

licht eine Gleichung des Typs

$$T_n = a - b n + c n^2$$

eine befriedigende Darstellung des $(kLT)_{\max}$ -Verlaufs als Funktion von n im Bereich zwischen $1 \leq n \leq 4$ mit den Konstanten $a = 385,20$, $b = 86,85$ und $c = 9,25$.

Trägt man die Quotienten $(385,20 - T_n)/n$ gegen n auf, so erhält man für die den verschiedenen Systemen entsprechenden Punkte eine Gerade (vgl. Abb. 3).

Herrn Prof. MARIO ROLLA danke ich für die Förderung der Arbeit, dem Consiglio Nazionale delle Ricerche, Roma, für Sachbeihilfen.

Anreicherung der Lithium-Isotope durch Gegenstromelektrolyse in wäßriger Lösung

Von W. THIEMANN und K. WAGENER

Aus dem Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Berlin-Wannsee
(Z. Naturforsch. 18 a, 228—235 [1963]; eingegangen am 23. November 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

An essentially better developed form of an electrolytic separation process is described, allowing the separation of ions in aqueous solution in a continuous manner. It is of high separative power and therefore especially designed for the separation of ions with very small difference in the ion mobility. In comparison with electrophoresis it has the advantage of much greater amounts processable at one time.

The process was applied to enrich the natural Lithium isotopes which have an unusual small difference in their ion mobilities of only 0.08%. Using an apparatus of more than 3000 theoretical plates the separation factor was 12.8.

The content of Li-6 in the samples was determined by activation analysis.

Die Gegenstromelektrolyse in wäßriger Lösung ist ein Verfahren, das Ionen auf Grund ihres Beweglichkeitsunterschiedes zu trennen gestattet. Das gelöste Gemisch befindet sich dabei in einem Trog, innerhalb dessen sich unter dem Einfluß des elektrischen Feldes und einer strömenden Elektrolytlösung die Ionensorten gemäß ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit verschieden verteilen.

Das Verfahren ist besonders bei schwer trennbaren Ionen von Vorteil, bei denen man in ruhender Lösung unbedeutend lange Wanderungsstrecken zur Entmischung benötigen würde. Außerdem lässt sich die Ionentrennung in dieser Form auch leicht kontinuierlich betreiben.

Das Prinzip wurde zuerst von BREWER, MADORSKY und Mitarbeitern¹ angegeben und von ihnen zur Entmischung der Kalium-, Chlor- und Kupferisotope angewandt. Die apparative Gestaltung ist inzwischen

durch CLUSIUS und Mitarbeiter² modifiziert worden. Die praktische Durchführung wird wesentlich vereinfacht, wenn man von einer gesteuerten Elektrolyse abgeht und Bedingungen wählt, unter denen sich im Trenngefäß ein stationärer Zustand von selbst ausbildet³.

Wir haben unsere zur Gewinnung trügerfreier Radionuklide erstellte Anlage zunächst an einem natürlichen Isotopengemisch erprobt.

1. Die Trennanlage

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau der Trennanlage.

a) *Der Flüssigkeitskreislauf.* Die zur Erzeugung der Flüssigkeitsströmung im Trog dienende Elektrolytlösung (in unserem Fall verdünnte Essigsäure) läuft aus der Vorratsflasche 1 (vgl. Abb. 1) in das abgedeckte Aquarium 2, in dem ein Schwimmerventil den

¹ A. K. BREWER, S. L. MADORSKY et al., Science 104, 156 [1946]; J. Res. Nat. Bur. Stand. 38, 137, 185 [1947]; 41, 41 [1948]. —Arbeiten weiterer Autoren sind zitiert bei H. LONDON, Separation of Isotopes, George Newnes Ltd., London 1961.

² An den früheren experimentellen Arbeiten waren beteiligt: W. HAUSHEER, H. H. BÜHLER, E. R. RAMIREZ, M. HUBER. Beschreibung einer der experimentellen Anordnungen: K. CLUSIUS u. E. R. RAMIREZ, Helv. Chim. Acta 144, 1160

[1953]. —Eine der in der vorliegenden Arbeit beschriebenen praktisch gleiche Anlage wurde von CLUSIUS und WAGENER bereits zur Anreicherung der Rubidiumisotope benutzt. Über die Ergebnisse wurde auf der Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft 1961 berichtet (vgl. Z. Elektrochem. 65, 701 [1961]; Angew. Chem. 73, 476 [1961]).

³ K. WAGENER, Z. Elektrochem. 64, 922 [1960].



Flüssigkeitsspiegel auf einer konstanten Höhe hält. Aus ihm läuft die Flüssigkeit zunächst durch eine Fritte 3 (mit geringem Strömungswiderstand), wird dann in einem thermostatierten Durchlaufkühler 4 auf eine Standardtemperatur gebracht, mit der sie die Kapillare 5 passiert und in den Trog gelangt.

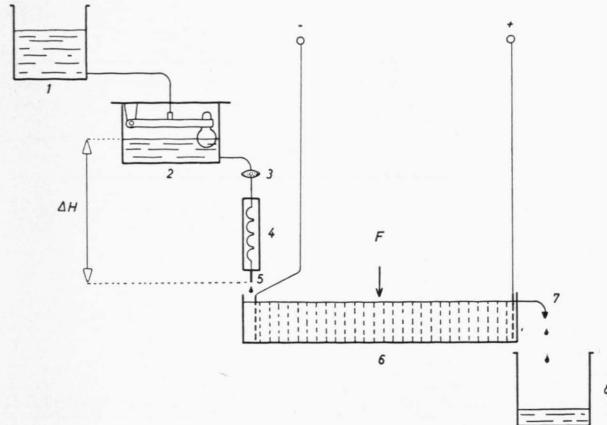


Abb. 1. Aufbau der Trennanlage (schematisch).
Erläuterungen im Text.

Die Größe des Flüssigkeitszulaufes in den Trog wird bestimmt durch die Höhendifferenz ΔH zwischen dem Flüssigkeitsspiegel im Aquarium 2 und der Austrittsöffnung der Kapillaren 5, sowie durch den Strömungswiderstand in der Kapillaren.

Der Trog 6, in dem sich das Ionengemisch befindet, wird von der Elektrolytlösung in seiner Längsrichtung durchströmt, und durch einen Überlauf 7 läuft die Essigsäure dann in eine Auffangflasche 8 ab. Die Behälter 1 und 8 fassen 80–100 Liter, so daß bei Dauerbetrieb nur ein- bis zweimal wöchentlich die Lösung aus der Flasche 8 in die Vorratsflasche 1 zurückgepumpt zu werden braucht.

b) Der Trog ist durch quer zu seiner Längsachse stehende Trennwände gekammert, um definierte Strömungsverhältnisse zu erhalten. Die Trennwände sind quadratische Plexiglasplatten mit einer runden Öffnung, die beidseitig mit feinporiger Nylongaze überklebt ist. Die sehr gleichmäßigen Poren dieser Gaze gewährleisten einheitliche Strömungsverhältnisse über den Querschnitt der Plattenöffnungen, während in den dazwischenliegenden Kammern die Lösung frei zirkulieren kann.

Konvektion der Lösung in den Kammern ist nicht nur wegen der entstehenden Stromwärme unvermeidlich; sie ist auch erwünscht. Denn nur dadurch können sich „topographische“ Uneinheitlichkeiten, die ein Diaphragma noch aufweist und die damit auch ein durchtretendes Ionengemisch erfährt, ausgleichen, bevor das Gemisch die nächste Trennplatte passiert. Man vermeidet dadurch eine „Verbeulung“ der Flächen gleicher Zusammensetzung in der Lösung, wie sie in Elektrophoresesäulen zu beobachten ist.

Der Trog entsteht nach dem Filterpressenprinzip: in abwechselnder Reihenfolge werden U-förmige, aus

säurefestem Plattengummi gestanzte Dichtungen und Trennplatten der beschriebenen Art zusammengepreßt. Die Enden des Troges bilden zwei größere, starke Spannplatten, deren eine mit einem Auslaufstutzen versehen ist.

Diese Bauweise hat gegenüber starren Konstruktionen den Vorteil leichter Zerlegbarkeit (besonders für Reinigungszwecke) und bietet bequem die Möglichkeit, die Länge des Troges nach Bedarf zu verändern.

In jeder Kammer steckt ein U-förmiges Kühlrohr, das die Öffnung der Trennplatten umschließt. Aus Sicherheitsgründen ist ein primärer und ein sekundärer Kühlkreislauf vorgesehen. Der erstere ist geschlossen; in ihm läßt ein Umwälzthermostat das Kühlmedium durch die Kühlrohre zirkulieren. Erst im Thermostaten wird die Wärme an durchlaufendes Kühlwasser abgeführt.

Als Elektroden dienen zwei runde Platinnetz-Elektroden von der Größe der Trennplattenöffnung. Sie sitzen in der ersten bzw. letzten Kammer des Troges.

c) Stromversorgung. An die Spannungsquelle für den Trog werden einige Anforderungen gestellt: sie soll variabel von etwa 500–1500 V, möglichst gut stabilisiert und belastbar im Dauerbetrieb mit etwa 2 Amp. sein. Dieses Problem wurde in folgender Weise gelöst, um auf handelsübliche Geräte zurückgreifen zu können:

Ein Wechselspannungsstabilisator liefert Netzspannung mit einer Abweichung von $\pm 0,1\%$. Damit wird ein Hochspannungstransformator mit getrennten Wicklungen gespeist, dessen Sekundärwicklung geeignete Abgriffe aufweist. Diese Wechselspannung wirkt auf eine Gleichrichterbrücke, die sich in einem thermostatierten Ölbad befindet. Da die Belastung der Stromquelle während der Elektrolyse sehr konstant ist, bleibt auch die Klemmenspannung am Elektrolysetrog gut konstant.

Wasserdruckschalter, Magnetventil und Verzögerungsrelais (am Stabilisator) sichern die komplette Gegenstromelektrolyse-Anlage im Dauerbetrieb gegen unerwarteten Ausfall von Strom oder Kühlwasser.

d) Apparative Daten. Der Trog besteht aus 80 Trennplatten und Kammern. Plattengröße $100 \times 100 \text{ mm}^2$, mit einer Öffnung von ca. 40 mm Durchmesser. Porenweite der Netze ca. 50μ . Kammerbreite 6–7 mm, gesamte Trogänge ca. 65 cm. Inhalt je nach Füllhöhe (die sich mit Hilfe des Überlaufstutzens regulieren läßt) 1,2–2 Liter.

2. Der Entmischungsprozeß bei der Gegenstromelektrolyse

Bei den Isotopen des natürlichen Lithiums handelt es sich um zwei Komponenten, die nur einen sehr geringen (relativen) Beweglichkeitsunterschied aufweisen. In einem solchen Fall macht man sich die Verhältnisse bei der Gegenstromelektrolyse am einfachsten klar, wenn man den Prozeß gedanklich in zwei Schritte zerlegt. Der erste Schritt umfaßt den

Mechanismus, der zu einer stationären Verteilung des Gesamtgemisches im Trog führt (wobei man zunächst alle Ionen des Gemisches als einheitlich ansieht). Der zweite Schritt umfaßt dann den eigentlichen Trennprozeß, die Entmischung der Komponenten innerhalb der stationären Gesamtverteilung.

Bei dieser Zweiteilung enthält der erste Schritt den wesentlichen neuen Gedanken, der die hier beschriebene Methode kennzeichnet: das für einen stationären Prozeß erforderliche „Gleichgewicht“ zwischen dem elektrischen Ionentransport und der Mitführung durch die strömende Flüssigkeit wird nicht mehr durch Steuerung der Flüssigkeitsströmung erzielt, sondern es stellt sich unter den vorgegebenen Betriebsdaten (Zulaufrate der Flüssigkeit, Elektrolysespannung, Temperatur) von selbst ein.

Die Betriebsdaten sind dabei weitgehend beliebig wählbar. Bei einem gegebenen Ionengemisch darf nur das Verhältnis Größe des Flüssigkeitszulaufes/Elektrolysespannung einen angebbaren Maximalwert nicht überschreiten. In diesen Grenzwert gehen allerdings apparative Konstanten des Troges ein, die erst empirisch bestimmt werden müssen. Über die Bestimmung dieser Konstanten soll später berichtet werden. An dieser Stelle mag es genügen festzustellen, daß es in praxi sehr einfach ist, „richtige“ Betriebsdaten zu finden. Zum Aufsuchen optimaler Bedingungen bedarf es freilich genauerer Kenntnisse.

Der zweite Schritt, die Entmischung der Komponenten innerhalb der stationären Gesamtverteilung, ist ein Prozeß, dessen mathematische Behandlung von anderen Trennverfahren her bekannt ist⁴, und damit wäre es auch die Interpretation der beobachtbaren raumzeitlichen Entmischung (innerhalb der Verteilung) in bezug auf die interessierenden Größen (in unserem Fall die Beweglichkeitsdifferenz der isotopen Ionen und die theoretische Bodenzahl des Troges).

Wenden wir uns nun dem ersten Schritt zu. Die Gegenstromlösung (in unserem Fall verdünnte Essigsäure) durchströmt den Trog von links nach rechts (Abb. 1). Zwischen Kathode und Anode legen wir eine so große Potentialdifferenz an, daß die Feldstärke im Trog groß genug wird, um Li-Ionen (die wir etwa an der Stelle F in Form von Li-Acetat in den Trog bringen) stromauf wandern zu lassen. Sie wandern bis zur Kathode, werden dort aber nicht abgeschieden, sondern sammeln sich vor ihr an.

⁴ Vgl. z. B. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 3a, 211 [1948].

Bei ihrer Wanderung zur Kathode war an jeder Stelle des Troges die Bedingung

$$E u^+ + v_L > 0$$

[E (V/cm) : elektrische Feldstärke (Geschwindigkeiten in Feldrichtung seien positiv); u^+ (cm^2/Vsec) : Beweglichkeit der (als einheitlich angenommenen) Li-Ionen; v_L (cm/sec) : Geschwindigkeit des Lösungsmittels] erfüllt. Gibt man nun weiterhin Li-Acetat in den Trog, so sammeln sich immer mehr Li- und Acetationen vor der Kathode an, und die Leitfähigkeit der Lösung steigt in diesem Teil des Troges. Die Folge davon ist, daß die Feldstärke in diesem Bereich sinkt.

Nehmen wir der Einfachheit halber etwa an, daß im Bereich des Salzes der Leitfähigkeitsbeitrag der Essigsäure gegenüber dem des Salzes zu vernachlässigen sei und daß ferner die Stromdichte im Trog durch die erste Salzzugabe nicht wesentlich verändert werde, dann kann man nach dem OHMSCHEN Gesetz für die Feldstärke als Funktion der Lithiumsalzkonzentration schreiben:

$$E = \frac{i}{z} \approx \frac{i}{A_s c_s},$$

wobei i (Amp/ cm^2) : Stromdichte im Trog; z ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) : Leitfähigkeit der Lösung; A_s ($\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{Mol}^{-1}$) : Äquivalentleitfähigkeit des Li-Acetats; c_s (Mol/cm^3) : Konzentration an Li-Acetat.

Die örtliche Feldstärke ist also angenehrt reziprok proportional der lokalen Salzkonzentration.

Bei Zuwanderung von Lithiumionen sinkt also die Feldstärke, und zwar zunächst nur unmittelbar vor der Kathode. Die treibende Kraft für die Zuwendung weiterer Li-Ionen in den Bereich der bereits vorhandenen hinein ist aber die hier herrschende Feldstärke. Hat daher die Salzkonzentration vor der Kathode einen solchen Wert erreicht, daß

$$E u^+ + v_L = 0 \quad \text{bzw.} \quad c_s = - \frac{j u^+}{A_s v_L}$$

ist, so können keine weiteren Li-Ionen mehr zuwandern; die Konzentration hat unter den gegebenen Versuchsbedingungen ihren Maximalwert erreicht. Weiterhin zugegebene Li-Ionen erhöhen nicht mehr die vorhandene Konzentration, sondern sammeln sich davor an (Abb. 2).

Man erkennt auch den wesentlichen Punkt, daß nämlich die Konzentrationsverteilung des Salzes ein stabiler Zustand ist, sofern die Betriebsdaten der Elektrolyse konstant gehalten werden. Denkt man sich nämlich in der Salzkonzentration eine kleine

lokale Störung angebracht (Zunahme bzw. Abnahme), so ändert sich sofort an dieser Stelle die Feldstärke, und es findet eine Ab- bzw. Zuwandlung von Ionen statt, welche die Störung kompensiert.

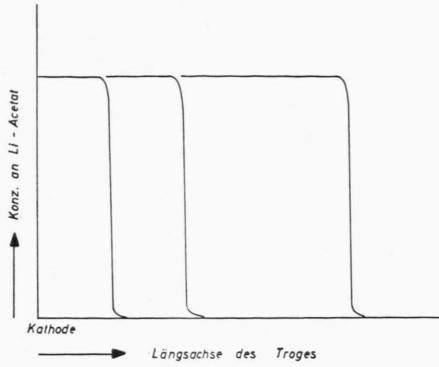


Abb. 2. Die Konzentrationsverteilung des Lithiumacetats im Trog bei schrittweiser Zugabe von Salz (schematisch). Es wurde vereinfachend angenommen, daß sich die Stromdichte im Trog dabei nicht ändert.

Betrachten wir nun den zweiten Schritt: die Entmischung der beiden Komponenten innerhalb der stationären Verteilung des Gesamtgemisches. Stationarität der Lithiumverteilung im Trog bedeutet, daß der Transport an Li-Ionen verschwindet. Nicht verschwinden dagegen (wenigstens zu Beginn des Prozesses) die Einzelströme an Li-6 und Li-7.

Diese Ströme setzen sich aus drei Anteilen zusammen: dem elektrischen Transport, der Mitführung durch die strömende Flüssigkeit und – sobald Konzentrationsverschiebungen eingetreten sind – der Diffusion. Bezeichnen wir mit dem Index 1 das Isotop Li-6, dann können wir für dessen Teilchenstrom anschreiben⁵

$$T_1 = q \cdot c_s \left[\gamma_1 (E u_1 + v_L) - D_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right] \left[\frac{\text{Mol}}{\text{sec}} \right], \quad (1)$$

wobei q (cm^2): Querschnitt des Troges; γ_1 : Molenbruch an Li-6; x (cm): Koordinate in Richtung der Längsachse des Troges.

Eine entsprechende Transportgleichung gilt für das Isotop Li-7 (Index 2). Bei stationärer Konzentrationsverteilung des Gesamtgemisches muß gelten

$$T_1 + T_2 = 0. \quad (2)$$

Betrachten wir nun weiterhin die Veränderungen in der Kathodenkammer. Der Strom T_1 ergiebt sich – aus dem gekammerten Trog kommend – in die Kathodenkammer (Volumen V_k) und erzeugt in ihr (unter gleichzeitiger Abwanderung der Komponente 2) eine Anreicherung der Komponente 1:

$$\left(V_k \cdot c_s \frac{\partial \gamma_1}{\partial t} \right)_{\text{Kath.-K.}} = q \cdot c_s \left[\gamma_1 (E u_1 + v_L) - D_1 \frac{\partial \gamma_1}{\partial x} \right] \quad (3)$$

mit t = Zeit in sec. – Um zur Anwendung auf die experimentellen Ergebnisse eine einfache Beziehung zu erhalten, beschränken wir unsere weitere Betrachtung auf den Beginn der Entmischung, wenn der Diffusionsterm in (1) bzw. (3) noch zu vernachlässigen ist.

Wegen der Stationaritätsbedingung (2) muß die Feldstärke die Beziehung

$$E u^+ + v_L = 0 \quad (4)$$

erfüllen, wobei $u^+ = \gamma_1 u_1 + \gamma_2 u_2$ ist. Da aber

$$u_1 - u_2 \ll u_1, u_2$$

ist, variiert u^+ kaum mit der isotopen Zusammensetzung des Lithiums. Unter Berücksichtigung von (4) und Vernachlässigung der Rückdiffusion erhält man aus Gl. (3):

$$\frac{\Delta u}{u^+} \approx \frac{(\partial \ln \gamma_1 / \partial t) \cdot V_k}{q v_L (1 - \gamma_1)}. \quad (5)$$

(5) verknüpft die beobachtbare Anreicherungsgeschwindigkeit in der Kathodenkammer, der wir unsere Aufmerksamkeit ja zuwandten, mit der Beweglichkeitsdifferenz der beiden isotopen Ionenkomponenten. Der Gültigkeitsbereich von (5) wird empirisch erkennbar: solange $d \ln \gamma_1 / dt$ konstant bleibt, ist die Rückdiffusion zu vernachlässigen. Aus der Neigung der Anfangstangente kann demnach die Beweglichkeitsdifferenz Δu der isotopen Ionen bestimmt werden.

Wir nahmen bisher stillschweigend an, daß die Strömungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit im Trog über den Querschnitt q einheitlich sei. Wegen der Begrenzung der Strömung durch Trogwände und insbesondere die Fäden der Nylonnetze trifft das im

⁵ Die Berechnung der stationären Konzentrationsverteilung für eine einheitliche Ionensorte im Trog liefert unter Annahme idealer Bedingungen einen Ausdruck der Form

$$c_s(x)/c_s(0) = A_1 + A_2 \exp(A_3 x)$$

(vgl. in ³ Abb. 4 mit $\alpha > 1$). Praktisch resultiert daraus eine „Rechteck“-Verteilung. In dieser Näherung wird im folgenden gerechnet, d. h. wir sehen c_s innerhalb der Salzverteilung als konstant an. Dann kann die Transportgleichung in der Form (1) geschrieben werden.

Kleinen natürlich nicht zu, sondern nur im Mittel. v_L in den obigen Gleichungen ist also als Mittelwert über den Querschnitt zu verstehen. Wir brauchen ihn jedoch ebensowenig zu kennen, wie den freien Querschnitt q , denn das Produkt $q \cdot v_L$ in (5) ist gleich der bekannten Zulaufmenge an Essigsäure (cm^3/sec)⁶.

Hat man aus dem Anfangswert der Anreicherungsgeschwindigkeit [nach (5)] die Beweglichkeitsdifferenz der Komponenten bestimmt, so kann man aus der Endtrennung die theoretische Bodenzahl n_B des Tropes ermitteln:

$$Q = (1 + \Delta u/u^+)^{n_B},$$

Q = Trennfaktor zwischen den Enden der Salzverteilung. – Allgemein gilt im Zustand der Endtrennung für die theoretische Bodenzahl n_B eines Trennröhres der Länge X

$$n_B = w X/D.$$

Wendet man diese Beziehung auf die Wanderung gelöster Ionen an, so bedeutet w die (mittlere) Translationsgeschwindigkeit der Ionen relativ zum Lösungsmittel, welche im vorliegenden Fall identisch ist mit der (mittleren) Strömungsgeschwindigkeit v_L in den Poren. X wäre die „effektive“ Troglänge und D die „effektive“ Diffusionskonstante der Ionen in der Lösung (d. h. unter Einschluß des Beitrags der Konvektion in den Kammern, die den größten Anteil liefert). Die für die Praxis wichtige Konsequenz: Die Bodenzahl ist proportional der mittleren Strömungsgeschwindigkeit v_L . v_L ist nicht bekannt, doch ist sie proportional der vorgebbaren Zulaufmenge an Flüssigkeit. Liefert der Zulauf M (cm^3/sec) den Trennfaktor Q , so sollte (bei gleicher Ausdehnung des Salzes im Tropf) der Zulauf $2M$ mithin den Trennfaktor Q^2 liefern.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bei der vorliegenden Darstellung des Entmischungsprozesses die isotopen Ionen als vollständig dissoziert angesehen wurden. Liegen sie dagegen in mehreren Ladungszuständen vor (etwa bei unvollständiger Dissoziation oder bei Gegenwart eines Komplexbildners), so wird ihr Beweglichkeitsunterschied und damit auch der Trennfaktor im allgemeinen auch von der Feldstärke abhängen (vgl. ⁷).

⁶ BREWER et al.¹ leiteten einen zu (5) analogen Ausdruck ab, in den die Feldstärke und der freie Querschnitt q der Trennsäule explizit eingehen. Es ist jedoch schwierig, diese

3. Die Isotopenanalysen

Im Verlaufe der Elektrolyse wurden aus der Kathodenkammer und z. Tl. auch vom Ende der Lithiumverteilung im Tropf Proben der Salzlösung entnommen, um das Fortschreiten der Entmischung verfolgen zu können. Vor Beendigung des Versuches wurden außerdem Proben längs des Tropes entnommen. Das Isotopenverhältnis in den Proben wurde ermittelt, indem wir zunächst die Totalmenge an Lithium und danach durch Aktivierungsanalyse die Li-6-Konzentration bestimmten.

a) Bestimmung der Totalkonzentration an Lithium

Mit Ausnahme der stationären Wasserstoffionenkonzentration im Tropf, die durch das Essigsäure-Aacetat-Gleichgewicht eingestellt wird, können sich unter unseren Versuchsbedingungen keine fremden Kationen im Bereich der Lithiumverteilung aufhalten. Sie sind entweder schneller oder langsamer als Li^+ und wandern daher in die Kathodenkammer ab bzw. ans andere Ende der Lithiumverteilung.

Wir benutzten diese Tatsache, um das für die spätere Isotopentrennung verwendete Lithiumsalz bezüglich der Kationen in höchster Reinheit zu gewinnen. Dabei kann allerdings eine geringfügige Abweichung vom natürlichen Isotopenverhältnis eintreten sein.

Unter den genannten Umständen ließ sich daher die Li-Totalbestimmung an Proben, die aus dem Inneren der Salzverteilung entnommen worden waren, auf eine Leitfähigkeitsmessung zurückführen, die an Hand einer Eichkurve ausgewertet wurde.

Bei denjenigen Proben, die von den beiden Enden der Lithiumverteilung stammten, kam erschwerend hinzu, daß sich an diesen Stellen im Laufe der Zeit doch kleine Mengen an Fremdionen ansammelten. Vermutlich wurden sie aus den Materialien des Tropes herausgelöst. Denn mit der zulaufenden Säure konnten sie nicht in den Tropf gelangen, da wir die Säure einen kleinen Vortropf passieren ließen, in dem alle Fremdkationen festgehalten wurden. Die Reinigung der zulaufenden Säure in dieser Weise hat sich sehr gut bewährt, da der Zustrom von Fremdionen in den Tropf, der ja wie ein Ionenfilter wirkt, sonst auf die Dauer recht lästig wird.

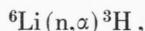
Größen experimentell zu bestimmen, da es sich um die Verhältnisse in den Poren handelt.

⁷ K. WAGENER, Z. Elektrochem. **64**, 1163 [1960].

Bei den an den Enden der Salzverteilung entnommenen Proben wurde aus dem erwähnten Grunde die Li-Totalkonzentration in einigen Fällen nicht durch Leitfähigkeit, sondern mit einem Spektral-Flammenphotometer bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung wurde dadurch bei diesen Proben etwas geringer.

b) Bestimmung der Li-6-Konzentration

Wir benutzten die Reaktion



wobei sich das Li-Acetat in wässriger Lösung befand, so daß sich die Reaktion



anschloß. Die Aktivität des F-18 wurde gemessen.

Die Neutronenbestrahlung der wässrigen Lithiumsalzproben wurde im Berliner Reaktor BER vorgenommen. Die Dosis betrug einige 10^{14} n/cm². Die Salzlösungen (1 ml) waren während der Bestrahlung in Beutelchen aus Polyäthylenfolie eingeschweißt, von denen jeweils 3–6 Stück in einer Bestrahlungsbüchse untergebracht wurden. In jeder Büchse wurde außerdem eine Salzlösung von natürlichem Lithium als Bezugsprobe mitbestrahl und später in gleicher Weise wie die anderen Proben vermessen.

Von den bestrahlten Proben wurden aliquote Mengen (0,5 ml) entnommen und deren Aktivität gemessen. Um die wahre F-18-Aktivität zu erhalten und mögliche Fremdaktivitäten bei der Messung eliminieren zu können, verwendeten wir einen NaJ(Tl)-Kristall (Größe 3 × 3 inch) in Verbindung mit einem 256-Kanal-Analysator. Gemessen wurde die Intensität der 0,51 MeV-γ-Linie. Zur Sicherheit wurde auch noch der zeitliche Aktivitätsabfall verfolgt (Halbwertszeit des F-18 112 min).

Wir überzeugten uns auch in einem Versuch durch Bündelung gleichartiger Lösungsproben innerhalb einer Bestrahlungsbüchse, daß eine mögliche Neutronenflußdepression bei der Bestrahlung (durch Absorption innerhalb der Proben) im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht feststellbar ist.

Um die Sicherheit der Aktivierungsanalyse zu prüfen, wurden von einer Lithiumacetatlösung zwei Serien von je 5 Proben entnommen und diese gemeinsam in gleicher Position im Reaktor bestrahl. Daraus ergab sich als mittlerer statistischer Fehler der Einzelbestimmung ± 4%. Da wir bei den Ana-

lysenproben die gemessenen Aktivitäten stets auf die Aktivität der jeweils mitbestrahlten Vergleichspröbe (natürliches Li) bezogen, ergibt sich mithin durch die Fehlerfortpflanzung die Unsicherheit einer einzelnen Li-6-Bestimmung zu ± 5,5% des gemessenen Wertes.

Wir erwarteten, daß die F-18-Aktivität der Li-6-Konzentration proportional sei. Um sicher zu gehen, stellten wir eine Eichkurve her, ausgehend von einer Lösung natürlichen Li-Acetats, die wir stufenweise verdünnten. Als natürlichen Li-6-Gehalt nahmen wir dabei 7,42% an. Abb. 3 zeigt die erhaltene Kurve, die die Erwartung bestätigt.

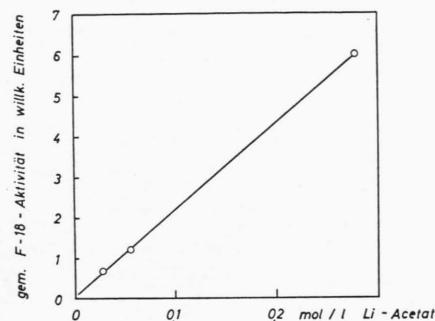


Abb. 3. Abhängigkeit der F-18-Aktivität von der Konzentration der Lithiumacetatlösung.

4. Versuchsdaten und Ergebnisse

Wir führten zwei Trennungen durch bei verschiedenen Betriebsdaten:

	I	II
Flüssigkeitsmenge im Trog (ml)	1200	1200
Säurezulauf (ml/min)	4,2	6,1
Elektrolysespannung (V)	1200	1350
Stationärer Strom (A)	0,6	0,9
Salzmenge im Trog (g)	3,5	5,0
Salzkonzentration (mol/l)	0,04	0,05
Zahl der salzhaltigen Kammern	60	70
Temperatur im Bereich der Salzvertlg.	30 °C	40 °C

Abb. 4 zeigt die zeitliche Änderung des Molenbruchs von Li-6 in der Kathodenkammer. Bei Trennung I konnte infolge einer Störung die Anreicherung nur über etwa 2 Tage verfolgt werden. Der Trennprozeß lief danach aber weiter. Trennung II verlief ohne Störung. Die vertikale Verschiebung der beiden Kurven zueinander mag teilweise damit zu erklären sein, daß bei der Vorreinigung des Lithiumsalzes im Trog das natürliche Isotopenverhältnis etwas geändert wurde. Es ist aber auch möglich,

daß in die Analysenreihe der Trennung II ein systematischer Fehler eingegangen ist. Für die uns in erster Linie interessierende Anfangsneigung der Kurven [zur Bestimmung von $\Delta u/u^+$ nach Gl. (5)] ist dies allerdings ohne Bedeutung.

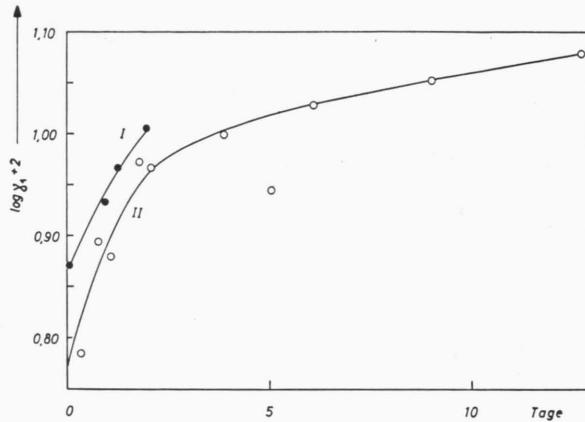


Abb. 4. Zeitlicher Verlauf der Anreicherung von Li-6 in der Kathodenkammer (Trennung I und II).

Wir können nun die Daten zur Auswertung der Gl. (5) zusammenstellen:

$$\text{I: } d \ln \gamma_1 / dt = 2,3 \cdot 10^{-6} / \text{sec} \quad (\text{nach Abb. 4}),$$

$$V_k \approx 20 \text{ cm}^3,$$

$$q \cdot v_L = 0,070 \text{ cm}^3/\text{sec},$$

$$(1 - \gamma_1)_{t=0} = 0,926.$$

$$\text{II: } d \ln \gamma_1 / dt = 4,10 \cdot 10^{-6} / \text{sec} \quad (\text{nach Abb. 4}),$$

$$V_k \approx 20 \text{ cm}^3,$$

$$q \cdot v_L = 0,102 \text{ cm}^3/\text{sec},$$

$$(1 - \gamma_1)_{t=0} = 0,94.$$

Damit erhält man für $\Delta u/u^+$

$$\begin{aligned} \text{aus I: } & 7,1 \cdot 10^{-4}, \\ \text{aus II: } & 8,6 \cdot 10^{-4}. \end{aligned}$$

Es ergeben sich aus I und II unterschiedliche Werte für die Beweglichkeitsdifferenz der isotopen Ionen. Auf Grund der beiden durchgeführten Trennversuche kann nicht entschieden werden, ob diese Tatsache mit den Unterschieden in den Versuchsdaten in Zusammenhang steht. Vor allem ist aber

die Kleinheit des gefundenen Isotopieeffekts überraschend; andererseits tritt dadurch die Leistungsfähigkeit der Gegenstromelektrolyse bei Ionentrennungen besonders deutlich in Erscheinung. Zum Vergleich seien Isotopieeffekte in der Ionenbeweglichkeit des Lithiums erwähnt, die unter anderen Bedingungen beobachtet wurden (Tab. 1).

Medium	$\Delta u/u^+$	vgl. Anm.
10-proz. NH_4NO_3 -Lösung (Papierelktrophorese)	0,0038	8
Bactogar-Gel (2,5%) enthaltend 1% NH_4NO_3	0,0036	9
geschmolz. LiCl	0,021	10
" LiBr	0,023	11
" LiJ	0,023	11
" LiNO_3	0,0077	12
" NaNO_3	0,014	13

Tab. 1.

Daß die Werte in wässriger Lösung kleiner als in Salzschrmelzen sind, ist wegen der Hydratation der Ionen verständlich. Weshalb aber der Isotopieeffekt in essigsaurer Lösung nur etwa 1/5 so groß ist wie der von CHEMLA in Ammoniumnitratlösung gefundene, ist zur Zeit noch ungeklärt. Möglicherweise wird man im Falle wässriger Lithiumsalzlösungen mit einer merklichen Konzentrationsabhängigkeit des Isotopieeffekts zu rechnen haben.

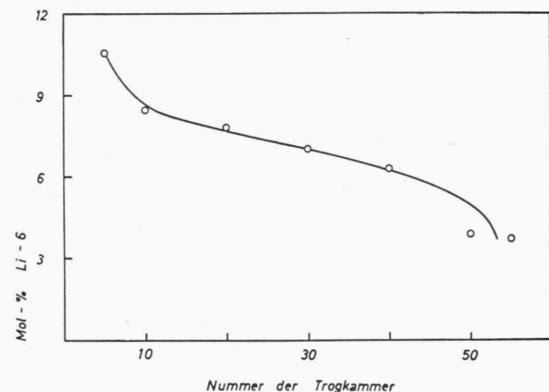


Abb. 5. Trennung I: Die Verteilung von Li-6 längs des Troges nach 9 Tagen (Trennfaktor 3,1 zwischen den Enden).

⁸ A. BONNIN U. M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris **243**, 1112 [1956].

⁹ H. ARNIKAR U. M. CHEMLA, Proc. Int. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam 1958, S. 298.

¹⁰ A. KLEMM, H. HINTENBERGER U. P. HOERNES, Z. Naturforschg. **2 a**, 245 [1947].

¹¹ A. LUNDÉN, S. CHRISTOFFERSON U. A. LODDING, Z. Naturforschg. **13 a**, 1034 [1958].

¹² A. LUNDÉN, E. U. MONSE U. N. G. SJÖBERG, Z. Naturforschg. **11 a**, 75 [1956].

¹³ M. CHEMLA, C. R. Acad. Sci., Paris **242**, 1450 [1956].

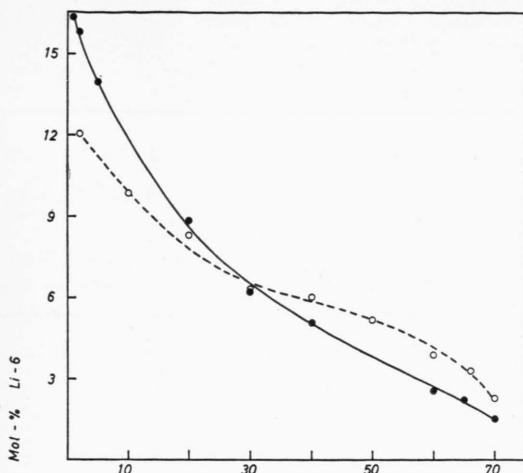


Abb. 6. Trennung II: Die Verteilung von Li-6 längs des Troges nach 12,7 Tagen (gestrichelt) und 32,8 Tagen (ausgezogene Kurve). Trennfaktor 5,9 bzw. 12,8.

Abszisse: Nummer der Trogkammer.

Die Abb. 5 und 6 schließlich zeigen den Verlauf des Molenbruchs von Li-6 längs des Troges, und zwar bei Trennung I nach 9 Betriebstagen, bei Trennung II nach 12,7 und 32,8 Tagen. Offensichtlich ist nach 32,8 Tagen die Endtrennung praktisch erreicht. Man findet als Trennfaktor zwischen den jeweils äußersten Meßpunkten der Abb. 5 bzw. 6:

$$Q_I = 3,1 \text{ (9 Tage)},$$

$$Q_{II} = 5,9 \text{ (12,7 Tage)} \text{ bzw. } 12,8 \text{ (32,8 Tage).}$$

Nimmt man für den Beweglichkeitsunterschied der isotopen Ionen ${}^6\text{Li}^+$ und ${}^7\text{Li}^+$ einen mittleren Wert von rund 0,08% an, dann läßt sich auf Grund der beobachteten Trennfaktoren die unter den jeweiligen Betriebsdaten erreichte Bodenzahl angeben:

$$n_{BII} = 3180 \text{ (32,8 Tage).}$$

$$n_{BI} = 1440 \text{ (9 Tage),}$$

Nitrogen Isotope Exchange between Liquid N₂O₃ and NO at Low Temperature and Elevated Pressure*

By E. U. MONSE, LOIS NASH KAUDER and W. SPINDEL

Department of Chemistry, Rutgers, The State University, Newark 2, New Jersey/U.S.A.
(Z. Naturforschg. **18 a**, 235—241 [1963]; eingegangen am 22. November 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

The single stage separation factor, α , for nitrogen isotope exchange between liquid N₂O₃—N₂O₄-mixtures and their vapor has been measured at temperatures ranging from -76°C to room temperature and pressures between 1 atm. and 7.4 atm.

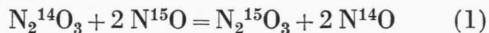
At -76°C and 1 atm.,	$\alpha = 1.061 \pm 0.003$;
at -23°C and 1 atm.,	$\alpha = 1.034 \pm 0.002$;
at $+23^\circ\text{C}$ and 2.1 atm.,	$\alpha = 1.017 \pm 0.002$;
at $+23^\circ\text{C}$ and 7.4 atm.,	$\alpha = 1.030 \pm 0.002$.

The results are compared with values, calculated from spectroscopic data for N₂O₃, N₂O₄, NO and NO₂. The value of $\alpha = 1.030$ found at room temperature and 7.4 atm. pressure enhances the usefulness of the N₂O₃—NO-system for separating the nitrogen isotopes, since it eliminates the need of refrigeration.

In recent years several new processes for concentrating nitrogen-15 have been explored and developed, motivated at least partly by the low neutron absorption cross-section of this isotope and the possibility of a large scale application in nuclear reactors. The most promising systems for a large scale con-

centration include exchange between nitric acid and nitric oxide¹, distillation of liquid nitric oxide², and exchange between liquid N₂O₃ and nitric oxide³.

The latter system, which may be represented by the equation



BERGEN, Helv. Chim. Acta **42**, 1975 [1959]. — K. CLUSIUS, K. SCHLEICH and M. VECCHI, Helv. Chim. Acta **42**, 2654 [1959]. — K. CLUSIUS and K. SCHLEICH, Helv. Chim. Acta **42**, 232 [1959]. — K. CLUSIUS and M. VECCHI, Helv. Chim. Acta **42**, 1921 [1959]. — K. CLUSIUS, K. SCHLEICH and M. VECCHI, Helv. Chim. Acta **44**, 343 [1961].

¹ E. U. MONSE, W. SPINDEL, LOIS NASH KAUDER and T. I. TAYLOR, J. Chem. Phys. **32**, 1557 [1960].

* Supported in part by a grant from the U.S. Atomic Energy Commission.

¹ W. SPINDEL and T. I. TAYLOR, J. Chem. Phys. **24**, 626 [1956]; Trans. N.Y. Acad. Sci. **19**, 3 [1956]. — T. I. TAYLOR and W. SPINDEL, Proc. Int. Symposium of Isotope Separation, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1958, p. 158.

² K. CLUSIUS and K. SCHLEICH, Helv. Chim. Acta **41**, 1342 [1958]. — K. CLUSIUS, M. VECCHI, A. FISCHER and U. PIES-