

Ein experimenteller Beitrag zum Problem der Isotopentrennung auf chemischem Wege. II*.

Von
G. Wagner und A. Pelz.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Technischen Hochschule Wien.

(Eingelangt am 7. März 1955.)

Führt man eine teilweise Fällung von Lithiumkarbonat aus einer konzentrierten Lösung von Lithiumchlorid mittels eines konzentrierten Gemisches von Ammonium- und Natriumkarbonatlösung durch und wiederholt diesen Vorgang einige Male, so kann eine Anreicherung des schwereren Lithiumisotopes im Niederschlag massenspektrometrisch festgestellt werden. Bezugnehmend auf die zusammen mit *M. J. Higatsberger* veröffentlichte kurze Mitteilung¹ sollen hier die näheren Angaben über die Ausführung der chemischen Fällung sowie Ergebnisse bei weiteren Untersuchungen mitgeteilt werden.

Im Frühjahr 1950 vertraten anlässlich einer Diskussion in privatem Rahmen die Herren Professor Dr. *A. Luszczak* † und Professor Dipl.-Ing. *H. Zukriegel* die Ansicht, es könne bei einer chemischen *Fällung* aus sehr verdünnten Lösungen unter Einhaltung ganz bestimmter Kautelen zu einer Verschiebung von Isotopenverhältnissen kommen. Schon 1935 hatten bekanntlich *Urey* und Mitarbeiter² in einer theoretischen Arbeit gezeigt, daß eine Verschiebung des Isotopenverhältnisses mit Hilfe chemischer *Austauschreaktionen* möglich sein muß.

Einer von uns (*W.*) vertrat dagegen damals die Meinung, daß bei jeder chemischen Fällung — wenn nur ein genügender Prozentsatz der gesamten vorhandenen Ionen ausgefällt wird —, insbesondere bei den chemischen Elementen mit niedrigem Atomgewicht, es zu einer nachweisbaren Anreicherung schwererer Isotope im Niederschlag kommen müsse.

Für diese 1952 begonnenen Untersuchungen wurde eine *Lithium*-verbindung aus folgenden Gründen ausgewählt: Erstens beträgt der

* Herrn Prof. Dr. *E. Abel* zu seinem 80. Geburtstag gewidmet.

¹ *G. Wagner, A. Pelz und M. J. Higatsberger*, Mh. Chem. 85, 464 (1954).

² *H. C. Urey und L. J. Greiff*, J. Amer. Chem. Soc. 57, 321 (1935).

prozentuale Unterschied der Massenzahlen von ^6Li und ^7Li 16,6% (bezogen auf ^6Li), ist also relativ groß, weshalb — unter Umständen — mit einem relativ leicht nachweisbaren Affinitätsunterschied zu rechnen ist. Zweitens ist die massenspektroskopische Untersuchung des Lithiums besonders einfach, weil Lithium nur zwei Isotope besitzt und sich als Aluminium-Doppelsilikat leicht thermisch anregen lässt. Für die Wahl des *Karbonats* als Fällungsform für die Lithiumionen sprechen weiter die folgenden, chemischen Gründe: Lithiumkarbonat lässt sich einerseits durch Lösen in der entsprechenden Säure einfach und mühelos wieder in das zur Wiederholung der Fällungsoperation benötigte Salz überführen; andererseits besitzt es in Wasser eine hinreichend große Löslichkeit, die durch Zugabe von Ammonsalzen in weiten Grenzen variiert werden kann, wodurch eine eventuell auftretende Austauschreaktion mit der Lösung begünstigt wird.

Über die zur Fällungsreaktion verwendeten *Lösungen* seien folgende Angaben gemacht:

A. Die Lithiumsalzlösung wurde durch Lösen verschiedener zur Verfügung stehender Lithiumpräparate (Chlorid, Karbonat, Hydroxyd) in dest. Wasser bzw. der nötigen Menge Salzsäure erhalten. Zur Abscheidung etwa vorhandener Spuren von Nichtalkalien wurde durch Zusatz von wenig Ammonphosphat, Ammonoxalat und Ammonkarbonat eine induzierte Fällung vorgenommen. Filtration der durch langes Absitzen geklärten Lösung ergab eine farblose, neutrale Lösung von Lithiumchlorid, in der sich qualitativ keine störenden Anionen oder Kationen nachweisen ließen. Schließlich wurde der Lithiumgehalt der Lösung bestimmt und durch Verdünnen genau auf einen Gehalt von 200,0 g Lithiumchlorid je Liter Lösung eingestellt. Insgesamt standen für die 1. Versuchsreihe 8375 ml Lösung mit einem Gehalt von 1675 g Lithiumchlorid, für die 2. Versuchsreihe 5000 ml Lösung mit einem Gehalt von 1000 g Lithiumchlorid zur Verfügung.

B. Als Karbonatlösungen dienten:

1. Eine volumsäquivalente ammoniakalische Lösung von Ammonkarbonat mit einem Gehalt von 227 g $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ je 1000 ml Lösung;

2. eine Natriumkarbonatlösung mit einem Gehalt von 200 g Na_2CO_3 (4/5 volumsäquivalent) je 1000 ml Lösung. Eine volumsäquivalente Lösung von Natriumkarbonat in Wasser (250 g je 1000 ml) lässt sich bei Raumtemperatur wegen der zu geringen Löslichkeit des Natriumkarbonats nicht herstellen.

Für die *Ausführung* der Versuche war zunächst maßgebend, daß — aus rein arbeitstechnischen Gründen (die Menge an gefälltem Lithiumkarbonat sollte nach etwa 15 bis 20 durchgeführten Fällungen noch einige Zehntelgramm bis Gramm betragen) — je Fällung etwa 60 bis 70% der ursprünglich vor der Fällung in der Lösung vorhanden gewesenen Menge an Lithiumsalz als Niederschlag vorliegen sollte.

In einer Reihe von *Vorversuchen* mit Gemischen von Ammoniumkarbonat- und Natriumkarbonatlösungen wurde das Mischungsverhältnis der beiden Fällungsmittel ermittelt, mit dem man bei Einhaltung der

oben angegebenen Konzentrationen eine Ausbeute von etwa 60 bis 70% an Lithiumkarbonat je Fällung erhält.

Bei den Vorversuchen wurden stets je 100 ml der Lithiumchloridlösung verwendet. Die Fällung erfolgte derart, daß in die mittels eines Rührwerkes *sehr intensiv* bewegte Lösung bei Raumtemperatur (20°C) die Lösung des Gemisches von Natriumkarbonat und Ammoniumkarbonat aus einem Tropftrichter langsam eingetragen wurde. Nach beendetem Zutropfen (je Sek. 2 Tropfen) wurde noch kurz weitergerührt und dann 12 Stdn. ruhig absitzen gelassen. Der Niederschlag wurde dann quantitativ auf einer Nutsche über einem Papierfilter scharf abgesaugt und abgepreßt. Das Auswaschen geschah mit drei Portionen von jeweils soviel ml dest. Wasser, als das Volumen der ursprünglichen Lithiumchloridlösung betragen hatte. Die erste Portion an Waschwasser wurde in das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wurde, eingesetzt und bei abgestellter Saugpumpe möglichst gleichmäßig auf den Niederschlagskuchen aufgeträufelt. Nach dem Einsickern des Waschwassers wurde unter gleichzeitigem Abpressen scharf abgesaugt. Die 2. und 3. Waschung erfolgte in prinzipiell gleicher Weise, nur wurde das Waschwasser in dem Becherglas, in welchem die Fällung durchgeführt worden war, bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Der gewaschene und gut abgesaugte Niederschlag wurde möglichst quantitativ in eine Porzellanschale gebracht und 6 Stdn. im Trockenschrank bei 150°C getrocknet.

Die folgende Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die erhaltenen *Resultate*.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Lithiumchlorid eingesetzt	Fällungsmittel ange- wendet in Prozent der äquivalenten Menge		Lithium- karbonat erhalten %	Ausbeute in Prozent bezogen auf das ein- gesetzte Lithium %
		Ammon- karbonat %	Natrium- karbonat %		
1	100 ml 20 g LiCl	100	—	7,01	40,2
2	100 „ 20 „ „	200	—	4,35	24,95
3	100 „ 20 „ „	70	—	7,38	42,3
4	100 „ 20 „ „	—	70	9,76	56
5	100 „ 20 „ „	30	100	10,2	58,6
6	100 „ 20 „ „	20	80	10,3	59,1
7	100 „ 20 „ „	10	90	11,32	64,9

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde die *Fällungsart* des Versuches 7 für die Ausführung der *Hauptversuche* gewählt. Das erhaltene Lithiumkarbonat (rund 65% der eingesetzten Menge werden gefällt, 35% bleiben

in Lösung) wurde nach jeder Fällung, unter Vermeidung eines Säureüberschusses, in Salzsäure gelöst und die Lösung auf einen Gehalt von 200 g Lithiumchlorid je 1000 ml verdünnt, dann die nächste Fällung durchgeführt. Da zu Anfang der Fällungsreihen größere Mengen an Substanz zu verarbeiten waren, mußten die einzelnen Fällungsstufen in mehreren Chargen durchgeführt werden.

Bei der 1. Versuchsreihe wurden nach 17 durchgeföhrten Fällungen aus 8375 ml Lösung, die 1675 g Lithiumchlorid gelöst enthielt, eine Menge von 0,820 g Lithiumkarbonat (entsprechend 0,942 g LiCl) erhalten. Nach 17 Fällungen bei der 2. Versuchsreihe wurden aus 5000 ml Lösung, die 1000 g Lithiumchlorid gelöst enthielt, eine Menge von 0,49 g Lithiumkarbonat (entsprechend 0,562 g LiCl) erhalten. Die erhaltenen Mengen Endprodukt sind etwas geringer als den errechneten Mengen entspricht, was durch unvermeidliche kleine Verluste zu erklären ist.

Für die Untersuchungen im Massenspektrometer, einem 15° magnetischen Sektorfeldinstrument, über das Herr Dr. M. J. Higatsberger gesondert berichtet wird, wurde je ein kleiner Anteil der zurückbehaltenen Ausgangsprodukte und der Endprodukte der 1. und 2. Versuchsreihe in die für die Ionenquelle benötigte Verbindung $\text{Li}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_3$ (β -Eukryptit) nach den Angaben von J. P. Blewett und E. J. Jones³ übergeführt. Stöchiometrische Mengen von Lithiumkarbonat, kristallisiertem Aluminiumnitrat und Siliziumdioxyd wurden nach innigem Vermischen in einem Platintiegel vorsichtig erhitzt. Nach dem Entweichen aller flüchtigen Komponenten (Kohlendioxyd, Wasserdampf, Stickoxyde) wurde die Masse im Sauerstoffgebläse niedergeschmolzen.

Für das verwendete Ausgangsmaterial wurde (loc. cit.¹) das Verhältnis

$${}^6\text{Li} : {}^7\text{Li} = 1 : 12,48 \pm 0,04$$

(Mittel aus 24 Messungen) gefunden, was einer Zusammensetzung aus ${}^6\text{Li} = 7,4_{\pm}2\%$ und ${}^7\text{Li} = 92,5_{\pm}8\%$ entspricht.

Wenn man (bezogen auf ${}^{16}\text{O} = 16,000000$) für ${}^6\text{Li}$ eine Massenzahl von 6,016952 und für ${}^7\text{Li}$ von 7,018203 einsetzt, so ergibt sich für das verwendete Ausgangslithium das (physikalische) Atomgewicht $6,9438 \pm 0,0018$.

Das Endprodukt der 1. Versuchsreihe (17 Fällungen) zeigte das Verhältnis

$${}^6\text{Li} : {}^7\text{Li} = 1 : 14,03 \pm 0,12$$

(Mittel aus 13 Messungen). Demnach war seine Zusammensetzung ${}^6\text{Li} = 6,6_{\pm}5\%$ und ${}^7\text{Li} = 93,3_{\pm}5\%$, was einem (physikalischen) Atomgewicht von $6,9514 \pm 0,0055$ entspricht.

³ J. P. Blewett und E. J. Jones, Physic. Rev. **50**, 464 (1936).

Das Endprodukt der 2. Versuchsreihe, die unter *Einbehaltung* der *völlig gleichen Bedingungen* bei den Fällungen nur zur *Kontrolle* durchgeführt wurde, zeigte nach 17 Fällungen das Verhältnis

$${}^6\text{Li} : {}^7\text{Li} = 1 : 14,04 \pm 0,12$$

(Mittel aus 14 Messungen).

Bei den Fällungsreaktionen wurde also das *schwere* Isotop ${}^7\text{Li}$ im *Niederschlag angereichert*. Berechnet man aus den Anreicherungen des schweren Isotopes ${}^7\text{Li}$ für die beiden Versuchsreihen (17 Fällungen) den Trennfaktor q , so findet man je Fällung, in ausgezeichneter Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen, den Wert $q = 1,0069$.

Wie weitere Versuche — über die zu gegebener Zeit berichtet werden soll — zeigten, ist dieser Trennfaktor jedoch merklich von der Art der Durchführung der Fällung, vom prozentualen Anteil des ausgefällten Niederschlages im Verhältnis zur Anfangsmenge und von der absoluten Konzentration der verwendeten Lösungen abhängig. Zweifellos sind die Vorgänge bei der Bildung des Niederschlages nach dem Einfallen eines Tropfens des Fällungsmittels recht kompliziert, wobei auch Diffusionsvorgänge eine Rolle spielen werden.

Ist auch der bei den oben angegebenen Fällungsbedingungen bei Lithium erzielte Trenneffekt sehr klein und reicht er daher auch nicht für die präparative technische Gewinnung von angereichertem schwerem Isotop aus, so können voraussichtlich Fällungen mit Zitronensäure (umgekehrter Temperaturkoeffizient der Löslichkeit und damit praktisch *partielle* Ausfällung durch Erwärmen der Lösung) zum Ziele führen. Einpressen von Kohlendioxyd führt zunächst zu einer Fällung des Lithiumions, bei entsprechenden Drücken aber später zur Wiederauflösung des gefällten Karbonates als Bikarbonat; durch Verminderung des Kohlendioxyddruckes fällt *partiell* wieder Lithiumkarbonat aus. Technisch sollte sich dieser Vorgang unschwer in einer kontinuierlich laufenden Apparatur ausführen lassen.

Der Isotopentrenneffekt als Folge chemischer Reaktionen kann — unter Umständen — sehr klein sein, darf aber nicht übersehen werden. Sicher kommen *partielle* Umfällungsvorgänge auch in der Natur vor (z. B. Stalaktiten-Skalagmiten), sie müssen daher stets in Erwägung gezogen werden, wenn man abschätzen will, wodurch die *Konstanz* oder *Nichtkonstanz* der experimentell bestimmten Atomgewichte (bei Ausschaltung aller methodischen und apparativen Fehler der Atomgewichtsbestimmung) bedingt ist.