Chlor-Isotopenseparation an einem wasserhaltigen Zirkondioxidaustauscher

Chlorine Isotope Separation Using an Hydrrous Zirconium Dioxide Exchanger

Klaus G. Heumann*, Klaus Baier und Gerald Wibmer

Institut für Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

Z. Naturforsch. **35b**, 642–647 (1980); eingegangen am 11. Januar 1980

Isotope Separation, Chlorine, Zirconium Dioxide, Column Experiments, Halide Separation

Hydrrous zirconium dioxide is used in column experiments for separating the halide ions as well as for isotope fractionation of chlorine. The preparation of the zirconium dioxide particles is carried out by homogeneous hydrolysis of a zirconyl chloride solution using hexamethylenetetramine. The separation order of the halides is I^- , Br^- and Cl^- in contrast to the inverse separation order using a strongly basic anion exchange resin. In chlorine isotope separation experiments an enrichment of $^{35}Cl^-$ is found in the first fractions, whereas the last fractions show a significant enrichment of $^{37}Cl^-$. This also indicates an inversion of the isotope separation compared with a strongly basic anion exchange resin. A dependence of the isotope fractionation on the concentration of the $NaNO_3$ solution used as eluant is found. With increasing concentration the isotope fractionation decreases. Using a 0.5 M $NaNO_3$ solution the elementary separation effect was calculated $\epsilon = 6,1 \cdot 10^{-4}$. This is one of the highest isotope fractionations known in a chloride isotope exchange system. The results show that the electrolyte behaviour of isotopes is comparable to that of a series of homologous elements.

Die Verwendung stabiler Isotope bei Markierungsversuchen erlangt heute in allen Bereichen der Naturwissenschaften eine stetig steigende Bedeutung. Dies erfordert einerseits die kostengünstige Anreicherung stabiler Isotope, was mit chemischen Systemen grundsätzlich möglich erscheint, und andererseits die Kenntnis von Isotopieeffekten, die in den entsprechenden Markierungssystemen auftreten können. Trotz dieser Aspekte sind vor allen Dingen die Kenntnisse von Isotopenseparationen in Elektrolytsystemen gering, wobei vergleichsweise mehr Untersuchungen an Metallkationen [1–7] als an Nichtmetallanionen [8, 9] vorliegen.

Allgemeingültige Regeln, die die Isotopenseparation in Elektrolytsystemen beschreiben, sind bisher unbekannt. Allerdings haben Untersuchungen von Lee und Begun am Lithium [10] sowie von Heumann *et al.* am Calcium [5, 7, 11] zu der Hypothese geführt, daß das Elektrolytverhalten von Isotopenpaaren mit demjenigen einer homologen Ionenreihe vergleichbar ist. Die von Heumann *et al.* [8] beschriebene Erhöhung des Isotopentrenneffekts der Chlorisotope beim Ionenaustausch an stärker gegenüber geringer vernetzten, stark basischen Polystyrolharzaustauschern hat diese Auffassung gestärkt. Dabei wurde jedoch in jedem Fall das

schwerere $^{37}Cl^-$ gegenüber dem leichteren $^{35}Cl^-$ Ion in der Lösungsphase eines solchen Systems angereichert, während in der homologen Halogenidreihe die Bindung des Halogenids am stark basischen Polystyrolanionenaustauscher von F^- nach I^- immer fester wird. Unsere Überlegung bezüglich der Vergleichbarkeit des Elektrolytverhaltens von Isotopenpaaren mit demjenigen einer homologen Ionenreihe ging nun dahin, daß ein Austauscher, der eine umgekehrte Selektivitätsreihenfolge der Halogenide zeigt, auch bei den Isotopen eine Inversion der Anreicherungsrichtung ergeben müßte.

Wasserhaltiges Zirkondioxid, dessen Wasser in Form von Hydroxogruppen am Zirkon gebunden ist, kann entsprechend seinem amphoterem Charakter nach Gl. (1) sowohl als Anionen- als auch als Kationenaustauscher fungieren [12]:

Bei niedrigen pH-Werten wird das Zirkondioxid umgebenden Lösung wird die Substanz entsprechend Gl. (1a) Anionenaustauscher-, bei hohen pH-Werten nach Gl. (1b) Kationenaustauschereigenschaften besitzen. Untersuchungen von Tustanowski [13] an einem wasserhaltigen Zirkondioxid mit Mikromengen von Halogeniden haben gezeigt, daß die Elutionsreihenfolge der Halogenide invers zu der-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Klaus G. Heumann.

jenigen an einem stark basischen Polystyrolharz-austauscher ist. Dies bedeutet, daß der Selektivitätskoeffizient K_S von X^- an einem wasserhaltigen Zirkondioxid, den man z. B. auf Nitrat beziehen kann, von I^- nach F^- hin zunimmt.

$$K_S(X_{NO_3}^-) = \frac{\text{mmol } X^- \text{ am Austauscher} / \text{mmol } X^- \text{ in Lösung}}{\text{mmol } NO_3^- \text{ am Austauscher} / \text{mmol } NO_3^- \text{ in Lösung}} \quad (2)$$

Der Ionenaustausch der beiden stabilen Chlorisotope ^{35}Cl und ^{37}Cl an wasserhaltigem Zirkondioxid läßt sich entsprechend Gl. (3) formulieren (Index L Lösung):

Die Gl. (3) zuzuordnende Gleichgewichtskonstante K_c entspricht in der Isotopenchemie dem Elementartrennfaktor $\alpha = 1 + \varepsilon$ (ε Elementartrenneffekt).

Die vorliegende Arbeit sollte nun einerseits untersuchen, ob die Inversion des Selektivitätsverhaltens der Halogenide an wasserhaltigem Zirkondioxid ($\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$) gegenüber einem Kunstharzaustauscher auch auf die Chlorisotope übertragbar ist. Ein solcher Nachweis wäre eine entscheidende Stützung der Vorstellung von der Vergleichbarkeit des Elektrolytverhaltens von Isotopenpaaren mit homologen Ionenreihen. Andererseits sind bisher keine Kenntnisse über Isotopentrenneffekte an anorganischen Ionenaustauschern vorhanden, wenn man von den wenigen Beispielen der Lithiumisotopenuntersuchung an Zeolithen absieht [14, 15].

Experimentelles

a) Präparation eines wasserhaltigen Zirkondioxidaustauschers

Hierbei haben wir uns stark an eine von Egly [16] beschriebene Präparationstechnik angelehnt, die die verzögerte, homogene Hydrolyse einer Zirkonylchloridlösung im Tropfen durch thermische Zersetzung von Hexamethylentetramin (HMTA) beinhaltet. Diese führt zu sehr gleichmäßigen $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Kügelchen, die gut als Füllung in einer chromatographischen Säule verwendet werden können.

38,5 g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ werden in 40 ml Wasser aufgelöst. Zu dieser Lösung werden 15 g Harnstoff sowie unter Rühren im Eiswasserbad 8 g HMTA gegeben und gelöst. Nach Zugabe von 0,5 g Natrium-Oktanolat wird die etwas schäumende Lösung zusammen mit 210 ml 1-Oktanol in einen 250 ml Rundkolben gegeben und durch Rühren mit einem Teflonklapprührer emulgiert. Die Rührgeschwindig-

keit beträgt 1000 U/min. Sodann wird der Kolben in ein 95 °C heißes Wasserbad getaucht, wodurch die Reaktion ausgelöst wird. Nach spätestens drei Minuten ist die Hydrolyse des ZrOCl_2 soweit fortgeschritten, daß sich die Teilchen verfestigt haben. Danach wird der Rundkolben sofort aus dem Wasserbad genommen und der Inhalt in eine Glasfilternutsche überführt. Es ist zu beobachten, daß die frisch synthetisierten Austauscherkörnchen bei einer Verweilzeit von über 3 min im heißen Rundkolben zu größeren Aggregaten zusammenklappen, was durch schnelles Abnutschen verhindert wird. Auf der Nutsche wird das Reaktionsprodukt nacheinander mit 200 ml heißem Wasser, 50 ml konz. Ammoniaklösung, 700 ml heißem Wasser, 100 ml Ethanol und 100 ml Ether gewaschen. Danach wird das Austauschermaterial 15 h bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Durchschnittlich werden pro Ansatz 17,8 g getrocknetes $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ erhalten.

Für die Versuche werden $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Kügelchen mit 45–90 µm Durchmesser durch Sieben ausgewählt. Der Anteil an diesem Korngrößenbereich kann durch Behandlung größerer Teilchen im Ultraschallbad erhöht werden, da mikroskopische Aufnahmen gezeigt haben, daß Teilchen > 90 µm vor allem aus Agglomeraten kleinerer Kügelchen bestehen.

Da feiner Abrieb der synthetisierten $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Teilchen ein Verstopfen der Fritte beim Säulenversuch zur Folge hat, wird das Material zusätzlich wie folgt behandelt: Die Kügelchen werden in einen 5 l Erlenmeyerkolben, der mit dest. Wasser gefüllt ist, gegeben und geschüttelt. Danach läßt man die Kügelchen absetzen und dekantiert den durch feine Teilchen trüben Überstand ab. Dies wird solange wiederholt, bis keine Trübung des Wassers mehr eintritt. Danach werden die Austauscherteilchen nochmals bei 120 °C getrocknet.

Eine nach [13] durchgeführte Präparation von $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ durch direkte Hydrolyse einer wäßrigen Zirkonylchloridlösung mit Ammoniak ergibt für säulenchromatographische Versuche sehr ungeeignete, zerklüftete Teilchen, die wenig abriebfest sind.

b) Säulenversuche

80 g des bei 120 °C getrockneten $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Austauschers, die im jeweiligen Elutionsmittel suspendiert sind, werden in eine auf 20 °C thermostatisierte Glassäule (Innendurchmesser 1,1 cm) gegeben, was einer Füllhöhe von 58 cm entspricht. Für die Isotopentrennversuche werden 2 mmol NaCl, gelöst in 0,5 ml Wasser, auf die Säule aufgetragen. Anschließend wird mit NaNO_3 -Lösungen der Konzentration 0,5, 1,0 bzw. 2,0 M eluiert. Alle Nitratlösungen sind mit HNO_3 auf einen pH = 2 eingestellt. Die Elutionsgeschwindigkeit beträgt 19 ml/h, wobei das Eluat fraktionsweise aufgefangen wird. In den einzelnen Fraktionen wird die Chloridkonzentration mit einer ionenselektiven Elektrode (Orion Research, Typ

96–17) bestimmt. Zur Bestimmung der Selektivitätsreihenfolge der Halogenide am Austauscher wird in gleicher Weise wie oben beschrieben nacheinander mit 2 mmol NaBr bzw. NaI verfahren. Die Elutionskurve des Bromids wird dabei mit einer bromidselektiven, diejenigen des Iodids mit einer iodidselektiven Elektrode ermittelt (Orion Research, Typ 94–35 bzw. 94–53).

c) Bestimmung von Selektivitätskoeffizienten

Ein Teil des nach a) hergestellten Austauschers wird mehrmals mit 1 M NaNO_3 -Lösung ($\text{pH} = 2$) behandelt, anschließend mit 250 ml dest. Wasser gewaschen und dann bei 120 °C getrocknet. Die so erhaltene NO_3^- -Form ergibt eine Kapazität von 0,50 mmol NO_3^-/g Austauscher. Je 0,8 g dieser Austauscherform werden mit 10 ml einer Lösung von $\text{pH} = 2$ versetzt, deren Summe an X^- und NO_3^- in der Lösung 0,25 mmol beträgt. In je 4 Versuchsreihen wird das Molverhältnis X^-/NO_3^- in der Lösung von 0,25 bis 4,00 verändert. Zur Gleichgewichtseinstellung werden die Proben etwa 10 min geschüttelt. Kinetische Messungen mit radioaktivem $^{36}\text{Cl}^-$ haben gezeigt, daß bereits nach 5 s Gleichgewichtseinstellung gegeben ist und auch über 5 h hinweg kein meßbarer, langsamer Austauschschritt beobachtet werden kann. Nach dem Schütteln wird der Austauscher abfiltriert und mit 90 ml dest. Wasser gewaschen. In den 100 ml, die aus Austausch- und Waschlösung bestehen, wird X^- mit der jeweiligen ionenselektiven Elektrode bestimmt. Unabhängig davon wird das am Austauscher verbliebene X^- erschöpfend mit 1 M NaNO_3 -Lösung desorbiert und anschließend bestimmt. Für jede Versuchsreihe mit verschiedenem X^- erhält man so 4 K_s -Werte, deren Mittelwert den Angaben in Tab. I entspricht.

Tab. I. Selektivitätskoeffizienten der Halogenidionen an einem $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Austauscher.

X^-	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
$K_s (\frac{\text{X}^-}{\text{NO}_3^-})$	11,1	0,7	0,3	0,2

d) Massenspektrometrische Messungen

Zur Isotopenverhältnismessung $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ wird aus einzelnen Fraktionen des Eluats, die etwa 1–2 mg Chlorid enthalten sollen, das Chlorid mit einigen Tropfen 0,1 M AgNO_3 -Lösung gefällt. Der AgCl -Niederschlag wird auf einem Membranfilter abfiltriert und zur Reinigung $1 \times$ umgefällt, indem man ihn mit halbkonz. NH_3 -Lösung auflöst und durch Ansäuern mit HNO_3 wieder ausfällt. Die Reinigung des AgCl -Niederschlags empfiehlt sich für eine Verbesserung der Genauigkeit der Isotopenverhältnismessung, da frühere Untersuchungen [17] ergeben haben, daß eine Abhängigkeit des gemessenen Chlor-Isotopenverhältnisses vom Kation des verwendeten Chlorids besteht. Die AgCl -Proben werden in braunen Präparatgläschen bis zur Mes-

sung verwahrt, um eine Zersetzung des Silberchlorids durch Licht zu verhindern, die von einer kleinen Isotopenseparation begleitet ist [18]. Kurz vor der Messung wird die Probe in 1–2 Tropfen halbkonz. NH_3 -Lösung gelöst und etwa 10–30 μg Chlorid in dieser Form auf das Probenband einer Zweiband-Thermionenquelle eines Massenspektrometers (Varian MAT, Typ CH5-TH) aufgetragen. Dort wird die Lösung unter einem Oberflächenverdampfer zur Trockne eingedampft. Grundlage der Isotopenverhältnismessung des Chlors ist die Erzeugung negativer Ionen an einem heißen Metallband (hier: Re als Ionisierungsband), welches in unserem Fall auf etwa 1850 °C aufgeheizt wird. Dabei ergibt sich ein $^{35}\text{Cl}^-$ -Ionenstrom am als Auffängersystem verwendeten Faradaykäfig von etwa $2 \cdot 10^{-11}$ A. Weitere Details der massenspektrometrischen Meßtechnik sind in [17] beschrieben. Von jeder in das Massenspektrometer eingebrachten Probe werden die Ionenintensitäten von $^{35}\text{Cl}^-$ und $^{37}\text{Cl}^-$ 10-mal zyklisch hintereinander vermessen (1 Meßserie) und daraus zehn Isotopenverhältnisse $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ berechnet. Von jeder untersuchten Elutionsfraktion werden in der Regel fünf Meßserien aufgenommen, deren Mittelwerte mit Standardabweichung z.B. den in Abb. 2 eingezeichneten Punkten mit Fehlerbalken entsprechen.

Ergebnisse und Diskussion

Eluiert man mit 0,5 M NaNO_3 -Lösung gleiche molare Mengen an NaCl, NaBr und NaI von einer mit wasserhaltigem Zirkondioxid gefüllten Säule, so erhält man die in Abb. 1 zusammengefaßten Elutionskurven. Die drei Halogenide wurden deshalb hintereinander und nicht gemeinsam auf die Säule gegeben, da z.B. auch noch kleinste Mengen an Br^- oder I^- die Chloridbestimmung mit einer chloridselektiven Elektrode stören. Unter den gegebenen Versuchsbedingungen ist eine praktisch vollständige Trennung dieser drei Halogenide erreichbar. Fluorid ist unter diesen Voraussetzungen nur schwer wieder vom Austauscher zu desorbieren, so daß hierfür große Elutionsvolumina benötigt werden. Gegenüber einem stark basischen Polystyrolkunstharzaustauscher bedeutet diese Elutionsreihenfolge eine Inversion der Selektivität, da an einem solchen Austauscher das F^- -Ion am wenigsten fest, das I^- -Ion am stärksten gebunden wird [19]. Die Unterschiede in der chemischen Bindung am $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Austauscher können durch die in Tab. I aufgelisteten Selektivitätskoeffizienten K_s quantifiziert werden. Hierbei werden jeweils die Eigenschaften des Halogenids gegenüber dem Nitration am Austauscher entsprechend Gl. (2) betrachtet.

Abb. 1. Trennung der Halogenide Cl^- , Br^- und I^- an einer mit $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Austauscher gefüllten Säule (0,5 M NaNO_3 -Lösung, $\text{pH} = 2$).

An der gleichen Säule, mit der die Halogenide getrennt wurden, wird auch Chlorid natürlicher Isotopenzusammensetzung bei NaNO_3 -Elutionsmittelkonzentrationen von 0,5, 1,0 und 2,0 M eluiert. Die Abhängigkeit des gemessenen $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Isotopenverhältnisses von der eluierten Chloridmenge ist für das Beispiel der 0,5 M NaNO_3 -Lösung in Abb. 2 wiedergegeben. Daraus erkennt man, daß die Anfangsfraktionen ein gegenüber dem Ausgangsisotopenverhältnis von $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl} = 3,130$ deutlich erhöhtes, die Endfraktionen ein stark erniedrigtes Isotopenverhältnis zeigen. Die Kurven für Elutionsmittelkonzentrationen von 1,0 bzw. 2,0 M zeigen gleiche Anreicherungsrichtung, wobei allerdings die Isotopenverschiebung mit steigender Elektrolytkonzentration abnimmt.

Das Ergebnis bedeutet, daß sich ^{35}Cl - gegenüber ^{37}Cl - in der Lösung des Systems anreichert und somit ^{37}Cl - vom Austauscher unter den gegebenen Bedingungen fester gebunden wird. Da bei den bisher bekannten Isotopenseparationen des Chlorids an einem stark basischen Polystyrolharzaustauscher stets das ^{35}Cl - in der Austauscherphase angereichert wurde [8, 9], stellt dies die erste Inversion der Chlor-Isotopenseparation in einem Ionenaustauschsystem dar. Außerdem steht die Inversion der Selektivitätsreihenfolge gegenüber einem Kunstharzaustauscher bei den Chlorisotopen in Übereinstimmung mit derjenigen bei der Halogenidreihe. Damit ist ein wichtiger Nachweis dafür erbracht, daß sich das Elektrolytverhalten von Isotopenpaaren mit demjenigen einer homologen Ionenreihe vergleichen läßt. Diese

Abb. 2. $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ -Isotopenverhältnis in Abhängigkeit von der eluierten Chloridmenge.

Tab. II. Abhängigkeit des ε -Werts der Chlor-Isotopentrennung an einem $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Austauscher von der NaNO_3 -Elutionsmittelkonzentration ($\text{pH} = 2,0$).

Konzentration Elutionslösung [mol/l]	$\varepsilon \cdot 10^4$
0,5	— 6,1
1,0	— 4,4
2,0	— 3,5

Erkenntnis ist für eine Vorhersage von Isotopieeffekten von großer Bedeutung.

Die Ursache für die Inversion der Isotopenseparation an $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ gegenüber einem Kunstharzaustauscher dürfte darauf beruhen, daß das Chlorid am Zirkondioxid in dehydratisierter, am Kunstharzaustauscher in hydratisierter Form gebunden wird. Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß Isotope unterschiedliche, effektive Ionenradien haben [9, 11, 20]. Mit einem etwas kleineren Paulingschen Ionenradius des $^{37}\text{Cl}^-$ gegenüber dem $^{35}\text{Cl}^-$ ist auch die etwas festere Bindung von $^{37}\text{Cl}^-$ an $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ erklärbar. Dies bestätigt auch den einzig bisher röntgenographisch an ^6LiF und ^7LiF nachgewiesenen Unterschied im Paulingschen Ionenradius von Isotopen. Hierbei wurde für das schwerere $^7\text{Li}^+$ -Isotop ein etwas kleinerer Ionenradius als für das leichtere $^6\text{Li}^+$ gefunden [21].

Nach einem in der Isotopenchemie üblichen Verfahren kann man aus der Elutionskurve sowie der gemessenen Abhängigkeit des Isotopenverhältnisses von der eluierten Substanzmenge den ε -Wert einer Gleichgewichtsstufe berechnen [22]. Für Chlorisotopenversuche ist dieses Auswerteverfahren u. a. in [23] näher beschrieben. Die auf diese Weise erhaltenen ε -Werte, die der Isotopenfraktionierung nach Gl. (3) entsprechen, sind in Abhängigkeit von der NaNO_3 -Konzentration des Elutionsmittels in Tab. II zusammengefaßt. Das negative Vorzeichen der ε -Werte bedeutet, daß das Gleichgewicht nach

Gl. (3) auf der linken Seite liegt ($K_c < 1$). Mit steigender Elektrolytkonzentration des Elutionsmittels nimmt der Betrag des ε -Werts kontinuierlich ab. Dies entspricht einer Beobachtung der Chlorisotopenseparation an einem stark basischen Kunstharzaustauscher [9] als auch derjenigen bei Lithium-[24] und Calciumisotopen [7] an einem stark sauren Sulfonsäureharzaustauscher. Diese Analogie im Elektrolytverhalten von Kationen- und Anionenisotopenpaaren zeigt, daß die erhaltenen Ergebnisse in einem relativ großen Rahmen verallgemeinert werden können.

Während bei Verwendung eines Kunstharzaustauschers die Abhängigkeit der Isotopenseparation von der Elektrolytkonzentration nicht eindeutig entweder auf Veränderungen der Aktivitätskoeffizienten der Isotope in der Ionenaustauscherphase oder in der freien Lösung zurückgeführt werden können, kann man beim $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ hauptsächlich die gelöste Phase für den Effekt verantwortlich machen. Beim Kunstharzaustauscher verändert man zugleich mit den Verhältnissen in der „äußeren“ Lösung auch diejenigen in der „inneren“ Lösung des Austauscherharzes. Demgegenüber dürfte in erster Näherung der Aktivitätskoeffizienten der Chlorisotope im festen $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ unabhängig von der Elektrolytkonzentration in der Lösung sein. Damit ist erstmals auch eine bessere Zuordnung der Ursache der Konzentrationsabhängigkeit dieser Isotopenseparation möglich.

Vergleicht man den in dieser Arbeit bestimmten ε -Wert mit anderen bisher bei Chlorid-Austauschreaktionen erhaltenen (Tab. III), so stellt dieser eine der größten Chlor-Isotopenseparationen in Systemen mit Ionenaustauschern dar. Die vierte Spalte der Tab. III gibt das jeweilige Elutionsvolumen am Konzentrationsmaximum der Elutionskurve bei mit den $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ -Versuchen ähnlichen

Tab. III. Vergleich der ε -Werte in verschiedenen Chlorid-Ionenaustauschersystemen.

Ionenaustauscher	Elutionslösung [mol/l]	$\varepsilon \cdot 10^4$	Elutionsvolumen [ml]	Hinweis
stark basischer Anionenkunstharzaustauscher	0,01 NaNO_3	+ 5,4	8800	[9]
	2,5 KF	+ 8,2	2200	[23]
	0,05 NaBF_4	+ 5,2	630	[25]
	0,05 NaClO_4	+ 3,0	360	[25]
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$	0,5 NaNO_3	— 6,1	190	diese Arbeit

Tab. IV. Vergleich der Selektivitätsreihenfolge homologer Ionenreihen mit derjenigen von Isotopenpaaren an verschiedenen Ionenaustauschern.

Ionenaustauscher	Selektivitätsreihenfolge	Isotopenpaar	Hinweis
	homologe Ionenreihe		
stark saurer Kationenkunstharaustauscher	$\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$	$^{40}\text{Ca}^{2+} > ^{48}\text{Ca}^{2+}$	[5]
stark basischer Anionenkunstharaustauscher	$\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$	$^{35}\text{Cl}^- > ^{37}\text{Cl}^-$	[9]
synthetischer Zeolith	$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$	$^6\text{Li}^+ > ^7\text{Li}^+$	[14]
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$	$\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$	$^{37}\text{Cl}^- > ^{35}\text{Cl}^-$	diese Arbeit

Säulendimensionen an. Bezüglich einer möglichen Anwendung zur chemischen Voranreicherung der Isotope ist das $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ gegenüber dem Kunstharzaustauscher von großem Vorteil, da ersteres bei vergleichbaren Säulendimensionen ein wesentlich niedrigeres Elutionsvolumen für Chlorid benötigt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß mit diesen Versuchen erstmals eine Isotopenseparation eines Anions an einem anorganischen Ionenaustauscher sowie die erste Isotopenseparation an $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ überhaupt nachgewiesen werden konnte. Die bisherigen Kenntnisse über die Vergleichbarkeit

der Selektivitätsreihenfolge homologer Ionenreihen an Ionenaustauschern mit denjenigen von Isotopenpaaren ist auch auf $\text{ZrO}_2 \cdot \text{aq}$ übertragbar, wie die Übersicht in Tab. IV zeigt. Dies trägt einerseits zu einer systematischeren Kenntnis des Elektrolytverhaltens der Isotope bei und ist andererseits wichtige Voraussetzung für die chemische Voranreicherung stabiler Isotope.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung.

[1] G. Dickel u. K. Richter, <i>Z. Naturforsch.</i> 19a, 111 (1964). [2] D. A. Lee, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 38, 161 (1976). [3] G. D. Klinskii, D. A. Knyazev u. G. I. Vlasova, <i>Russ. J. Phys. Chem.</i> 48, 380 (1974). [4] B. E. Jepson u. R. DeWitt, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 38, 1175 (1976). [5] K. G. Heumann u. K. H. Lieser, <i>Z. Naturforsch.</i> 27b, 126 (1972). [6] J. Aaltonen, K. G. Heumann u. P. Pietilä, <i>Z. Naturforsch.</i> 29b, 190 (1973). [7] K. G. Heumann, F. Gindner u. H. Klöppel, <i>Angew. Chem.</i> 89, 753 (1977). [8] K. G. Heumann, P. Roßmann, A. Schwarz u. A. Windfelder, <i>Z. Naturforsch.</i> 34b, 406 (1979). [9] K. G. Heumann u. R. Hoffmann, <i>Angew. Chem.</i> 88, 54 (1976). [10] D. A. Lee u. G. M. Begun, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 81, 2332 (1959). [11] K. G. Heumann, R. Hoffmann u. W. Luecke, <i>Z. Naturforsch.</i> 30b, 497 (1975). [12] C. B. Amphlett, L. A. McDonald u. M. J. Redman, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 6, 236 (1958).	[13] S. Tustanowski, <i>J. Chromatogr.</i> 31, 268 (1967). [14] T. I. Taylor u. H. C. Urey, <i>J. Chem. Phys.</i> 6, 429 (1938). [15] R. Lindner u. T. Bergdahl, <i>Z. Elektrochem.</i> 64, 919 (1960). [16] H.-J. Egly, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, Darmstadt 1977. [17] K. G. Heumann u. R. Hoffmann, <i>Adv. Mass Spectrom.</i> 7, 610 (1978). [18] R. Hoffmann u. K. G. Heumann, <i>Adv. Mass Spectrom.</i> 7, 514 (1978). [19] R. F. Hirsch u. J. D. Portock, <i>Anal. Chim. Acta</i> 49, 473 (1970). [20] E. Glueckauf, <i>J. Am. Chem. Soc.</i> 81, 5262 (1959). [21] J. Thewlis, <i>Acta Crystallogr.</i> 8, 36 (1955). [22] E. Glueckauf, <i>Trans. Faraday Soc.</i> 54, 1203 (1958). [23] K. G. Heumann u. K. Baier, <i>Z. Anorg. Allg. Chem.</i> 453, 23 (1979). [24] D. A. Lee u. J. S. Drury, <i>J. Inorg. Nucl. Chem.</i> 27, 1405 (1965). [25] K. G. Heumann u. K. Baier, unveröffentlicht.