Versuch C:  $h=5$  cm; bei Versuch D:  $h=2$  cm. Demgegenüber wurde bei Versuch C ein Anstieg der Höhendifferenz von anfänglich 3,5 cm bis zu 18 cm am Ende des Versuches beobachtet. Bei Versuch D zeigte sich hingegen, abgesehen von gelegentlichen Schwankungen, keine merkbare Höhendifferenz. Möglicherweise sind die Abweichungen von den erwarteten Werten auf eine Änderung der Apparate-Konstante  $C$  zurückzuführen; diese Ände-

<sup>13</sup> R. Du Bois u. A. H. Roberts, J. Phys. Chem. **40**, 543 [1936].

<sup>14</sup> H. Freundlich, Kapillarchemie, Bd. 1, 4. Aufl. Leipzig 1930 (s. 338 ff.).

<sup>15</sup> A. Klemm, Z. Naturforschg. **9a**, 1031 [1954].

<sup>16</sup> A. Klemm, H. Hinterberger u. Ph. Hoerner, Z. Naturforschg. **2a**, 245 [1947].

<sup>17</sup> R. S. Dantuma, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 1 [1928].

rung kann z. B. eine Folge der erwähnten Gasabscheidungen im Diaphragma sein.

Probe Nr.	Länge mm	$\text{LiNO}_3$ mg	${}^6\text{Li}$ %
A: 1	—	374,3	5,9 ± 0,3
2	20,6	284,9	6,2 ± 0,3
3	21,9	301,0	6,6 ± 0,3
4	27,4	472,5	6,9 ± 0,4
5	37,0	887,1	(6,95 ± 0,4)
6	41,1	1043	7,0 ± 0,4
7	62,7	1650	7,1 ± 0,4

Tab. 2. Meßergebnisse des Versuches A. Die Häufigkeit der Probe A: 5 ist durch Interpolation erhalten.

Probe Nr.	Länge mm	$\text{LiNO}_3$ mg	${}^6\text{Li}$ %
B: 1	—	427,8	6,4 ± 0,3
2	17,5	198,8	6,9 ± 0,4
3	18,5	167,7	7,0 ± 0,4
4	25,6	218,9	7,4 ± 0,4
5	32,3	284,6	7,4 ± 0,4
6	35,4	385,7	7,4 ± 0,4
7	40,2	494,8	7,4 ± 0,4
8	38,0	708,7	7,4 ± 0,4

Tab. 3. Meßergebnisse des Versuches B.

Nach der Elektrolyse wurden die erkalteten Gefäße zerteilt und der Anodenraum sowie das Trennrohr in Proben eingeteilt (vgl. Abb. 1). Lithiumnitrat, welches während des Versuches aus dem Anodenraum verdampfte und sich am oberen Teil des Anodenrohres niederschlug, wurde mit Probe 0 bezeichnet.

Jede Lithiumnitrat-Probe wurde gewogen, in Wasser gelöst, mehrfach mit konz. Salzsäure abgeraucht und das erhaltene Lithiumchlorid mittels Amylalkohol von möglicherweise vorhandenen Alkalien getrennt<sup>18</sup>. Die Amylalkohollösung von Lithiumchlorid wurde in einer Platinsschale eingedampft, schwach geäugt und gewogen. Die stöchiometrische Umrechnung auf Lithiumnitrat ergab Werte, die im allgemeinen etwa 1% niedriger als die ursprünglichen Gewichte der Proben lagen. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß keine Bildung von Lithiumnitrit oder thermische Zersetzung des Lithiumnitrats an der Kathode<sup>10</sup> stattgefunden haben kann.

Die Lösung von Salz aus dem Kathodenraum zeigte übrigens einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von 5–6, was darauf hindeutet, daß auch keine nennenswerten Mengen Lithiumoxyd an der Kathode entstanden sein können. Weiterhin fand sich im Kathodenraum kein

Eisenion. Der rostfreie Stahl war also durch die Schmelze nicht angegriffen worden.

Die Isotopenanalyse wurde auf radiometrischem Wege durchgeführt unter Ausnutzung der verschiedenen Wirkungsquerschnitte von  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^7\text{Li}$  für thermische Neutronen. Die Zahl der bei der Reaktion  ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$  ausgesandten  $\alpha$ - und  ${}^3\text{H}$ -Teilchen kann dabei als Maß für die Abreicherung von  ${}^6\text{Li}$  im Verhältnis zum natürlichen Isotopengehalt dienen. Die Versuche A und B wurden nach einem von Herr<sup>19</sup> beschriebenen Verfahren ausgewertet. Die beim Neutronenbeschuß des Li-Präparates entstehenden  $\alpha$ - und  ${}^3\text{H}$ -Teilchen wurden als Kernspuren auf Kernphotoplatten sichtbar gemacht und gezählt.

Die Isotopenanreicherung der Hauptversuche C und D wurde ebenfalls mittels der  $(n, \alpha)$ -Reaktion gemessen. Die Zählung der  $\alpha$ - und  ${}^3\text{H}$ -Teilchen erfolgte jedoch mit einem Szintillationszähler<sup>20</sup>. Die Proben wurden mittels Ammoniumfluorid als Lithiumfluorid gefällt. Von dem Niederschlag wurde durch Abnutschen auf einem Membranfilter eine Schicht hergestellt, die eine Fläche von  $3 \text{ cm}^2$  und eine Belegung von  $10 \text{ mg/cm}^2$  hatte. Nach dem Trocknen wurde das Präparat mit langsamem Neutronen einer 100 mC-Ra-Be-Quelle bestrahlt. Die entstehenden  $\alpha$ - und  ${}^3\text{H}$ -Teilchen lösten auf einem ZnS-Schirm Szintillationen aus, die durch einen Photomultiplier (RCA 5819) in Zählstöße umgewandelt wurden. Für Li natürlicher Isotopenzusammensetzung (7,4%  ${}^6\text{Li}$ ) war die gesamte Aktivität  $N = 200 - 300 \text{ Imp./min}$ , wovon etwa 2% auf den Nulleffekt entfielen. Etwa 14 000 Impulse wurden bei jeder Probe gezählt. Das Ergebnis ist in den Tabellen 4–5 zusammengestellt. Der relative Fehler ist mit  $\pm 2\sqrt{N}/N$  angegeben, d. h. der richtige Wert liegt mit 95% Wahrscheinlichkeit innerhalb der an-

Probe Nr.	Länge mm	$\text{LiNO}_3$ mg	${}^6\text{Li}$ %
C: 0	—	117,2	6,09 ± 0,18
1	—	123,8	6,21 ± 0,19
2	29	166,5	6,21 ± 0,19
3	30	321,6	6,25 ± 0,19
4	36	388,1	6,36 ± 0,19
5	22,5	294,3	7,40 ± 0,30
6	32	406,7	7,41 ± 0,30
7	39	585,8	
8	36,5	540,0	7,41 ± 0,30

Tab. 4. Meßergebnisse des Versuches C.

<sup>19</sup> W. Herr, Z. Naturforschg. **8a**, 305 [1953].

<sup>20</sup> H. Wänke u. E. U. Monse, Z. Naturforschg. **10a**, 667 [1955].

<sup>18</sup> F. P. Treadwell u. W. T. Hall, Analytical Chemistry, Vol. II, S. 283 (9th Ed. New York 1945).

gegebenen Grenzen. Die Probe D/0 zeigt eine  $^6\text{Li}$ -Häufigkeit, die zwischen der natürlichen und der der Probe D/1 liegt, was zu erwarten war, da wäh-

Probe Nr.	Länge mm	$\text{LiNO}_3$ mg	$^6\text{Li}$ %
D: 0	—	162	6,05 ± 0,22
1	—	304,6	5,70 ± 0,21
2	32,5	225,2	5,70 ± 0,21
3	19	186,6	5,69 ± 0,21
4	22	261,4	6,36 ± 0,20
5	31	354,4	6,66 ± 0,27
6	19,5	219,4	6,79 ± 0,27
7	44,5	498,1	7,25 ± 0,29
8	—	684,3	7,68 ± 0,31

Tab. 5. Meßergebnisse des Versuches D.

rend der gesamten Elektrolysezeit etwas Schmelze, deren  $^6\text{Li}$ -Gehalt laufend kleiner wurde, verdampfte und sich weiter oben im Anodenrohr absetzte.

Durch die Verschiebung der Flüssigkeit im Trennrohr während der Elektrolyse wurde die Schmelze in der Nähe der Anode durchmischt, weshalb die Proben 1–3 der beiden Versuche nahezu gleiche Isotopenzusammensetzung besitzen.

Aus den Messungen berechnet sich die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten  $\Delta w/w$  der Li-Isotope in bezug auf die Nitrationen zu<sup>8</sup>

$$\frac{\Delta w}{w} = \left( \frac{^7N}{^7N_0} - \frac{^6N}{^6N_0} \right) \frac{F N_{\text{Li}}}{L}. \quad (6)$$

Dabei bedeuten  $N_{\text{Li}}$  die in Molen gemessene Lithiumnitratmenge in den angereicherten Proben,  $^7N$  und  $^6N$  die entsprechenden Mengen der Isotope  $^7\text{Li}$  und  $^6\text{Li}$ , während  $^7N_0$  und  $^6N_0$  der natürlichen Isotopenzusammensetzung in diesen Proben entspricht.  $L$  ist die transportierte Ladungsmenge und  $F$  die Faradaysche Konstante  $F = 96\,494 \text{ C/Mol}$ . Die erhaltenen Zahlenwerte sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Versuch	A	B	C	D
$\frac{^7N}{^7N_0} - \frac{^6N}{^6N_0}$	0,07801	0,11020	0,16622	0,14392
$N_{\text{Li}}$	0,07270	0,01152	0,01620	0,03208
$\Delta w/w$	0,0153	0,00383	0,00870	0,00680
$-\mu$	$0,10 \pm 0,08$	$0,025 \pm 0,016$	$0,057 \pm 0,013$	$0,044 \pm 0,013$

Tab. 6. Zwischenglieder der Berechnung des Masseneffektes.

$$\text{Für den Masseneffekt } \mu = \frac{\Delta w}{w} / \frac{\Delta m}{m}$$

( $m$  = mittlere Masse der Li-Isotope = 6,5),

ergab sich bei

$$\text{Versuch C: } \mu = -0,057 \pm 0,013,$$

$$\text{Versuch D: } \mu = -0,044 \pm 0,013$$

und als Mittelwert und endgültiges Ergebnis

$$\mu = -0,050 \pm 0,013.$$

Der Masseneffekt für die Wanderung der Li-Isotope in Lithiumnitrat ist also etwa um 40% größer als der Masseneffekt für die Wanderung der K-Isotope in Kaliumnitrat<sup>1</sup>. Von Interesse ist ein Vergleich dieser Ergebnisse mit dem Ausdruck des Masseneffektes  $\mu$ , wie er sich aus den Vorstellungen der Platzwechseltheorie ergibt<sup>21</sup>, nämlich

$$\mu = U \frac{Z_s}{Z} \left\{ -\frac{1}{2} \frac{1}{1+m/M} \right\}, \quad (8)$$

$U$  ist dabei die Selbstüberführungszahl der betreffenden Ionen, also z. B. der Li-Ionen im Lithiumnitrat;  $Z_s$  ist die Zahl der spontanen Sprünge der Ionen im Kristallgitter;  $Z$  ist die Gesamtzahl der Sprünge einschließlich derjenigen Sprünge, die durch Wechselwirkung (etwa Neubesetzung freigewordener Zwischengitterplätze) entstehen.  $m$  ist im Beispiel die Masse der Kationen und  $M$  die effektive Masse des mitschwingenden Anionenanteils. Da  $U$  sowohl als auch  $Z_s/Z$  weder für Lithium- noch für Kaliumnitrat bekannt sind, läßt sich darüber nichts aussagen. Infolge des großen Massenunterschiedes von K und Li ist es hingegen wahrscheinlich, daß der „Schwingungsanteil“  $-\frac{1}{2} (1+m/M)$  im Ausdruck für  $\mu$  maßgebend am Unterschied der Masseneffekte von  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{KNO}_3$  beteiligt ist. Auch bei der großen Reihe von früher untersuchten Halogeniden<sup>21</sup> nimmt der Masseneffekt der Kationen mit zunehmender Masse  $m$  ab. Es ist zu bemerken, daß der Masseneffekt für  $\text{LiNO}_3$  bedeutend kleiner als für  $\text{LiCl}$  ist. Dieser Unterschied der Masseneffekte ist an sich nicht besonders merkwürdig und hängt wahrscheinlich mit dem Unterschied zwischen dem mehratomigen Nitration und dem einatomigen Chlorion zusammen. Wir werden diese Frage in anderem Zusammenhang weiter erörtern.

Die Arbeit in Göteborg ist vom schwedischen Atomkomitee finanziell unterstützt worden. Wir danken Herrn Dr. A. Klemm für wertvolle Anregungen sowie den Herren Professoren N. Ryde und J. Mattauch, an deren Instituten in Göteborg und Mainz die Arbeit durchgeführt worden ist, für ihr freundliches Interesse und Herrn Civiling, B. Stenemur für die Ausführung der chemischen Analyse der Versuche C und D.

<sup>21</sup> A. Klemm, „Isotopentrennung durch Ionenwanderung“, Vortrag, gehalten auf der Tagung des Verbandes Deutscher Phys. Gesellschaften in Wiesbaden 1955, erscheint demnächst.