

Fractionation of Lithium Isotopes by Crystallisation

By A. E. DE VRIES

F.O.M.-Laboratorium voor Massaspectrografie,
Amsterdam, Netherlands

(Z. Naturforsch. **14 a**, 764 [1959]; eingegangen am 12. Juni 1959)

Fractionation of lithium isotopes has been achieved by processes like molecular distillation, electrical methods, chemical exchange, ion exchange and liquid-liquid extraction¹.

While in the case of molecular distillation, electrical methods and chemical exchange the single stage separation is of the order of several percent, in the case of ion-exchange and liquid-liquid extraction separation appears to be very much smaller.

It may be of interest therefore that by ordinary

Compound	Solvent	Number of samples	Temperature range in which the crystallisation occurred, in °C	$\alpha = \frac{(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{solid}}}{(^6\text{Li}/^7\text{Li})_{\text{solution}}}$
LiCl	H ₂ O	2	130 → 95	1.006 ± 0.002
LiCl	H ₂ O	3	80 → 20	1.013 ± 0.002
LiCl	H ₂ O	2	0 → -70	1.018 ± 0.002
LiBr	H ₂ O	2	130 → 100	1.007 ± 0.002
LiBr	H ₂ O	2	30 → 0	1.015 ± 0.002
LiNO ₃	H ₂ O	1	22 → 18	1.012 ± 0.002
Li ₂ SO ₄	H ₂ O	3	0 → 95	0.999 ± 0.002
LiCl	ethanol	1	70 → 20	1.015 ± 0.002
LiNO ₃	pyridine	1	110 → 20	0.997 ± 0.002

Table 1.

¹ Liquid-liquid extraction has been studied by S. DRURY, A.E.C. report Y 785 (1951, declassified 1957). For electro-migration see A. KLEMM, Int. Symp. on Isotope Separation, edit. by J. KISTEMAKER, J. BIGEISEN and A. O. C. NIER, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1958. The other methods have been studied again and a list of references of the earlier papers is given in L. PERRET, L.

crystallisation from solutions of lithium compounds in water and a few organic solvents the following separation factors α have been observed by us.

These very accurate measurements were made possible by means of a mass spectrometric technique described by SCHUTTEN².

The right column gives the separation factor α for an infinitesimal quantity of solid material crystallised from the bulk solution. It has been calculated with the formula for normal freezing³

$$\frac{c_s}{c_0} = \frac{1 - (1 - y)^\alpha}{y} \quad (1)$$

in which c_s and c_0 are the concentrations of ⁶Li divided by the concentrations of ⁷Li in the solid and the original solution respectively and y is the solid fraction crystallised from the solution.

The crystallisations from the stirred* solutions took several hours. The Li salt concentrations were calculated from measurements of the volume and weight of the solutions. These determinations were done with an accuracy better than a few percent. The total error in α is almost entirely due to the mass spectrometric measurement.

My thanks are due to Mrs. I. BALSTER who did most of the actual fractionations and to Mr. J. A. M. SPITTELER for the mass spectrometric measurements.

This work is part of the research program of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (Foundation for Fundamental Research) and has been made possible by financial support from the Z. W. O. (Netherlands Organisation for Pure Scientific Research).

ROZAND and E. SAITO, 2nd U.N. Int. Conf. on the peaceful uses of atomic energy 1958 paper A/conf. 15/P/1267.

² J. SCHUTTEN, Z. Naturforsch. **14 a**, 764 [1959].

³ R. H. McFEE, J. Chem. Phys. **15**, 856 [1947].

* Some experiments with LiCl in which the crystallisation took place overnight without stirring gave the same result as the ones given here.

A Three Filament Assembly for a Solid Source Mass Spectrometer with Alternately Heated Side Filaments

By J. SCHUTTEN

F.O.M.-Laboratorium voor Massaspectrografie,
Amsterdam, Netherlands

(Z. Naturforsch. **14 a**, 764–765 [1959]; eingegangen am 12. Juni 1959)

For the measurement of isotopic separation factors in crystallization experiments a method has been developed to determine the ⁶Li/⁷Li ratio with an accuracy of about 2‰. In contrast to the conventional method^{1,2},

where both side filaments are heated simultaneously, either by sending a current through them, or by the radiation from the centre filament, we apply the following method, to be used in those cases only, where sample and standard have nearly the same isotope ratio. At a side filament current zero the centre filament is heated to a temperature, where no measurable evaporation from the side filaments can be observed.

When one side filament is heated the material on it evaporates at a much higher rate than the material on the other side filament, as this one is heated by radiation only. Of course contamination occurs; in the first place, by evaporation from the "cold" filament,

¹ M. INGRAM and W. A. CHUPKA, Surface Ionization Source Using Multiple Filaments, Rev. Sci. Instr. **24**, 518 [1953].

² G. H. PALMER, Isotopic Abundance Measurement by Mass Spectrometry, Proceedings of the Conference held in the Cockcroft Hall, Harwell, 13–16 sept. 1955.



some material is mixed up with the sample to be analysed, in the second place by material from the heated side filament, being condensed on the other one.

The degree of contamination has been investigated by dipping one of the side filaments into a solution of LiNO_3 with 5.37% $^6\text{Li}/^7\text{Li}$, the other one into 7.50%. The separation factor measured was 1.416 instead of 1.429. From this follows the contamination factor to be about 1%.

For separation factors between 0.90 and 1.10 the error due to contamination is much smaller than the error caused by the mass spectrometer method itself.

The influence of variations in concentration of sample has been investigated, by dipping the two side filaments into a solution of normal concentration and into a solution 10 times diluted, and the influence of variations in quantity by applying to the filaments a quantity of 1 μg and 5 μg respectively. In both experiments no measurable effect was found.

The method described has two advantages: in the first place the accuracy is increased, as both sample and standard are ionized by the same filament, so that the geometry of the source and filament carrier is unimportant, provided the voltages on the electrodes are unchanged. In the second place the time required for one complete analysis is reduced, as in each two analyses one evacuating process is eliminated.

My thanks are due to Mr. J. A. M. SPITTELER for carrying out the mass spectrometric measurements.

This work is part of the research programme of the Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (Foundation for Fundamental Research) and has been made possible by financial support from the Z. W. O. (Netherlands Organisation for Pure Scientific Research).

Das Auftreten vielatomiger Kohlenstoffmoleküle im Hochfrequenzfunken zwischen Graphit-elektroden

Von E. DÖRNBURG und H. HINTENBERGER

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. **14** a, 765—767 [1959]; eingegangen am 15. Juli 1959)

Schon vor längerer Zeit haben MATTAUCH und EWALD festgestellt, daß bei Verwendung eines Hochfrequenzfunken zwischen Graphitelektroden zur Ionenerzeugung in einem Massenspektrographen die Linien komplexer Kohlenstoffmolekül-Ionen auftreten¹. Es sind Linien von komplexen Ionen bis zu C_{15}^+ beobachtet worden. Mehr als 10 Jahre später haben sowohl INGRAM und CHUPKA² als auch HONIG³ Kohlenstoff im Vakuum erhitzt und die entstehenden Dämpfe massenspektrometrisch analysiert. Es konnten dabei Ionen von Komplexen aus 2, 3, 4 und auch 5 Kohlenstoff-Atomen, und mit negativen Ladungen sogar bis zu 8 Kohlenstoff-Atomen, nachgewiesen werden. Auf der Suche nach einem geeigneten Elektrodenmaterial zur Ionenerzeugung bei der Durchführung von massenspektrographischen Festkörperanalysen haben wir in letzter Zeit Graphit-Elektroden für den Hochfrequenzfunken verwendet und sind dabei erneut auf die schon früher beobachteten komplexen Kohlenstoff-Ionen gestoßen^{**}. Wir haben daraufhin diese Erscheinung zum Gegenstand einer eigenen Untersuchung gemacht.

A. Der Apparat

Zu diesem Zweck wurde ein doppelfokussierender Apparat vom MATTAUCH-HERZOGschen Typ benutzt, in dem die Ionen durch einen Hochfrequenzfunken zwischen zwei Elektroden aus Reaktorgraphit erzeugt wurden. Das Gerät war so eingerichtet, daß der Ionennachweis sowohl photographisch als auch elektrometrisch erfolgen konnte. Zum elektrometrischen Nachweis wurde die Photoplatte (s. Abb. 1 *) durch ein Spaltsystem ersetzt, das drei verschiedenen Ionenbündeln den Durchtritt zu drei getrennten Auffängern gestattete. Um bei photographischen Aufnahmen einen Anhaltspunkt für die registrierten Ladungsmengen zu haben, wurde ein Teil des Strahls vor dem Eintritt in das Magnetfeld aufgefangen und die hier während der Exposition auffallende Ladungsmenge gemessen.

B. Das Massenspektrum

Abb. 2 zeigt das photographisch aufgenommene Massenspektrum des im Hochfrequenzfunken verdampften und ionisierten Graphits. Durch diese Aufnahmen, bei denen die Expositionszeit von 43 sec bis zu 25 min stufenweise gesteigert wurde, wird ein Massenbereich von der Massenzahl 36 bis zur Massenzahl 360 überstrichen. Neben einer Reihe von Kohlenwasserstoff-Linien aus dem Restgas sind mit überwiegender Intensität die Linien von den Kohlenstoffmolekül-Ionen C_3^+ , C_4^+ , C_5^+ usw. bis zu C_{28}^+ zu erkennen.

* Diese Arbeit enthält Teilergebnisse der Dissertation von E. DÖRNBURG (Johannes Gutenberg-Universität Mainz 1959).

¹ O. HAHN, F. STRASSMANN, J. MATTAUCH u. H. EWALD, Naturwiss. **30**, 541 [1942]; J. MATTAUCH, H. EWALD, O. HAHN u. F. STRASSMANN, Z. Phys. **120**, 598 [1943].

² W. A. CHUPKA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **21**, 371 [1953]; **21**, 1313 [1953]; **22**, 1472 [1954]; J. Phys. Chem. **59**, 100 [1955].

³ R. E. HONIG, Phys. Rev. **91**, 465 [1953]; J. Chem. Phys. **22**, 126 [1954].

** Mittlerweile wurden auch von anderen Autoren^{4, 5} komplexe Kohlenstoff-Ionen im Massenspektrum bei Verwendung von Graphitelektroden im Hochfrequenzfunken beobachtet. SASAKI⁵ hat neuerdings solche Ionen bis zu $n=11$ auf seinen Massenspektren nachweisen können.

⁴ R. D. CRAIG, G. A. ERROG u. J. D. WALDRON, Joint Conference on Mass Spectrometry, London, Sept. 1958 (Pergamon Press, in Druck — Editor J. D. WALDRON).

⁵ N. SASAKI, Mass Spectroscopy (Japan) Nr. 12, März 1959, S. 69.

* Abb. 1 bis 5 auf Tafel S. 766 a.