

Die Konzentrationsabhängigkeit des Trennfaktors der Lithiumisotope beim Ionenaustausch

Von G. DICKE und K. RICHTER

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **19 a**, 111–114 [1964]; eingegangen am 19. September 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Es wurde gefunden, daß der Trennfaktor der Lithiumisotope beim System Polystyrolaustauscher-Lösung ein Maximum durchläuft. Dieser Effekt läßt sich deuten, wenn man annimmt, daß die Kurven der logarithmischen Aktivitätskoeffizienten der beiden Isotope sich überschneiden.

In den letzten Jahren wurde in einer Reihe von Arbeiten über die beim Ionenaustausch der Lithiumisotope auftretenden Trenneffekte berichtet^{1, 2}. Es wurden dabei vorwiegend Trennfaktoren an verschiedenen Austauschern studiert und dabei auch die Abhängigkeit vom Vernetzungsgrad der Polystyrolsulfonsäure-Harze untersucht. GLÜCKAUF³ konnte zeigen, daß man die Zunahme des Trennfaktors mit steigendem Vernetzungsgrad überraschend gut auf Grund der Theorie konzentrierter Elektrolyte berechnen kann, wobei der Trennfaktor durch die verschiedenen PAULINGschen Ionenradien der beiden Isotopen bedingt ist. KAKIHANA⁴ hat auch den Einfluß des Lösungsmittels selbst studiert und insbesondere die Wirkung von Äthanol- und Aceton-Zusätzen untersucht. Er hat dabei hervorgehoben, daß der Trennfaktor unter Umständen noch von Dissoziationsgleichgewichten beeinflusst werden kann, die in der Lösung oder im Austauscher auftreten können.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die Frage angeschnitten, inwieweit eine Abhängigkeit des Trennfaktors von der Konzentration der Lösung besteht. Dabei haben wir uns auf das Gebiet niedriger Konzentrationen beschränkt, wo wegen des Auftretens eines Minimums beim logarithmischen Aktivitätskoeffizienten das Verhalten von Elektrolytlösungen besonders interessant wird.

Bei den bisherigen Versuchen wurde der Elementartrennfaktor meist nicht auf direktem Wege bestimmt, sondern auf Grund eines chromatographischen Vervielfältigungsverfahrens gewonnen. Da hierbei die Konzentration weder konstant noch ge-

nau definiert ist, war ein solches Verfahren für unseren Zweck nicht brauchbar. Die von uns durchgeführte direkte Bestimmung des relativ kleinen Elementartrennfaktors erforderte nicht nur eine präzise massenspektrometrische Bestimmung, sondern auch eine peinlich sorgfältige Aufbereitung der Proben, da gerade hierbei oft ganz erhebliche Trennfaktoren auftreten können. Das haben wir in umfangreichen Voruntersuchungen geklärt.

1. Das Versuchsmaterial

Als Austauscher verwandten wir hauptsächlich Polystyrolsulfonsäure-Harze (25% DVB), die als Perlpolymerisat in Form kleiner Kügelchen vorlagen (Durchmesser ungefähr 0,5 mm und kleiner). Durch Heptanzusatz vor dem Polymerisationsvorgang wurde dieser Austauscher porös gemacht. In einigen Nebenversuchen kamen noch zwei andere Austauscher zur Anwendung, von denen der eine mit 12% DVB vernetzt war und mehr körnige Struktur hatte, während der andere zu 16% vernetzt war und dem oben Beschriebenen weitgehend ähnlich war. Die Vorbehandlung bestand in mehrmaligem Umladen von der H- auf die Li-Form, wonach der Austauscher dann lufttrocken in der H-Form unter Verschluss aufbewahrt wurde und in dieser Form zum Einsatz kam.

Das Lithium gelangte in Form des Hydroxids und des Chlorids zur Anwendung. Die verschiedenen Lithiumlösungen stellten wir aus Standardlösungen durch Verdünnen mit destilliertem Wasser her. Diese waren aus den käuflichen Salzen (LiCl und LiOH) hergestellt worden. Für die Versuche mit Alkoholzusatz verwendeten wir reines Methanol.

¹ D. A. LEE u. G. M. BEGUN, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 2332 [1959]. — D. A. LEE, *ibid.* **83**, 1801 [1961].

² R. LINDNER u. T. BERGDAHL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. **64**, 919 [1960]; (dort auch weitere Literaturangaben).

³ E. GLÜCKAUF, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5262 [1959].

⁴ H. KAKIHANA, J. Chim. Phys. **60**, 81 [1963].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

2. Die Meßtechnik

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen des Isotopenverhältnisses gelegt, da bei den Lithiumisotopen, teils während der eigentlichen Probenaufbereitung, teils in der Ionenquelle des Massenspektrometers Trenneffekte auftreten können, die falsche Resultate vortäuschen könnten.

Zur Messung des Isotopenverhältnisses am festen LiCl stand ein 60°-Massenspektrometer Nierscher Bauart zur Verfügung, das mit einer Spezialionenquelle für Festkörperuntersuchungen ausgerüstet war (Abb. 1). Die Substanz befindet sich in einer Meßküvette (Abb. 2), die in einen kleinen Ofen eingeschoben wird. Dieser wird durch die Heizwicklung soweit erhitzt, bis der Dampfdruck ausreicht, um genügend LiCl-Moleküle in Richtung zum Ionisator, einem elektrisch geheizten Wolframfaden ($T \sim 2500^\circ\text{K}$), austreten zu lassen.

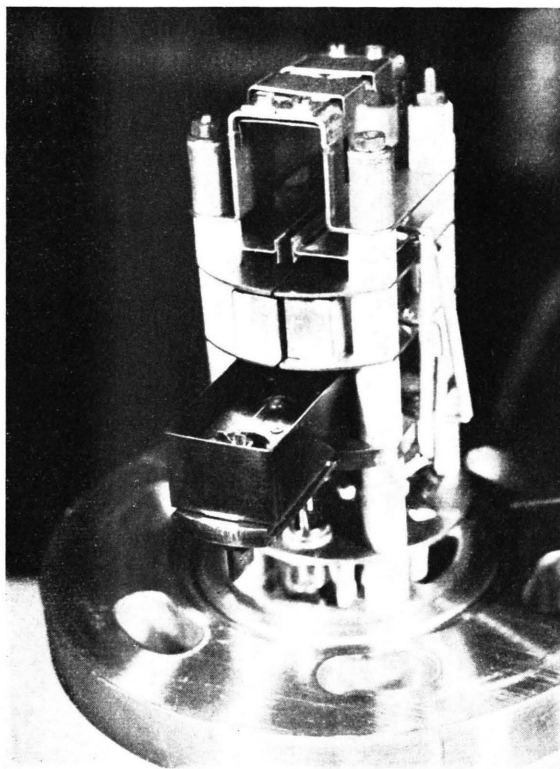


Abb. 1. Die Ionenquelle.

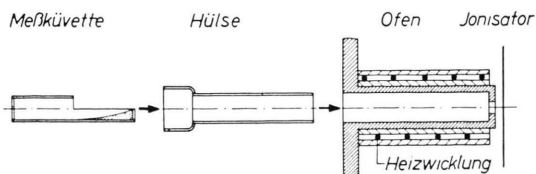


Abb. 2. Ofen und Ionisator.

Hier zerfallen die Moleküle, und die auf Grund des LANGMUIR-Effektes entstehenden positiven Li-Ionen werden durch ein ionenoptisches System abgezogen, fokussiert und beschleunigt. Dieser Ionenstrom ganz bestimmter Energie, gegeben durch die Beschleunigungsspannung, wird in dem folgenden magnetischen Sektorfeld nach dem Verhältnis e/m getrennt und mittels einfacher Richtungsfokussierung auf den Auffängerspalt abgebildet. Der Auffängerstrom gelangt über einen Gleichstromverstärker zur Registrierung an einen Schreiber. Die einzelnen Massen werden durch Variation des Magnetfeldes am Auffänger vorbeigeführt.

Damit die Messungen mit der gewünschten Genauigkeit und Reproduzierbarkeit von 0,1% durchgeführt werden konnten, wurde die Quelle wie folgt konstruiert:

a) Das ionenoptische System ist feststehend und braucht bei Reparaturen am Verdampfer oder Ionisator nicht demontiert zu werden. Dadurch ist eine konstante Ionenoptik gewährleistet.

b) Verdampfer und Ionisator bilden eine austauschbare Einheit, die in die eigentliche Ionenquelle eingeschoben wird. In Abb. 1 ist dieser Einschub mit Ionisationsfaden und Ofenöffnung gut zu erkennen.

c) Um den memory-Effekt möglichst klein zu halten, wird die die Probe enthaltende Platinküvette in eine Platinhülse geschoben, die eng an der Ofenwand anliegt (Abb. 2). Diese Platingeräte lassen sich insbesondere durch Ausglühen bequem reinigen und verhindern ein Bedampfen der Ofenwände. Durch diese Maßnahmen konnte der memory-Effekt soweit herabgedrückt werden, daß er innerhalb der Fehlergrenze der Messungen liegt.

Selbstverständlich ist dabei eine hohe Stabilisation der elektrischen Versorgung der Ionenquelle. Außerdem wurde darauf geachtet, daß der Ionenstrahl möglichst ohne Berührung der Blenden durch das Ablenkensystem fliegt.

Damit konnte erreicht werden, daß der Fehler von der Ionenquelle her unter 0,05% liegt, wenn ungefähr 50 Einzelmessungen für einen Wert gemacht werden (Dauer etwa 1,5 Stdn. — ohne Aufheiz- und Abheizzeit). Pro Tag konnte eine Messung gemacht werden, da ohne Schleuse gearbeitet wurde.

Eine nicht zu verachtende Fehlerquelle liegt in den Isotopieeffekten bei der Probenaufbereitung. Es mußte peinlich darauf geachtet werden, daß dabei keine Kristallisation auftritt, welche mit einem erheblichen Trenneffekt verbunden ist. Durch sorgfältige Aufbereitung kann auch der Fehler von dieser Seite in den gewünschten Grenzen gehalten werden, so daß wir z. B. Werte des Isotopenverhältnisses wie 12,52 und 12,54 noch unterscheiden können. Die Probenmenge ist so groß gewählt, daß während einer Messung keine Zeitabhängigkeit des Isotopenverhältnisses auftritt; bei kleineren Proben, die im Laufe einer Messung fast ganz aufgebraucht werden, würde man das feststellen.

3. Die Versuche

Um den Elementartrenneffekt bei einer bestimmten Konzentration zu erhalten, benützten wir ein

statisches Verfahren. Wir brachten eine bestimmte Menge von einem Austauscher in der H-Form mit jeweils 25 ml LiOH-Lösung einer vorgegebenen Konzentration in einem Erlenmeyer-Kolben zusammen und warteten unter Rühren das Austauschgleichgewicht ab. Danach wurde die verbleibende Lösung von der Austauscherphase getrennt und das neue Isotopenverhältnis der Lösung gemessen. Da die Bestimmung des letzteren in der Austauscherphase eine umständliche und unter Umständen eine mit Isotopieeffekten verbundene Aufbereitung erforderlich gemacht hätte, haben wir dieses Verhältnis aus der durch Titration bestimmten, ausgetauschten Lithiummenge und der Änderung des Isotopenverhältnisses der Lösung ermittelt. Es gilt nämlich, wenn wir mit 7_6V_0 das Isotopenverhältnis der Ausgangslösung, mit 7_6V_A bzw. 7_6V_L das nämliche Verhältnis nach der Gleichgewichtseinstellung im Austauscher bzw. in der Lösung bezeichnen:

$$m_A {}^7_6V_A + m_L {}^7_6V_L = m_0 {}^7_6V_0; \quad (1)$$

m_0 bedeutet dabei die Ausgangsmenge an Lithium, m_A und m_L die nach der Gleichgewichtseinstellung im Austauscher bzw. in der Lösung befindlichen Mengen. Damit ergibt sich für den Trennfaktor:

$${}^7_6V_L / {}^7_6V_A \equiv \gamma = \frac{m_0 {}^7_6V_0 - m_A {}^7_6V_A}{{}^7_6V_A m_L}. \quad (2)$$

Während wir bei den Versuchsreihen die Ausgangskonzentration änderten, sorgten wir dafür, daß das Verhältnis

$$\frac{\text{Ionenaustauschermenge}}{\text{Lithiumkonzentration}} = K$$

einen konstanten Wert behielt, um bei jeder Konzentration vergleichbare Bedingungen anzutreffen. Je höher also die Lithium-Konzentration war, desto

K	Anfangskonz. [Li] _a [-normal]	Austauscher [gr]	Isotopenverhältnis der Lösung ± 0,002	Endkonz. [Li] _e [-normal]	γ
3,19	0,048	0,312	12,52	0,0568	1,0000
	0,131	0,417	12,56	0,0768	1,006
	0,157	0,5	12,60	0,0928	1,012
	0,196	0,625	12,58	0,1151	1,010
	0,261	0,831	12,53	0,156	1,002
4,78	0,157	0,75	12,52	0,0598	1,0000
	0,196	0,937	12,56	0,0755	1,004
	0,218	1,037	12,58	0,0867	1,0065
	0,261	1,247	12,61	0,1035	1,010
	0,325	1,552	12,57	0,1257	1,006
	0,392	1,865	12,52	0,1564	1,000

Tab. 1. Trennfaktor der Lithiumisotope (LiOH) an Polystyrol-austauscher (25% DVB).

mehr Austauscher stand auch zur Verfügung. Es wurden zwei derartige Versuchsreihen mit verschiedenen K -Werten durchgeführt und die Ergebnisse in Tab. 1 zusammengestellt. Der Ausgangswert unseres Isotopenverhältnisses ist dabei ${}^7_6V_0 = 12,52$.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 3 als Funktion der Endkonzentration der Lösung graphisch dargestellt. Man entnimmt daraus, daß der Trennfaktor in Abhängigkeit von der Konzentration

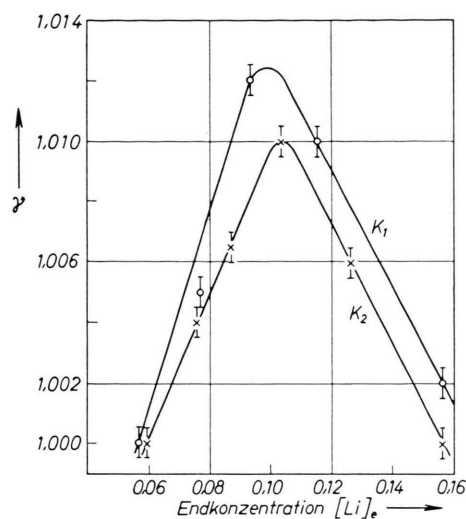


Abb. 3. Trennfaktor γ der Lithiumisotope.

ein ausgeprägtes Maximum durchläuft. Die Meßwerte, die wir bei beiden Versuchsreihen erhalten haben, liegen nicht auf einer einzigen Kurve. Diese Aufspaltung rührt offenbar von einem kinetischen Relaxationseffekt her, den wir im Rahmen einer anderen Arbeit erklären wollen.

Wir haben daneben noch eine Reihe orientierender Versuche mit anderen Austauschern, Lösungen und Lösungsmitteln durchgeführt, um zu erfahren, ob dieser Effekt auf das vorliegende System beschränkt ist. In Tab. 2 sind derartige Versuche zusammengestellt. Bei diesen wurde LiCl an Stelle von LiOH verwandt.

Dabei haben wir darauf verzichtet, das Isotopenverhältnis im Austauscher zu ermitteln. Deshalb ist es nicht möglich, den wirklichen Trennfaktor anzugeben und wir haben an dessen Stelle das Verhältnis ${}^7_6V_L / {}^7_6V_0$, also die relative Änderung des Isotopenverhältnisses in der Lösung als charakteristisches Maß für die Größe des Trenneffektes benützt. Diese Größe ist naturgemäß immer kleiner als der wirkliche Trennfaktor. Auf alle Fälle kann man aber aus Tab. 2 entnehmen, daß auch hier ein Maximum etwa

Austauscher [gr]	Anfangs- konzentration [Li] _a	Isotopen- verhältnis der Lösung ± 0,002	Anreicher- ungsfaktor $\frac{7}{6}V_L/\frac{6}{7}V_0$ ± 0,0002
25 DVB	0,5	0,15-n.	12,54
	0,833	0,25	12,55
	0,25	0,075	12,59
	0,25	0,075	12,52
	2,5	0,75	12,50
16 DVB	5,0	1,5	12,51
	0,28	0,083-n.	12,52
	0,416	0,125	12,53
	0,626	0,188	12,57
	0,833	0,25	12,53
12 DVB	0,28	0,083-n.	12,52
	0,416	0,125	12,56
	0,5	0,15	12,55
	0,628	0,1875	12,51
	0,833	0,25	12,52

Tab. 2. Anreicherungsfaktoren der Lithiumisotope (LiCl).

bei derselben Konzentration wie im Hauptversuch auftritt. Weitere Versuche mit Methanol-Zusatz unter den Bedingungen des Maximums ergaben durchweg eine Abnahme des Trenneffektes in der Umgebung einer 0,1-n. Lösung.

4. Diskussion und Literaturvergleich

Unser Maximalwert ist wesentlich höher als die bisher in der Literatur^{1, 2} angegebenen Werte. Das ist ohne weiteres verständlich, weil bei den dort angewandten chromatographischen Trennmethode ein Mittelwert über einen größeren Konzentrationsbereich ermittelt wurde. Dagegen hat KAKIHANA⁴ die Elementartrennfaktoren ebenfalls mittels eines statischen Verfahrens bestimmt und dabei mit 0,1-n. Lösungen gearbeitet. Soweit seine Ergebnisse mit den unseren vergleichbar sind, kommen sie tatsächlich recht gut an die unseren heran. So hat KAKIHANA beim System LiOH – Polystyrolaustauscher (35% DVB) einen Trennfaktor von 1,008 gefunden, während wir auf einen solchen von 1,01 kommen. Wir müssen dazu noch bemerken, daß ein porös gemachter Austauscher, wie wir ihn verwandten, sich wie ein solcher mit höherem Vernetzungsgrad verhält⁵, weshalb wir auch einen höheren Trennfaktor erwarten können.

Um das Auftreten eines Maximums zu verstehen, muß man sich zunächst klar machen, daß der Trennfaktor bei Vernachlässigung des Kapillardrucks⁵

einfach durch das logarithmische Verhältnis der Aktivitätskoeffizienten gegeben ist⁶. Dabei muß, worauf KAKIHANA⁴ hingewiesen hat, noch die unvollständige Dissoziation des LiOH berücksichtigt werden und somit der Aktivitätskoeffizient bei der wirklich vorhandenen Ionenkonzentration gewählt werden.

Da bei unseren Versuchen die Verhältnisse in der Austauscherphase praktisch gleichbleiben, brauchen wir nur noch die Differenz der logarithmischen Aktivitätskoeffizienten in der Lösung zu betrachten. In Abb. 4 ist beispielsweise der Verlauf des A.K. von LiCl nach der Theorie von WICKE und EIGEN⁷, die sich gut den experimentellen Daten anpassen läßt, dargestellt. Bei Isotopen müssen wir uns diese Kurve in 2 Äste aufgespalten denken. Wäre die Aufspaltung nun so, wie wir es in Abb. 4 gestrichelt dar-

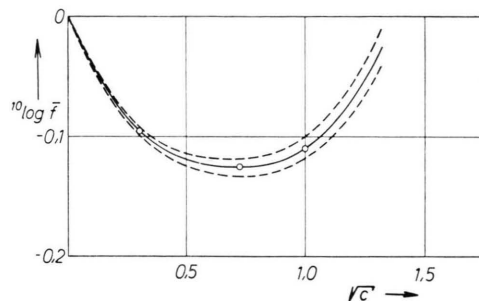


Abb. 4. Aktivitätskoeffizient von LiCl.

gestellt haben, so wäre der von uns beobachtete Trenneffekt nicht zu erklären, vielmehr müßte dieser mit steigender Konzentration der Außenlösung kleiner werden, weil die letztere sich der Konzentration im Austauscher immer mehr annähert, womit die erwähnten Differenzen einander gleichkommen.

Um unsere eigenen Beobachtungen zu erklären, muß man annehmen, daß sich die fraglichen Kurven mindestens einmal überschneiden. Auf Grund einer solchen Annahme ließe sich das Auftreten des von uns beobachteten Maximums erklären. Bevor wir aber den wirklichen Verlauf dieser Aktivitätskurven bzw. ihrer Differenzen konstruieren können, müssen wir unsere Messungen erst auf einen größeren Konzentrationsbereich ausdehnen. Darüber hinaus muß auch noch die Frage geklärt werden, inwieweit eventuell die zuvor erwähnte Dissoziationskonstante der beiden Lithiumisotope zu diesem Effekt einen Beitrag liefern kann.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung einer Sachbeihilfe zur Entwicklung der Ionenquelle.

⁵ G. DICKEL u. K. BUNZL, Z. Phys. Chem., im Druck.

⁶ Z. B. G. DICKEL, Z. Phys. Chemie **25**, 3 [1960].

⁷ E. WICKE u. M. EIGEN, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. **57**, 319 [1953].