

geht, anzunähern versucht, so erhält man, allerdings mit großen Fehlern

$$\beta_j/\beta_k = (k/j)^a \quad (1 \leq a \leq 1,5).$$

Setzt man  $a = 1,25 \pm 0,25$ , so kann man damit aus dem vorher für  $C_{12}^+$ -Ionen ermittelten Ergebnis über die Mindestzahl  ${}^0\nu_{12}$  von Ionen pro  $\text{mm}^2$ , die zu einer gerade noch erkennbaren Schwärzung der Q 2-Platten führen, die Mindestdichten  ${}^0\nu_n$  pro  $\text{mm}^2$  der  $C_n^+$ -Ionen abschätzen. Wir setzen demnach versuchs-

$${}^0\nu_n = {}^0\nu_{12} \cdot (n/12)^{1,25}.$$

Tab. 1 gibt die aus dieser Beziehung folgenden Nachweisgrenzen der Ilford Q 2-Platten für  $C_n^+$ -Ionen einer Energie von 14 keV als Funktion der Atomzahl  $n$  wieder. Zum Vergleich dazu sind in Tab. 2 Angaben anderer Autoren über die Nachweisgrenzen von Photoplatten für Ionen im Energiebereich zwischen 5 und 20 keV zusammengestellt.

# Isotopenanreicherung bei Mg, Ca, Sr und Ba durch Ionenwanderung in geschmolzenen Halogeniden

Von A. NEUBERT \*, \*\* und A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 16 a, 685—692 [1961]; eingegangen am 5. April 1961)

Für die Beweglichkeiten  $b_{+}$  isotoner Kationen der Massen  $m_{+}$  wurden in fünf Salzen die Masseneffekte  $\mu_{+} = \Delta b_{+} m_{+} / b_{+} - \Delta m_{+}$  bestimmt:

MgCl <sub>2</sub>	(790 °C):	$\mu_{+} = -0,102 \pm 0,01$ ,
CaCl <sub>2</sub>	(850 °C):	$\mu_{+} = -0,051 \pm 0,003$ ,
CaBr <sub>2</sub>	(850 °C):	$\mu_{+} = -0,063 \pm 0,003$ ,
SrCl <sub>2</sub>	(1000 °C):	$\mu_{+} = -0,036 \pm 0,002$ ,
BaCl <sub>2</sub>	(1080 °C):	$\mu_{+} = -0,019 \pm 0,002$ .

Es zeigt sich, daß unter den 2—1-wertigen Salzen diejenigen einen besonders großen Masseneffekt der Kationenbeweglichkeiten besitzen, welche wie MgCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub> beim Erstarren ein Schichtengitter bilden.

Für die Anreicherung von <sup>46</sup>Ca werden Kostenberechnungen mitgeteilt.

Die Beweglichkeitsunterschiede isotoner Ionen der geschmolzenen Erdalkalihalogenide sind bisher nicht untersucht worden, weil die Schmelzpunkte dieser Salze verhältnismäßig hoch liegen (vgl. Tab. 1).

	Mg	Ca	Sr	Ba
Metall	650	849	770	717
Chlorid	716	782	875	962
Bromid	700	730	643	850
Iodid	650	740	515	740

Tab. 1. Schmelzpunkte (in °C) von Erdalkalien und ihren Halogeniden nach Gmelins Handbuch.

Das gegenwärtige praktische Interesse an billigen Verfahren zur Anreicherung des im natürlichen Ca nur mit 0,003% vertretenen Isotopes <sup>46</sup>Ca, aus dem durch (n,γ)-Prozeß <sup>47</sup>Ca (Halbwertszeit 4,7 d) für medizinische Zwecke (Knochenkrebsdiagnose) hergestellt wird, gab uns den Anlaß, eine diesbezügliche Studie an CaCl<sub>2</sub> und CaBr<sub>2</sub>, in die wir auch

MgCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> einbezogen, nunmehr durchzuführen.

Außer den Meßergebnissen und ihrer Diskussion geben wir am Schluß der Arbeit einen Ausblick auf die mögliche Kombination des elektrolytischen mit dem elektromagnetischen Verfahren zur Anreicherung von <sup>46</sup>Ca.

Für die Messung des Masseneffektes  $\mu$  der Kationenbeweglichkeit  $b$  haben wir das Salz zwischen zwei Kohleelektroden geschaltet, an denen das betreffende Halogengas stets anwesend war, so daß sich an der Kathode kein Metall abscheiden konnte. Aus der Anreicherung der schweren Isotope im klein gehaltenen Anodenraum und dem anschließenden Teil des Diaphragmas wurde der Masseneffekt bestimmt nach der Formel <sup>1</sup>

$$\frac{\Delta b}{b} = \mu \frac{\Delta m}{m} = \left( \frac{N_i}{N_{i0}} - \frac{N_k}{N_{k0}} \right) \frac{NF}{Q}.$$

$Q$  = Strom-Zeitintegral.  $F$  = FARADAYSche Konstante.

\* Dissertation, Mainz 1961.  
<sup>1</sup> A. KLEMM, Z. Naturforschg. 1, 252 [1946].

\*\* Gesellschaft zur Förderung der Kernphysikalischen Forschung; als Gast am Max-Planck-Institut für Chemie.



$N$ ,  $N_{i0}$  und  $N_i$  = Molmengen an Anionen, Kationenisotop vor und Kationenisotop nach der Elektrolyse in dem anodenseitigen Salzabschnitt, der Isotopenverschiebungen aufweist.  $i$  und  $k$  = zwei Kationenisotope der mittleren Masse  $m$  und des Massenunterschiedes  $\Delta m$ .

### Experimentelles

Da Supremaxglas nur bis 720 °C brauchbar ist, kam als Zellenmaterial nur Vicor, Quarz oder Sinterkorund in Frage. Unsere Zellen bestanden aus Quarz, gefüllt mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Splintern der Korngröße 0,1 mm als Diaphragma. Diese Splitter (Dichte ca. 3,9 g/cm<sup>3</sup> bei 1000 °C) sind schwerer selbst als  $\text{BaCl}_2$  (Dichte 3,15 g pro cm<sup>3</sup> bei 1000 °C) und konnten deshalb lose verwendet werden ohne aufzuschwimmen, wobei sie nachweislich ca. 50% des Rohrvolumens ausfüllten.

Als Ofen diente ein mit Cr-Ni-Band bewickeltes Quarzrohr, über das mit 5 mm weiten Luftzwischenräumen zwei Supremaxrohre geschoben waren. So konnten die Zellen bei den Mg- und Ca-Versuchen visuell beobachtet werden. Bei den Sr- und Ba-Versuchen mußte der Ofen zur besseren Wärmeisolation mit Asbest umkleidet werden, so daß die visuelle Beobachtungsmöglichkeit entfiel. Die Ofentemperatur wurde mittels Thermoelement und Fallbügelregler konstant gehalten. Ein Notstromrelais schaltete bei Stromausfall vom Netz auf die Hausbatterie um.

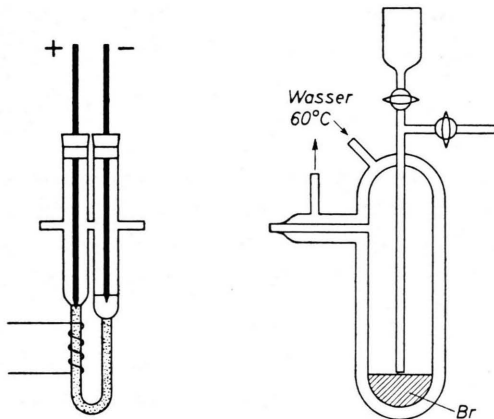


Abb. 1. Elektrolysezelle (links) und Bromreservoir (rechts).

Die Zelle selbst ist in Abb. 1 links dargestellt. Das U-förmige Diaphragmarohr (Durchmesser innen 4 mm, außen ca. 6 mm, Länge ca. 30 cm) stand mit der Schweißstelle eines Pt-PtRh-Thermoelements in Berührung, aus deren Temperatur sich die Temperatur der Schmelze im Diaphragma schätzen ließ. Die Kohlelektroden (Qualität EK 18 der Ringsdorf-Werke) hatten 5 mm Durchmesser und befanden sich in Rohren von 11 mm lichter Weite. Parallel zu den Elektroden lag ein Voltmeter, das bei einem eventuellen Überschreiten einer vorgegebenen Spannung den Stromkreis unterbrach und ein Klingelzeichen auslöste. Der der

Hausbatterie entnommene Elektrolysestrom floß über einen Amperestundenzähler.

Kathoden- und Anodenschenkel waren über den Gasraum miteinander verbunden. Die Apparatur konnte wahlweise evakuiert oder mit Gas beschickt werden. Der einer Stahlflasche entnommene Chlorstrom wurde durch zwei vor und hinter der Zelle liegende, mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllte Waschflaschen kontrolliert. Für die Bromversuche war die einseitig geschlossene Apparatur mit einer  $\text{Br}_2$ -Quelle (Abb. 1 rechts) verbunden, in der flüssiges Brom durch einen an einen Thermostaten angeschlossenen Wasserkreislauf auf 58°–60 °C gehalten wurde, so daß der  $\text{Br}_2$ -Druck etwas über dem Atmosphärendruck lag und keine Luft in die Apparatur eindringen konnte.

Da alle Erdalkalihalogenide hygroskopisch sind (die Neigung zur Wasseraufnahme nimmt vom  $\text{MgCl}_2$  zum  $\text{BaCl}_2$  stark ab), mußten sie entwässert werden.  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaBr}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$  und  $\text{BaCl}_2$  wurden im Trockenschrank bei 200 °C vorentwässert und dann in der Apparatur selbst endgültig getrocknet.  $\text{MgCl}_2$  wurde in  $\text{HCl}$ -Atmosphäre, bei 80 °C beginnend, nach und nach höheren Temperaturen ausgesetzt, wobei die Temperatur jeweils erst nach Aufhören der Wasserdampf-Entwicklung erhöht wurde. Erst oberhalb 500 °C ist das Salz wasserfrei, aber infolge der Reaktion  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} + 2\text{HCl}$  ziemlich oxydhaltig. Deshalb wurde das Salz kurz unterhalb des Schmelzpunktes noch 1–2 Stunden in  $\text{HCl}$ -Atmosphäre belassen, bis die Wasserbildung infolge der Rückreaktion vom Oxyd zum Chlorid beendet war. Anschließend wurde das Salz geschmolzen, ausgegossen und im Exsikkator aufbewahrt. Das so erhaltene Produkt enthielt noch etwa 3% Oxyd.

Zu Beginn eines Versuchs wurde das mehrere Stunden bei 200 °C getrocknete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver in die Zelle eingefüllt. Dann wurden 60–70% der endgültig benötigten Salzmenge in das Kathodenrohr der Elektrolysezelle eingebracht, nach Evakuierung der Apparatur im  $\text{HCl}$ -Strom bis etwa 50 °C unterhalb des Schmelzpunktes erhitzt und so eine Stunde belassen, um alles Oxyd in Chlorid zu überführen. (Die chemische Analyse zeigte, daß nach diesem Vorgang wirklich reines Chlorid vorlag.) Anschließend wurde die Apparatur wieder evakuiert (Enddruck 1 Torr) und bis 100 °C über den Schmelzpunkt erhitzt. Die Schmelze drang nun in das Trennrohr ein. Die Salzmenge soll dabei so bemessen sein, daß gerade noch keine Schmelze in den Anodenraum austritt, um dort möglichst wenig Salz zu haben. Nun wurde der Chlorstrom eingestellt. Beim Einsetzen der Elektroden muß die Anodenkohle etwas in das Diaphragma eingedrückt werden, um einen guten Kontakt zu erzielen; die Kathodenkohle darf nur etwa 1–2 mm in die Schmelze eintauchen, um die Chlorierung zu erleichtern.

Beim  $\text{MgCl}_2$  mußte das Schmelzen des Salzes und die Füllung des Trennrohres bei 200 Torr  $\text{HCl}$  vor sich gehen, da der Dampfdruck von  $\text{MgCl}_2$  bei 800 °C bereits 1 Torr beträgt. Beim  $\text{CaBr}_2$  wurde wegen der Gefahr der Zersetzung nach dem ersten Evakuieren, sobald die Ofentemperatur 600 °C erreicht hatte, durch Einlassen von Brom in den Verdampfer eine Brom-

Atmosphäre von 760 Torr hergestellt. Dieses Abweichen vom hergebrachten Verfahren brachte glücklicherweise keine Komplikationen mit sich.

Der Elektrolysestrom wurde zunächst auf nur 1 A/cm<sup>2</sup> im Diaphragma eingestellt. Dies führte infolge der äußeren Überführung zum Abwandern der Schmelze vor der Anode, was sich schließlich durch einen Anstieg der Zellenspannung äußerte. Es mußte nun durch vorsichtiges Nachfüllen von Salz an der Kathodenseite erreicht werden, daß sich der zur Stromdichte gehörige Niveauunterschied bei möglichst keiner Salzmenge im Anodenraum einstellte. Durch sukzessives Steigern der Stromstärke und Nachfüllen von Salz wurde schließlich die maximal mögliche Stromdichte von 5–6 A/cm<sup>2</sup> erreicht. Dieser Vorgang nahm etwa die ersten 6 Stunden eines Versuchs in Anspruch. Die gesamte Laufzeit betrug 2–4 Tage. Diese Zeit ist, sofern es gelungen ist, die Salzmenge im Anodenraum klein zu halten, ausreichend, um einen massenspektrometrisch genügend genau meßbaren Trennfaktor zu erzielen.

### Auswertung der Überführungsversuche

Nach Beendigung eines Versuches wurde die Elektrolysezelle aus dem Ofen genommen und das Trennrohr nach dem Abkühlen in einzelne Stücke von einigen cm Länge zerlegt, die sofort gewogen wurden. Dann wurde das Salz mit Wasser aus den einzelnen Proben herausgelöst und der Rückstand, Quarzglas und Diaphragma, erneut gewogen. Die Differenz beider Gewichte ergab die Salzmenge. Das Filtrat wurde auf 250 cm<sup>3</sup> aufgefüllt und zum Teil zur chemischen Analyse, der Rest für die massenspektrometrische Analyse verwendet.

#### Chemische Analyse

**CaCl<sub>2</sub> und CaBr<sub>2</sub>:** Ca wurde aus schwach salzsaurer Lösung bei Siedetemperatur mit (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> als CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gefällt. Das Oxalat wurde durch einstündiges Glühen bei 500 °C in Karbonat überführt und als solches gewogen.

**MgCl<sub>2</sub>:** Der MgCl<sub>2</sub>-Lösung wurde (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> zugesetzt und nach dem Aufkochen das Mg mit NH<sub>3</sub>-Lösung als Mg(NH<sub>4</sub>)PO<sub>4</sub> gefällt, das durch einstündiges Glühen bei 850 °C in Mg<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> überführt und als solches gewogen wurde.

**SrCl<sub>2</sub>:** Sr wurde in ammoniakalischer Lösung bei Siedetemperatur mittels (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Karbonat gefällt und gewogen.

**BaCl<sub>2</sub>:** Ba wurde mit 5-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ebenfalls bei Siedetemperatur als BaSO<sub>4</sub> gefällt und gewogen.

Die durch Fällung bestimmten Probengewichte stimmten mit der vorher ermittelten Salzmenge bis auf 1% überein.

#### Massenspektrometrische Analyse

Es wurde ein Massenspektrometer der Atlas-Werke vom Typ IS benutzt. Die Proben wurden als Chlorid

in die Ionenquelle gebracht und aus einem Kohletiegel verdampft. Zur Messung wurden die durch Oberflächenionisation an Wolfram gebildeten Ionen Ca<sup>+</sup>, Sr<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup> und Mg<sup>+</sup> benutzt. Am Auffänger ließen sich so bei den häufigsten Isotopen von Ca, Sr und Ba Ströme von etwa 2 · 10<sup>-10</sup> A, bei <sup>24</sup>Mg von 2 bis 3 · 10<sup>-12</sup> A erzeugen. Die Ungenauigkeit der Häufigkeitsbestimmung betrug bei den häufigsten Isotopen 2‰, bei den seltenen 1%.

Die Daten und Analysenergebnisse der einzelnen Versuche sind in Tab. 2–5 zusammengestellt.

Versuch	Proben			Häufigkeiten (%)		
	No.	Länge cm	Salz (mg)	<sup>24</sup> Mg	<sup>25</sup> Mg	<sup>26</sup> Mg
MgCl <sub>2</sub>	A	—	1362,5	77,71	10,30	11,98
2,1 d	1	1,8	221,6	78,51	10,10	11,42
14,5 Ah	2	3,1	266,1	79,01	10,01	10,97
790 °C	normal			79,44	9,86	10,74
MgCl <sub>2</sub>	A	—	792,3	76,98	10,52	12,50
2,7 d	1	1,4	124,9	77,12	10,47	12,41
17,0 Ah	2	3,9	365,1	78,67	10,03	11,30
790 °C	3	4,2	432,9	79,03	9,92	11,05
	4	4,6	459,0	78,92	10,00	11,08
	5	—	823,0	79,03	10,01	10,92
	normal			79,44	9,86	10,74

Tab. 2. Mg-Versuche.

Aus den Mengen und Häufigkeitswerten wurden die Masseneffekte nach der eingangs notierten Formel berechnet. Da die gemessenen Häufigkeitswerte für die seltenen Isotope naturgemäß ungenauer sind als die für die häufigsten, ist der Masseneffekt für jedes Salz auf mehrere Arten berechnet worden, indem in der erwähnten Formel die Häufigkeits- und Mengenwerte des jeweils häufigsten Isotops nacheinander mit den entsprechenden Werten für einige der seltenen Isotope kombiniert wurden. Die so erhaltenen Einzelwerte für  $\mu$  wurden gemittelt. Mit MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> und BaCl<sub>2</sub> wurden je 2 Versuche ausgeführt. Diese ergaben für  $\mu$  in guter paarweiser Übereinstimmung folgende Werte:

	1. Versuch	2. Versuch
MgCl <sub>2</sub>	−0,102 ± 0,01	−0,103 ± 0,01
CaCl <sub>2</sub>	−0,052 ± 0,004	−0,050 ± 0,004
BaCl <sub>2</sub>	−0,018 <sub>6</sub> ± 0,002	−0,019 <sub>5</sub> ± 0,002

Versuch	Proben			Häufigkeiten (%)				
	No.	Länge (cm)	Salz (mg)	<sup>40</sup> Ca	<sup>42</sup> Ca	<sup>43</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>48</sup> Ca
CaCl <sub>2</sub> 3,2 d 16,1 Ah 850 °C	1	—	141,6	96,28	0,714	0,153	2,570	0,281
	2	3,2	366,2	96,39	0,705	0,152	2,487	0,260
	3	2,9	355,9	96,77	0,666	0,139	2,212	0,208
	4	3,0	357,1	96,83	0,658	0,137	2,170	0,201
	5	3,4	393,0	96,92	0,650	0,134	2,113	0,191
	6	5	446,7	96,93	0,646	0,133	2,096	0,189
	7	3,4	384,2	96,95	0,644	0,132	2,091	0,187
	normal			96,96	0,646	0,133	2,075	0,187
CaCl <sub>2</sub> 30 d 244 Ah 850 °C	A	—	211,0	96,28	0,704	0,151	2,567	0,294
	1	—	52,0	92,41	1,059	0,278	5,328	0,928
	1a	1,0	343,3	91,43	1,143	0,304	6,041	1,078
	2	4,4	972,8	93,81	0,993	0,241	4,387	0,570
	3	5,2	815,3	95,74	0,821	0,181	2,981	0,278
	4	5,0	801,3	96,75	0,687	0,141	2,221	0,193
	5	4,9	789,2	96,89	0,658	0,134	2,123	0,192
	6	5,1	813,7	96,96	0,645	0,132	2,083	0,184
	normal			96,96	0,646	0,133	2,075	0,187
CaBr <sub>2</sub> 3 d 14,8 Ah 850 °C	A	—	229,7	96,01	0,736	0,161	2,755	0,328
	1	0,6	65,5	95,02	0,833	0,191	3,474	0,481
	2	2,6	389,1	96,01	0,748	0,165	2,779	0,305
	3	3,1	516,7	96,67	0,683	0,142	2,296	0,214
	4	2,9	491,3	96,86	0,656	0,134	2,158	0,192
	normal			96,96	0,646	0,133	2,075	0,187

Tab. 3. Ca-Versuche.

Versuch	Proben			Häufigkeiten (%)			
	No.	Länge (cm)	Salz (mg)	<sup>84</sup> Sr	<sup>86</sup> Sr	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Sr
SrCl <sub>2</sub> 4 d 24,0 Ah 1010 °C	1	0,9	87,4	0,394	8,496	6,563	84,500
	2	2,6	318,1	0,447	9,038	6,745	83,770
	3	3,5	447,6	0,530	9,690	6,939	82,840
	4	3,5	486,2	0,555	9,897	6,991	82,540
	normal			0,561	9,890	6,999	82,534

Tab. 4. Sr-Versuch.

Salz	°C	$-\mu_+$
MgCl <sub>2</sub>	790	0,102 ± 0,01
CaCl <sub>2</sub>	850	0,051 ± 0,003
CaBr <sub>2</sub>	850	0,063 ± 0,003
SrCl <sub>2</sub>	1000	0,036 ± 0,002
BaCl <sub>2</sub>	1080	0,019 ± 0,002

Tab. 6. Die gemessenen Masseneffekte.

### Diskussion der Versuchsergebnisse

Tab. 6 enthält die Neubestimmten Masseneffekte. Sie sind in Abb. 2 zusammen mit den bereits bekannten Kationen-Masseneffekten geschmolzener Halogenide<sup>2</sup> über dem Verhältnis  $m_+/m_-$  der

<sup>2</sup> Vgl. A. LUNDÉN u. G. BLUMQUIST, Z. Naturforsch. **15 a**, 950 [1960].



Versuch	Proben			Häufigkeiten (%)						
	No.	Länge (cm)	Salz (mg)	<sup>130</sup> Ba	<sup>132</sup> Ba	<sup>134</sup> Ba	<sup>135</sup> Ba	<sup>136</sup> Ba	<sup>137</sup> Ba	<sup>138</sup> Ba
BaCl <sub>2</sub>	A	—	1709,0	0,100	0,096	2,395	6,506	7,819	11,272	71,811
3,2 d	1	—	754,0	0,102	0,098	2,411	6,552	7,828	11,251	71,758
20,0 Ah	normal			0,104	0,100	2,436	6,592	7,873	11,279	71,620
1080 °C										
BaCl <sub>2</sub>	A	—	23,1	0,083	0,083	2,221	6,181	7,578	11,147	72,707
3,2 d	1	1,7	193,0	0,084	0,085	2,242	6,217	7,593	11,143	72,634
24,4 Ah	2	2,7	219,9	0,094	0,092	2,339	6,427	7,752	11,219	72,078
1075 °C	4	2,9	308,5	0,102	0,098	2,417	6,578	7,861	11,272	71,672
	3	3,1	372,2	0,103	0,098	2,433	6,592	7,867	11,263	71,644
	normal			0,104	0,099	2,436	6,599	7,870	11,272	71,622

Tab. 5. Ba-Versuche.

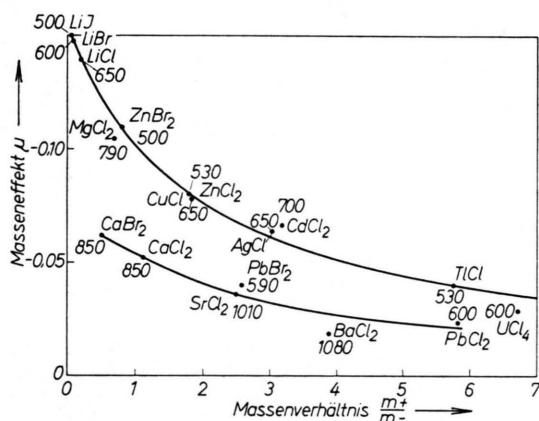


Abb. 2. Masseneffekte der Kationenbeweglichkeiten in geschmolzenen Halogeniden bei den in °C angegebenen Temperaturen.

Kationen- und Anionenmassen aufgetragen. Zu den einzelnen Salzen sind die Meßtemperaturen in °C angegeben. Außerdem enthält Abb. 2 die beiden Kurven

$$\mu_+ = -0,15 / \left(1 + \frac{m_+}{2,1 m_-}\right) \quad (\text{I})$$

und 
$$\mu_+ = -0,079 / \left(1 + \frac{m_+}{2,1 m_-}\right). \quad (\text{II})$$

Es ist ersichtlich, daß die Masseneffekte von LiJ, LiBr, LiCl, MgCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, CuCl, ZnCl<sub>2</sub>, AgCl, CdCl<sub>2</sub> und TiCl bei Kurve I und die von CaBr<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, PbBr<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub> und PbCl<sub>2</sub> bei Kurve II liegen. Auf der Suche nach einem Zusammenhang zwischen diesem Befund und der Struktur der Salze hat sich folgendes herausgestellt:

Die Masseneffekte der 1 – 1-wertigen Salze und

derjenigen 2 – 1-wertigen Salze, welche beim Erstarren Schichtengitter bilden, liegen bei Kurve I, dagegen liegen die Masseneffekte der 2 – 1-wertigen Salze, die beim Erstarren kein Schichtengitter bilden, bei Kurve II.

Wenn diese Regel gültig ist, müßten auch die Masseneffekte von MgBr<sub>2</sub>, MgJ<sub>2</sub>, CaJ<sub>2</sub>, ZnJ<sub>2</sub>, CdBr<sub>2</sub>, CdJ<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> bei Kurve I liegen, und diejenigen von SrBr<sub>2</sub>, SrJ<sub>2</sub>, BaBr<sub>2</sub> und BaJ<sub>2</sub> bei Kurve II. Insbesondere im Fall von CaJ<sub>2</sub> und PbJ<sub>2</sub> wäre hier eine interessante experimentelle Prüfung der genannten Regel möglich.

Zur Deutung der Regel könnte man anführen, daß die Situation der 2-wertigen Kationen in Schichtengittern der der 1-wertigen Kationen in 1 – 1-wertigen Strukturen ähnlich ist. Die 4 Salze MgCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> kristallisieren als Schichtengitter C 19 (CdCl<sub>2</sub>-Typ). Dabei bilden die Halogenionen eine kubisch dichteste Kugelpackung. In die oktaedrischen Lücken zwischen zwei benachbarten Halogenschichten sind die Metallionen eingelagert, wobei jedoch jede zweite Lückenschicht frei bleibt. Denkt man sich nun die 2-wertigen Metallionen durch 1-wertige ersetzt, und die bisher freien Lücken ebenfalls mit den 1-wertigen Ionen besetzt, so erhält man ein Gitter, das dem des Wurtzit oder des Carborund ähnlich ist. In diesen Gittern ist die gegenseitige Lage von Metall- und Halogenionen nahezu die gleiche wie im 2 – 1-wertigen Schichtengitter. Denn der Platz für die neu einzubauenden Ionen wird geschaffen, indem lediglich die beiden Halogenschichten, zwischen denen bisher keine Metallionen waren, etwas auseinanderrücken. Setzt man

dagegen in einem Gitter von  $\text{CaF}_2$ -Typ zwischen je zwei Metallionen ein weiteres und verwandelt alle Metallionen in 1-wertige, so erhält man ein Gitter von  $\text{CsCl}$ -Typ, dessen Gitterkonstante halb so groß ist wie die des  $\text{CaF}_2$ -Gitters. Dieser Einbau ist also aus Raumangel unmöglich. So kommt man zu der Feststellung, daß bei Vorliegen eines Schichtengitters der Unterschied zwischen 1-1-wertigen und 2-1-wertigen Substanzen bezüglich der Umgebung der Kationen unwesentlich ist, während er in anderen Strukturen erheblich ist.

### Praktische Erwägungen zur Anreicherung von $^{46}\text{Ca}$

Wenn man  $^{46}\text{Ca}$  durch Ionenwanderung voranreichern will, um es dann zur Hochanreicherung in Calutrons einzuspeisen, so erhebt sich die Frage nach dem zweckmäßigsten Anreicherungsgrad des Zwischenproduktes. Zur Beantwortung dieser Frage berechnen wir den Kostenaufwand beim Ionenwanderungsprozeß, um ihn dann mit dem Kostenaufwand beim Calutronbetrieb zu vergleichen.

Da natürliches Ca 96,9%  $^{40}\text{Ca}$  und nur 0,0032%  $^{46}\text{Ca}$  enthält, und da nur Voranreicherungen bis zu einem Faktor 100 in Betracht kommen, darf man voraussetzen, daß die Konzentration von  $^{46}\text{Ca}$  im Voranreicherungsprozeß nirgends groß wird. Dann gilt im stationären Ionenwanderungsbetrieb näherungsweise folgende lineare Gleichung:

$$\sigma[(v + \Delta v) c - D dc/dz] = \sigma_l v_l c_l. \quad (1)$$

Dabei ist  $\sigma$  der Querschnitt des Elektrolyten,  $v$  die Geschwindigkeit von  $^{40}\text{Ca}$  und  $c$  die Konzentration von  $^{46}\text{Ca}$ .  $\sigma_l$ ,  $v_l$  und  $c_l$  sind die entsprechenden Werte an der Entnahmestelle  $z=l$ .  $\Delta v$  ist die elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeit von  $^{46}\text{Ca}$  relativ zu  $^{40}\text{Ca}$ , und  $D$  der effektive Diffusionskoeffizient der Ca-Ionen. Zusätzlich gilt wegen der Inkompressibilität

$$\sigma v = \sigma_l v_l. \quad (2)$$

Bei  $z=0$  werde die Konzentration  $c_0$  durch Spülung mit natürlichem Isotopengemisch aufrechterhalten.

Der Rohrquerschnitt und die Stromdichte  $i$ , und damit auch  $\Delta v$  und  $D$ , sind durch die materiellen Gegebenheiten bedingt und deshalb als Konstanten anzusehen. Dagegen kann  $\sigma$  von  $z$  abhängen, wenn die Zahl der parallelgeschalteten Rohre mit  $z$  variiert. Die pro Gramm Produkt-Calcium benötigte

Elektrolyse-Energie ist

$$E = i^2 V / \kappa \sigma_l v_l \varrho, \quad (3)$$

wo  $V$  = Volumen der Kaskade,  $\kappa$  = spez. elektr. Leitfähigkeit und  $\varrho$  = Dichte von Ca im Elektrolyten.  $E$  wird bei festem  $\sigma_l v_l$  minimal, wenn

$$V = \int_0^l \sigma dz = \int_{c_0}^{c_l} \sigma \frac{dz}{dc} dc = \text{Min!}, \quad (4)$$

$$\text{d. h.} \quad d(\sigma dz/dc)/d\sigma = 0. \quad (5)$$

Durch Einsetzen von  $dc/dz$  nach (1) in (5) und Ausführung der Differentiation erhält man den Querschnittsverlauf der idealen Kaskade:

$$\sigma_{\text{ideal}} = \frac{2 \sigma_l v_l}{\Delta v} \left( \frac{c_l}{c} - 1 \right). \quad (6)$$

Das Volumen der idealen Kaskade ist nach (1), (4) und (6)

$$V_{\text{ideal}} = \frac{4 \sigma_l v_l D}{(\Delta v)^2} \left( \frac{c_l}{c_0} - \ln \frac{c_l}{c_0} - 1 \right). \quad (7)$$

Man setzt (7) in (3) ein und erhält so den Energiebedarf der idealen Kaskade.

Energetisch weniger günstig arbeitet die quadratische Kaskade. Bei ihr sind  $\sigma$  und  $v$  konstant. Die Integration von (1) liefert dann

$$\frac{V}{\sigma} = l = - \frac{D}{\Delta v} \ln \left[ \frac{c_l}{c_l} \left( 1 + \frac{v}{\Delta v} \right) - \frac{v}{\Delta v} \right] / \left( 1 + \frac{v}{\Delta v} \right), \quad (8)$$

und die Bedingung für minimalen Energiebedarf heißt nach (3)

$$d(l/v)/dv = 0. \quad (9)$$

Durch Einsetzen von (8) in (9) erhält man die Beziehung

$$\left( 1 + 2 \frac{v}{\Delta v} \right) \ln \left[ \frac{c_0}{c_l} \left( 1 + \frac{v}{\Delta v} \right) - \frac{v}{\Delta v} \right] = \frac{v}{\Delta v} \left\{ 1 - \left[ \frac{c_0}{c_l} \left( 1 + \frac{v}{\Delta v} \right) - \frac{v}{\Delta v} \right]^{-1} \right\} \quad (10)$$

zwischen  $c_l/c_0$  und dem optimalen  $v/\Delta v$ -Wert. Hat man solche Wertepaare z. B. graphisch ermittelt, so kann man sie in (8) und weiter (8) in (3) einsetzen und gelangt so zum minimalen Energiebedarf bei der quadratischen Kaskade.

Für die Anreicherung von  $^{46}\text{Ca}$  im geschmolzenen  $\text{CaCl}_2$  setzen wir  $i = 6 \text{ A/cm}^2$ ,  $\Delta v = 1,05 \text{ cm/d}$ ,  $D = 20 \text{ cm}^2/\text{d}$ ,  $\kappa = 2,116 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und  $\varrho = 0,747 \text{ g Ca pro cm}^3$ . Man erhält dann die in Tab. 7 verzeichneten Werte für die ideale und die quadratische Kaskade.

$c_1/c_0$	ideal	quadratisch				$E_{\text{quadr}}/E_{\text{ideal}}$
	$E$ ( $\frac{\text{kWh}}{\text{gCa}}$ )	$\left(\frac{v}{\Delta v}\right)_{\text{opt.}}$	$l_{\text{opt.}}$ (cm)	$\frac{l_{\text{opt.}}^2}{\pi D}$ (d)	$E$ ( $\frac{\text{kWh}}{\text{gCa}}$ )	
1	0	$\infty$	0	0	0	1
2	12,4	0,745	22,5	8,0	15,7	1,30
3	35,6	0,382	35,1	19,6	47,8	1,34
4	62,9	0,260	44,0	31	88,2	1,40
5	94,0	0,196	51,0	41	135,4	1,44
10	259	0,0901	69,5	76,7	401	1,55
50	1769	0,0175	109,7	192	3273	1,85
100	3695	0,00879	125,5	251	7437	2,01

Tab. 7. Daten für Ionenwanderungsanlagen zur Anreicherung von  $^{46}\text{Ca}$ .

$c_1/c_0$	$K_1$ (\$/mg $^{46}\text{Ca}$ )	$K_2$ (\$/mg $^{46}\text{Ca}$ )				$K_3$ (\$/mg $^{46}\text{Ca}$ )
		$A_2/N_1$ (\$/kWh)	0,1	0,5	1	2
1	0		0	0	0	6697
2	1,91		48,1	270,7	481,3	3348
5	6,78		169	845,8	1692	1339
10	10,01		250	1252	2505	669,7
50	16,36		409	2045	4090	133,9
100	18,58		465	2324	4648	69,97

Tab. 8. Kosten für Elektrolysestrom ( $K_1$ ), sonstigen Elektrolyseaufwand ( $K_2$ ) und Calutronbetrieb ( $K_3$ ).

Bei kleinen Anreicherungen lohnt es sich energetisch offenbar nicht, statt einer quadratischen eine ideale Kaskade zu bauen.

Der Kostenaufwand  $K$  [\$/g  $^{46}\text{Ca}$ ] für die Mengeneinheit  $^{46}\text{Ca}$  am Auffänger des Calutrons werde in drei Teile aufgespalten:

$$K = K_1 + K_2 + K_3,$$

wo

$K_1$  = Stromkosten beim Ionenwanderungsprozeß,

$K_2$  = sonstige Kosten beim Ionenwanderungsprozeß,

$K_3$  = Kosten beim Calutronbetrieb.

Für die Kosten  $K_1$  und  $K_2$  gilt

$$K_1 = S E / \Gamma_l \tau', \quad (11)$$

$$K_2 = A_2 E / N_1 \Gamma_l \tau'. \quad (12)$$

Hier ist  $S$  = Preis der elektrischen Energie,  $E$  = elektrische Energie pro Mengeneinheit Zwischenprodukt-Ca,  $\Gamma_l$  = Molenbruch an  $^{46}\text{Ca}$  im Zwischenprodukt,  $A_2$  = Sonstige Kosten pro Zeiteinheit beim Ionenwanderungsbetrieb,  $N_1$  = Elektrolyseleistung.  $\tau'$  ist

derjenige Bruchteil des vorangereicherten  $^{46}\text{Ca}$ , welcher im Calutron als hochangereichertes  $^{46}\text{Ca}$  gewonnen wird. Wir setzen

$$S = 4 \cdot 10^{-3} \text{ \$/kWh}, \quad \tau' = 0,5.$$

Wir nehmen also an, daß die Hälfte des  $^{46}\text{Ca}$ , welches an die Auffänger gelangt, nicht an den  $^{46}\text{Ca}$ -Auffänger gelangt und verlorengeht, und daß das  $^{46}\text{Ca}$ , welches nicht an die Auffänger gelangt, durch Auswaschen des Calutrontranks wiedergewonnen und erneut ins Calutron eingespeist wird.

Die Kosten beim Calutronbetrieb sind

$$K_3 = A_3 / \Phi \Gamma_l \tau, \quad (13)$$

wo  $A_3$  = Calutronkosten pro Zeiteinheit,  $\Phi$  = ins Calutron gespeiste Ca-Menge pro Zeiteinheit,  $\tau$  = Verhältnis des am  $^{46}\text{Ca}$ -Auffänger ankommenden zum die Ionenquelle verlassenden  $^{46}\text{Ca}$ . Nach Auskünften aus Oak Ridge<sup>3</sup> ist

$$A_3 = 5,96 \text{ \$/h}, \quad \Phi = 1,98 \text{ g Ca/h}, \quad \tau = 0,014.$$

Wird, wie es gegenwärtig geschieht, natürliches Ca eingespeist ( $\Gamma_l = \Gamma_0 = 3,2 \cdot 10^{-5}$ ), so ist demnach  $K_3 = 6,7 \cdot 10^6 \text{ \$/g } ^{46}\text{Ca}$ . Bei Verwendung von vorangereichertem Material sinkt  $K_3$  wie  $1/\Gamma_l$ .

<sup>3</sup> Wir danken Herrn LEON O. LOVE vom Isotopes Separation Department des Oak Ridge National Laboratory für diese Auskünfte.

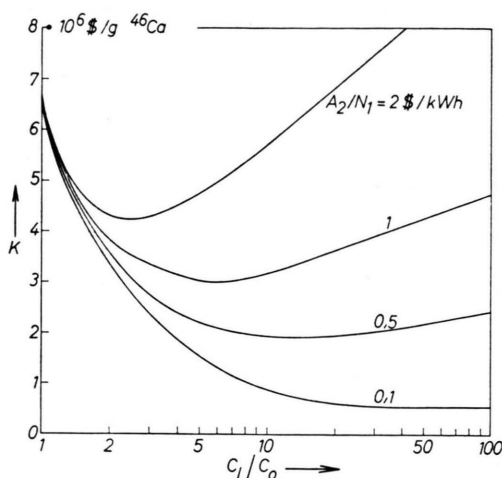


Abb. 3. Kosten  $K$  bei kombiniertem Ionenwanderungs- und Calutronbetrieb nach Gl. (14).  $c_1/c_0$  = Anreicherungsgrad des Zwischenproduktes.  $A_2/N_1$  = Elektrolysenebenkosten pro kWh Elektrolyseenergie.

Die Werte von  $K_1$ ,  $K_2$  und  $K_3$ , wie sie sich nach (11), (12) und (13) mit den angegebenen Werten von  $\Gamma_0$ ,  $S$ ,  $\tau'$ ,  $A_3$ ,  $\Phi$  und  $\tau$  sowie dem in Tab. 7 gezeigten Zusammenhang zwischen  $c_1/c_0$  und  $E$  für die quadratische Kaskade ergeben, sind in Tab. 8 verzeichnet. Schließlich sind die daraus berechneten

Gesamtkosten

$$K = \frac{1}{\Gamma_0} \left[ \left( S + \frac{A_2}{N_1} \right) \frac{E(c_1/c_0)}{\tau'} + \frac{A_3}{\Phi \tau} \right] \frac{c_0}{c_1} \quad (14)$$

in Abb. 3 als Funktion von  $c_1/c_0$  für verschiedene Werte von  $A_2/N_1$  aufgetragen. Für jeden  $A_2/N_1$ -Wert gibt es einen Wert von  $c_1/c_0$ , bei dem die Kosten minimal sind. Entspricht dieses Minimum einer zu langen Einstellzeit  $l^2/\pi D$  (vgl. Tab. 7), so wird man bei kleineren  $c_1/c_0$ -Werten arbeiten, denn die Einstellzeit nimmt dann ab. Aus Abb. 3 ist ersichtlich, daß die Gestehungskosten für hochangereichertes  $^{46}\text{Ca}$  schon um ein Drittel gesenkt werden können, wenn die Nebenkosten für den Elektrolysebetrieb 2 \$ pro kWh Elektrolyseenergie betragen. Das Zwischenprodukt müßte in diesem Fall doppelt so viel  $^{46}\text{Ca}$  als natürliches Ca enthalten, die Trennröhrlänge wäre 22,5 cm und die Einstellzeit des Trennröhres 8 Tage. Bei geringeren Nebenkosten reduziert sich der Gesamtpreis noch weit mehr.

Damit sei diese Betrachtung abgeschlossen.

Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft finanziell unterstützt. Den Herren Glasbläsermeistern P. KASPER und E. GLEICHMANN sowie unseren Mitarbeitern D. NEHRING und G. JOSTEN danken wir für ihre geschickte Hilfe.

## Mikrowellenmessungen an einer hochfrequenzerregten Gasentladung

Von G. LISITANO und M. TUTTER

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München  
(Z. Naturforsch. 16 a, 692–699 [1961]; eingegangen am 10. Juni 1961)

8,7 mm-Wellen werden mittels Hornantennen durch ein Entladungsgefäß geschickt und ihre Amplituden- und Phasenänderung bei Variation der plasmaerzeugenden Hochfrequenzleistung gemessen. Aus den Meßergebnissen werden die Elektronendichte und die geometrischen Abmessungen des Plasmas ermittelt.

### Anordnung

Zur Beschreibung der Entladungsapparatur wird auf die Arbeiten von SCHLÜTER<sup>1, 2</sup> verwiesen. Abb. 1 zeigt, wie die Mikrowellenhornantennen am Entladungsgefäß angebracht sind. Die Hornantennen für die Durchstrahlung senkrecht zum äußeren Magnetfeld sind außen an der ca. 1,5 mm starken Quarzwand in der Mitte eines der beiden Magnetspulenpaare angebracht, wo auf der Achse des Gefäßes die Stelle größter Plasmadichte (Plasmaballung<sup>2</sup>) liegt, was nach den spektroskopischen Messungen bekannt ist. Die Polarisationsrichtung, d. h. die Richtung des elektrischen Feldes, dieser Antennen ist parallel zur Gefäßachse. Das Antennenpaar für die Längsdurchstrahlung liegt an den Stirnflächen

des Gefäßes, wobei das der Plasmaballung benachbarte Horn als Sendehorn benutzt wird. Das Empfangshorn kann so gedreht werden, daß die Polarisationsrichtungen der beiden Hörner entweder senkrecht aufeinander stehen oder parallel gerichtet sind. Die Größe der Hörner ist so gewählt, daß einerseits eine möglichst gute Richtwirkung erzielt wird, andererseits die Plasmaballung noch nahezu in der Fernzone eines jeden Hornes liegt.

Die Hornantennen sind mittels Hohlleitern so mit einem Mikrowelleninterferometer verbunden, daß das Plasma in einem Brückenarm des Interferometers liegt (Abb. 2). Durch sägezahnförmige Frequenzmodulation des Klystrons (Frequenzhub 0,3%) und elektronische Mittel wird eine vektorielle Darstellung des Quotienten

<sup>1</sup> H. SCHLÜTER, Z. Naturforsch. 15 a, 281 [1960].

<sup>2</sup> H. SCHLÜTER, Dissertation, München 1961.