

PRÉSIDENTE DU CONSEIL
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

Séparation des isotopes du lithium sur échangeurs d'ions

par

F. MENES, E. SAÏTO et E. ROTH

Rapport CEA n° **865**

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY
SERVICE DE DOCUMENTATION
Boite postale n° 2 - Gif-sur-Yvette (S.-et-O.)

MENES F., SAITO E., ROTH E.

Rapport CEA n° 865

Séparation des isotopes du lithium sur échangeurs d'ions.

Sommaire. - Nous avons trouvé relativement peu de données dans la littérature scientifique sur la séparation des isotopes de lithium par les résines échangeuses d'ions.

Nous avons effectué un certain nombre d'essais sur Dowex 50 X 12 et IRC 50 utilisant divers éluants. Des formules dérivées de celles de Mayer et Tompkins permettent le calcul du coefficient de séparation par plateau théorique. Pour les éluants étudiés, ces facteurs de séparation se trouvent entre 1,001 et 1,002. Ces valeurs sont faibles en comparaison du facteur 1,022 trouvé par Taylor et Urey pour les zéolithes.

1958

16 pages

MENES F., SAITO E., ROTH E.

Report CEA n° 865

Separation of lithium isotopes on ion exchangers.

Summary. - A survey of the literature shows that little information has been published on the separation of lithium isotopes with ion exchange resins.

We have undertaken a series of elutions using the ion-exchange resins "Dowex 50 x 12" and IRC 50, and various eluting solutions. Formulae derived from the treatment of Mayer and Tompkins permit the calculation of the separation factor per theoretical plate. For the solutions tried out in our experiments the separation factors lie in the interval 1.001 to 1.002. These values are quite low in comparison to the factor 1.022 found by Taylor and Urey for ion exchange with zeolites.

1958

16 pages

CHAPTER 16

**SÉPARATION DES ISOTOPES DU LITHIUM SUR
ÉCHANGEURS D'IONS**

PAR

F. MÉNÈS, E. SAÏTO ET E. ROTH

*Section des Isotopes Stables du Département de Physico-Chimie
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay (S. & O.)*

Abstract: A survey of the literature shows that little information has been published on the separation of lithium isotopes with ion exchange resins.

We have undertaken a series of elutions using the ion-exchange resins "Dowex 50 × 12" and IRC50, and various eluting solutions. Formulae derived from the treatment of Mayer and Tompkins permit the calculation of the separation factor per theoretical plate. For the solutions tried out in our experiments the separation factors lie in the interval 1.001 to 1.002. These values are quite low in comparison to the factor 1.022 found by Taylor and Urey for ion exchange with zeolites.

1. Introduction

Parmi les différentes méthodes de séparation des isotopes étudiées dans le cas du lithium — électrolyse, électromigration en sel fondu, diffusion thermique en solution — l'emploi des échangeurs d'ions a été l'une des premières.

Les plus anciens travaux dans ce domaine que signalent la littérature sont ceux de T. I. Taylor et H. C. Urey¹). Ces auteurs ont utilisé comme échangeur la zéolithe sous forme sodium et ils ont trouvé un coefficient de séparation α de 1.022. Ce coefficient a été obtenu en traitant une solution de LiCl par de faibles quantités de zéolithe sous forme sodium jusqu'à ce que la quantité de Li ait été réduite par un facteur de 70. Ayant déterminé la teneur isotopique du Li résiduel, ils ont pu au moyen de la formule de distillation de Rayleigh calculer les coefficients α . La procédure inverse, qui consiste à traiter une grande quantité de zéolithe sous forme Li par des solutions de NaCl, a permis de calculer au moyen de la même formule le coefficient $\alpha = 1.023$.

On peut mentionner ensuite un travail de Gross²) qui a élué une bande de 5 cm sur une résine divinyl styrène sulfonée sur une longueur de 146 cm. L'isotope le moins fixé, qui sort en tête, est le ⁷Li à une concentration de 94.6% dans la première fraction correspondant à 0.050% du lithium

total. En queue, pour la fraction comprise entre 99.8% et 100% du lithium total, la concentration du ${}^7\text{Li}$ tombait à 89.6% en ${}^7\text{Li}$.

Glueckauf³⁾ a étudié du point de vue théorique l'influence de différents facteurs tels que la taille des grains de résine, la vitesse d'écoulement, le volume interstitiel, la concentration et des constantes de diffusion. La séparation des isotopes du Li a été choisie pour vérifier l'exactitude des équations obtenues. En utilisant la constante $\alpha = 1.022$ donnée par Taylor et Urey l'enrichissement obtenu était environ le dixième de celui escompté. Tout récemment, C. W. Davies et B. D. R. Owen⁴⁾, en étudiant l'emploi de solvants mixtes avec les échangeurs d'ions, ont déterminé la variation de la composition isotopique du Li entre la tête et la queue d'une bande; celle-ci fixée sur une résine zéokarb 225 était éluee par une solution de KCl dans un mélange acétone 80% - eau 20%. Les rapports ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ variaient de 11.62 ± 0.03 pour la tête de bande à 11.23 ± 0.03 pour la queue (11.62 étant la composition normale).

On peut rapprocher de ces publications encore relativement fragmentaires sur la séparation des isotopes du lithium par les échangeurs d'ions, l'article de Betts, Harris et Stevenson⁵⁾ sur la séparation des isotopes de ${}^{22}\text{Na}$ et de ${}^{24}\text{Na}$. Le coefficient de séparation indiqué étant très faible: 1.00016 par plateau théorique. Il est intéressant de noter que ces auteurs ont constaté un important effet négatif de la température qu'ils attribuent plutôt à une augmentation des perturbations qu'à une diminution du facteur de séparation.

De leur côté Spedding et Powell⁶⁾ utilisant une bande "comprimée" par deux réactions chimiques aux deux fronts, sont arrivés à séparer les isotopes de l'azote. La constante d'équilibre K pour la réaction globale d'échange sur la résine:



une valeur de 1.0257, et, ici, la valeur de la constante d'équilibre est égale à celle du coefficient de séparation.

Ce dernier travail, qui illustre brillamment l'utilisation d'une technique particulièrement efficace, mais délicate, de séparation d'isotopes sur échangeurs d'ions, nous a incités à rechercher un système permettant de déplacer une bande "comprimée" de lithium le long d'un lit de résine.

Notre travail a donc été orienté dans deux directions simultanées.

D'abord la détermination des coefficients de séparation sur résines par divers systèmes: en effet d'une part les chiffres obtenus pour ce facteur par les auteurs les plus récents ne semblent pas toujours coïncider avec ceux des premiers expérimentateurs, d'autre part la connaissance, a priori, de ce facteur permet de prévoir les dimensions à donner à une in-

stallation de séparation utilisant une technique donnée de séparation sur résines.

Ensuite la recherche de systèmes permettant des déplacements de bandes dans de bonnes conditions.

Ni l'une ni l'autre de ces deux études ne sont encore terminées, nous donnons ici des résultats de caractère préliminaire.

2. Méthodes de Calcul et Types d'Expériences Retenus

Nous avons cherché à caractériser l'efficacité des échanges d'ions sur résines, que nous avons étudiés pour la séparation des isotopes du lithium, en nous servant de la notion de nombre de plateaux théoriques par unité de longueur de colonne et de celle de coefficient de séparation α .

Considérons les trois types d'expériences:

- (a) développement de la bande d'élution
- (b) analyse frontale
- (c) déplacement d'une bande comprimée entre deux fronts nets par des réactions chimiques.

Le dépouillement de résultats d'expériences des deux premiers types permet d'obtenir les facteurs de séparation et dans certaines conditions le nombre de plateaux théoriques relatif à la colonne de résine utilisée. L'interprétation des développements par élution est particulièrement commode à l'aide de la méthode de calcul de Mayer et Tompkins⁷⁾, bien qu'elle ne soit applicable que dans des cas bien définis. Nous avons estimé qu'elle était utilisable en première approximation dans la plupart de nos expériences.

Rappelons en particulier les principales hypothèses à la base de ces calculs (voir aussi la réf. ¹¹⁾):

- (a) l'isotherme d'adsorption est linéaire
- (b) l'écoulement du liquide est suffisamment lent pour que l'équilibre isotopique ait le temps de s'établir dans le temps de passage devant un plateau
- (c) les phénomènes perturbateurs: diffusion, écoulements préférentiels ("channeling") sont négligeables.

Les calculs de Mayer et Tompkins conduisent aux équations suivantes. La première donne la valeur du coefficient de partage C , défini par

$$C = \frac{S_{np}}{L_{np}}$$

où S_{np} est la fraction du soluté dans la phase solide du plateau p lorsque n volumes de liquide égaux à un volume de plateau ont défilé devant le plateau p . Cette fraction est rapportée à la quantité de soluté totale fixée

initialement sur la résine. L_{np} est la fraction du soluté, rapportée à la même unité, dans la solution du même plateau, dans les mêmes conditions. C est numériquement égal à F_{\max} , F_{\max} étant le nombre de volumes interstitiels* qui se sont écoulés depuis le début de l'éluion jusqu'à ce qu'apparaisse le sommet de la bande éluee.

$$F_{\max} = C .$$

Si L_m est la fraction du soluté évaluée au sommet de la bande et rapportée à un volume égal au volume interstitiel de toute la colonne, p , le nombre de plateaux théoriques de la colonne, peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$p = 2\pi C (1 + C) L_m^2 . \quad (2)$$

L'équation (2) donne un nombre de plateaux théoriques, qui n'est valable que pour l'éluion d'un élément donné.

Si l'on élue un mélange de plusieurs cations, les nombres de plateaux théoriques correspondant à chacun d'eux seront différents en théorie; en pratique les valeurs trouvées seront voisines.

Ainsi, lors de l'éluion d'un mélange d'hydroxydes de sodium et de lithium, les bandes du lithium et du sodium apparaissaient nettement séparées et les nombres de plateaux calculés d'après les valeurs des abscisses des maxima étaient respectivement 3 720 et 4 820.

Dans le cas d'un mélange de deux isotopes la différence s'annule pratiquement. Aussi peut-on calculer la teneur isotopique du liquide sortant d'une colonne en admettant que celle-ci compte p plateaux théoriques vis-à-vis des deux isotopes.

La formule donnant la fraction L_n, p du soluté dans la solution en contact avec le $p^{\text{ème}}$ et dernier plateau, lorsque le $n^{\text{ème}}$ volume v de phase liquide l'a équilibré, est :

$$L_n, p = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{(p + n - 1)^{p + n - \frac{1}{2}}}{(n - 1)^{n - \frac{1}{2}} \cdot p^{p - \frac{1}{2}}} \times \frac{C^{n-1}}{(1 + C)^{n+p}} . \quad (3)$$

Désignons par L' et C' les valeurs de L_n, p et C correspondantes au ${}^7\text{Li}$ et L'' et C'' celles pour le ${}^6\text{Li}$. On peut obtenir à partir de l'équation (3).

$$\frac{L'}{L''} = \left(\frac{C'}{C''}\right)^{pF-1} \times \left(\frac{1 + C''}{1 + C'}\right)^{pF+p} ;$$

L'/L'' mesure le rapport isotopique à la sortie de la colonne en fonction de F , nombre de volumes interstitiels d'éluant écoulés, défini par $F = n/p$. L'/L'' est fonction de F , p et de $\alpha = C'/C''$.

* Volume de liquide présent dans la colonne.

Cette formule suppose que les quantités initialement fixées de chaque isotope sont prises chacune pour unité. Pour avoir le vrai rapport d'abondance il faut multiplier L'/L'' par le rapport des quantités initialement présentes.

Si on pose

$$x_0 = \left(\frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} \right)_{\text{naturel}}$$

et

$$x = \frac{{}^6\text{Li}}{{}^7\text{Li}} \text{ dans l'éluat,}$$

on a

$$\frac{L'}{L''} = \frac{x_0}{x}$$

et

$$\text{Log} \frac{x_0}{x} = (pF - 1) \text{Log} \frac{C'}{C''} + p(F + 1) \text{Log} \frac{1 + C''}{1 + C'}. \quad (4)$$

Donc dans les limites de validité de la théorie de Mayer et Tompkins

$$\text{Log} \frac{x_0}{x}$$

varie linéairement en fonction de F , le volume écoulé. Donc connaissant p , obtenu à partir de la courbe d'éluat, on peut calculer α à l'aide de la variation de composition isotopique, dans les fractions recueillies.

Posons

$$C'' = C' + \varepsilon$$

Si m est la pente de la droite $\text{Log} x_0/x$

$$m = p \text{Log} \frac{C'}{C''} + p \text{Log} \frac{1 + C''}{1 + C'}$$

or

$$\left| \frac{\varepsilon}{C'} \right| = \alpha - 1.$$

D'autre part

$$\left| \frac{\varepsilon}{C'} \right| = \frac{m(1 + C')}{p} \text{ d'après l'équation précédente}$$

d'où

$$\alpha = 1 + \frac{m(1 + C')}{p}.$$

3. Extension du Calcul Précédent

La théorie précédente est établie dans le cas du partage d'un cation entre la résine échangeuse d'ions et un éluant unique. Mais on sait que l'utilisation de complexants a permis de séparer des cations de terres rares du fait des valeurs très différentes des coefficients de stabilité des complexes de ce groupe^{8,9}).

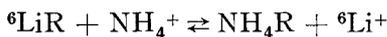
Nous avons également utilisé un sel complexe d'ammonium pour éluer du lithium fixé sur la résine, et, en équilibre avec du lithium sous forme complexe.

Il faut alors tenir compte des équilibres entre l'ion complexant et les ions ammonium et lithium d'une part, au même titre que des équilibres entre ces mêmes ions et la résine d'autre part. L'on peut ainsi calculer un coefficient de séparation α

$$\alpha = \frac{K_{6a}}{K_{7a}} \bigg/ \frac{K_{6c}}{K_{7c}} *$$

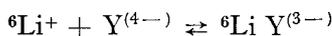
où K_{6a} et K_{7a} correspondent à l'équilibre d'échange entre ions et résine pour chacun des isotopes; ainsi

K_{6a} correspond à l'échange représenté par la réaction symbolique;



et K_{6c} et K_{7c} correspondent à l'équilibre de la formation du complexe pour chacun des isotopes, c'est-à-dire à leurs coefficients de stabilité.

Par exemple K_{6c} correspond à l'équilibre représentant la formation de l'éthylène-diamine-tétra-acétate de lithium 6



$$K_{6c} = \frac{[\text{Li Y}^{(3-)}]}{[{}^6\text{Li}^+][\text{Y}^{(4-)}]}$$

Suivant que le rapport des coefficients de stabilité sera ou non plus grand ou plus petit que l'unité en même temps que le rapport K_{6a}/K_{7a} l'écart de α avec l'unité sera augmenté ou diminué. Dans notre cas l'isotope léger 6 qui est préférentiellement fixé sur la résine devrait être moins fortement complexé que l'isotope 7 pour qu'il y ait cumulation des effets.

* On peut vérifier aisément que $\frac{K_{6a}}{K_{7a}} = \frac{C'}{C''}$.

4. Choix du Système Utilisé

Les résines que nous avons utilisées dans ce travail sont la Dowex 50 × 12 de granulométrie 200 à 400 mesh et la résine carboxylique I R C 50.

Le choix de la résine Dowex 50 × 12 a été fait pour se trouver dans les mêmes conditions que les derniers expérimentateurs déjà cités, et parce que cette résine est l'une des plus représentatives et des mieux connues des résines sulfonées.

La résine carboxylique I R C 50 a été étudiée en raison de l'analogie entre une étape au moins du processus de fixation du lithium sur cette résine avec la précipitation de carbonate de lithium; celle-ci procède, à partir d'une solution de chlorure de lithium avec un effet isotopique appréciable:

$$\alpha = 1.007^{10}).$$

Un premier type d'expériences effectuées a été la fixation d'une bande de lithium au sommet de la colonne et l'éluion par des solutions d'acide sulfurique ou chlorhydrique, ou encore par les solutions de chlorure d'ammonium.

Nous avons aussi procédé à des analyses frontales en faisant passer une solution de LiOH 0.1 N sur une colonne de résine sous forme hydrogène.

Ces dernières expériences sont difficiles à mener correctement. Quelques-unes seulement d'entre elles ont permis d'obtenir un front de bande se déplaçant absolument horizontalement jusqu'au bas de la colonne.

Une éluion, étudiée pour un développement par déplacement par l'éthylène-diamine-tétra-acétate d'ammonium a été réalisée. Dans ce système il y a une concurrence entre la résine et le complexone pour fixer l'ion Li⁺. Le coefficient de stabilité de l'éthylène-diamine-tétra-acétate de lithium étant 620.

On constate que le front de la bande n'était pas très abrupt mais que la queue l'était (Fig. 3). Ce fait nous a amené à faire une tentative d'obtention des "bandes comprimées" utilisant une résine mise sous forme cuivre, une bande de lithium était fixée au sommet de la colonne et l'éluant étant une solution de l'éthylène-diamine-tétra-acétate d'ammonium, le système assure que le front arrière de la bande est net comme on vient de le voir; de plus, le coefficient de stabilité du complexe du cuivre est de l'ordre de 10^{8,9}); ainsi de lithium⁺ arraché à la résine par le complexone est de nouveau déposé sur la résine du front à la place de l'ion Cu⁺⁺ qui devient complexé à son tour et le front avant de la bande comprimée reste net également.

5. Méthodes analytiques

Le lithium dans les différentes fractions collectées à la sortie des colonnes était dosé chimiquement au moyen d'un photomètre à flamme "Electro-synthèse".

L'analyse isotopique de ces échantillons pouvait être effectuée de deux manières; par comptage et par spectrométrie de masse.

6. Comptage

Le montage est semblable dans son principe à celui décrit par E. Glueckauf³).

La "réaction" utilisée dans cette méthode est celle du ${}^6\text{Li}$ avec les neutrons thermiques:



Un châssis avec un sas à lumière et un porte-coupelle coulissant permet d'amener une coupelle contenant l'échantillon de SO_4Li_2 sous une couche de ZnS activé à argent. Une source de Ra Be de 100 mC se trouve sous le châssis. L'ensemble est noyé dans la paraffine pour ralentir les neutrons émis par la source.

Le ZnS est déposé sur une plaque de quartz transparent au moyen d'une graisse sans hydrogène le Kel-F (polymère de trifluoromonochloro-éthylène) pour éviter la formation de protons de recul qui provoquait des scintillations parasites. La plaque de quartz est collée à un conduit de lumière en plexiglass qui dirige les protons émis vers le photomultiplicateur EMI 6907. Il a fallu éloigner le photomultiplicateur à cause de l'effet cumulatif dit "piling up" des gamma provenant de la source.

Une alimentation stabilisée élevée permettait d'appliquer une haute tension de l'ordre de 1100 à 1200 V. Les impulsions provenant du P. M. étaient amplifiées par un préamplificateur puis par un amplificateur à large bande passante de 2 mégacycles. Ces impulsions étaient ensuite envoyées à travers un discriminateur qui permettait d'éliminer celles dues au bruit de fond et aux α ou T de faible énergie. Le discriminateur était suivi d'une échelle de comptage de type standard.

Une série de mesures du taux de comptage en fonction de la discrimination à différentes valeurs de la haute tension α permet de déterminer les valeurs optima de ces deux variables. Ensuite le tracé de la courbe du taux de comptage en fonction du poids de SO_4Li_2 mis sur la coupelle a fourni la détermination du poids de la couche "infiniment épaisse". Dans notre système il fallait au moins 15mg au cm^2 de SO_4Li_2 pour atteindre

le "plateau" de la couche infiniment épaisse. La coupelle que nous employions avait une surface de 2 cm^2 . Sur le plateau le taux de comptage était proportionnel au pourcentage de ${}^6\text{Li}$, du moins dans le domaine avoisinant l'abondance naturelle. Pour les concentrations élevées en ${}^6\text{Li}$ il faut tenir compte de l'effet d'ombre. Le ${}^6\text{Li}$ absorbant les neutrons diminue l'intensité du flux de neutrons qui traversent l'échantillon par rapport à sa valeur pour un échantillon d'abondance naturelle soit 7.5%. La précision des mesures est de l'ordre de 5% en valeur relative.

7. Spectrométrie de Masse

Un spectromètre de masse destiné uniquement à l'analyse des isotopes du Li a été construit. Les faisceaux ioniques sont obtenus par thermo-émission sur un filament sur lequel le lithium est déposé sous forme de sulfate. Il suffit d'une goutte d'une solution à 0.5% de $\text{SO}_4 \text{Li}_2$ pour pouvoir faire l'analyse. Comme le champ magnétique est constant la haute tension d'accélération est variable pour permettre le "balayage" des deux pics correspondant aux masses 6 et 7. Les courants ioniques reçus sont amplifiés par un amplificateur à courant continu, et enregistrés. Un système à cames permet de modifier automatiquement les shunts lors de la mesure d'ions de l'un ou l'autre isotope, permettant ainsi d'obtenir sur le papier de l'enregistreur des pics du même ordre de grandeur pour les deux masses. On observe des fractionnements isotopiques lors de l'émission par le filament qui nécessitent l'observation d'une procédure de travail bien définie et identique pour toutes les mesures. La précision relative* obtenue sur les rapports ${}^6\text{L}/{}^7\text{Li}$ est de l'ordre de 2 à 3%.

Dans les expériences décrites les deux méthodes de mesure ont été utilisées, le choix étant fait suivant la quantité de $\text{SO}_4 \text{Li}_2$ disponible. Nous devons aussi mentionner quelques analyses faites par interférométrie dans les laboratoires du Professeur Jacquinet à Bellevue.

8. Conditions Opératoires et Résultats

Les résines utilisées ont été traitées plusieurs fois à l'acide chlorhydrique 3 N pour éliminer les impuretés principalement l'ion sodium. Les particules fines ont été enlevées, après mise en suspension dans l'eau, par décantation de l'eau surnageant dès que la résine était rassemblée. L'ensemble des résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 1. Pour les illustrer nous donnerons les détails expérimentaux pour les deux premières expériences.

* C'est-à-dire tenant compte de la reproductibilité des analyses, mais négligeant les erreurs systématiques constantes.

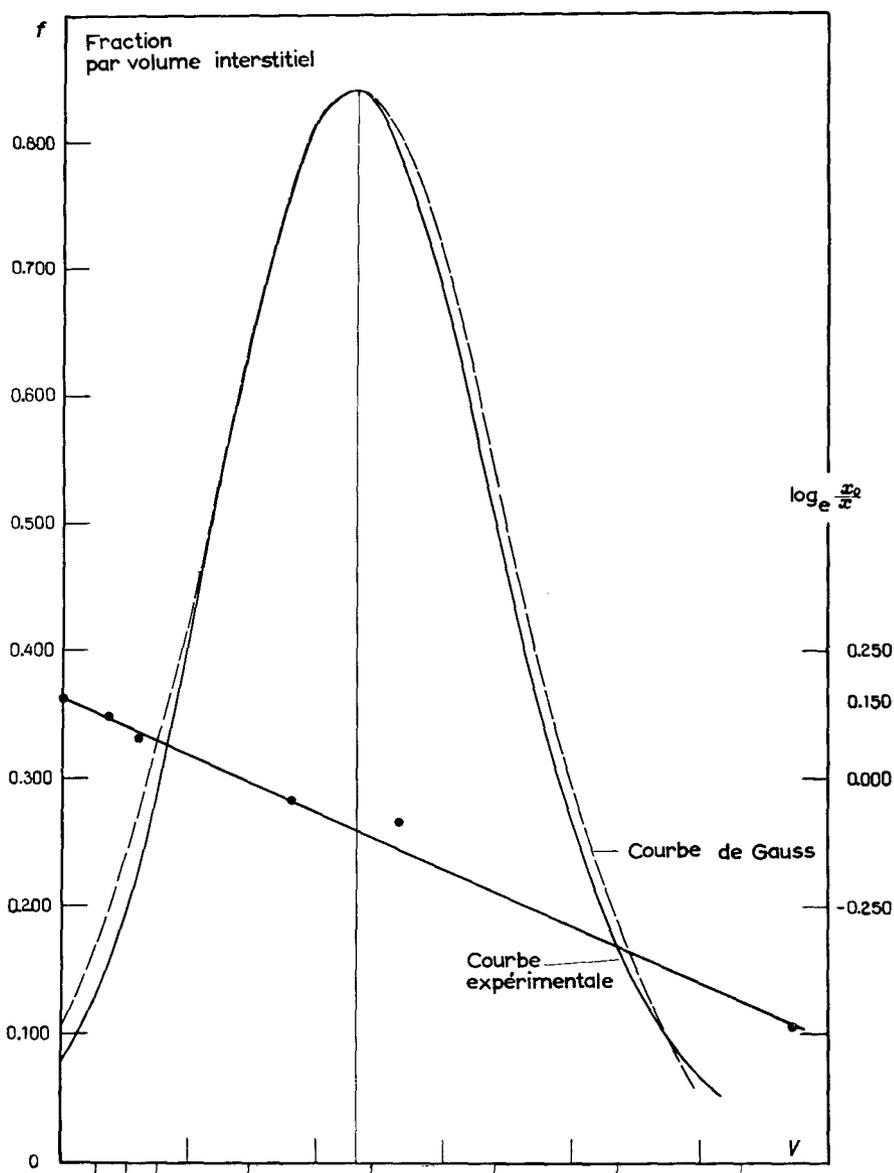


Fig. 1. Expérience No. 1 – Elution sur Dowex 50 \times 12 par SO_4H_2 0.3 N. f fraction de Li par volume interstitiel; V volume de l'éluant;

- (1) courbe expérimentale;
- (2) courbe de Gauss. $L = L_m e^{-\pi L m^2 \varepsilon^2}$;
- (3) Log x_0/x en fonction de V (mesures par spectrométrie de masse).

8.1. EXPÉRIENCE No. 1

Résine Dowex 50×12 . 200–400 mesh sous forme hydrogène. Longueur de la colonne 98 cm. Section de la colonne 20 cm^2 (d'assez grosses colonnes ont été utilisées de façon à obtenir des quantités de lithium suffisantes pour les analyses par comptage). Vitesse moyenne de débit $1 \text{ cm}^3/\text{minute}$. Volume interstitiel 700 cm^3 .

La longueur de la bande de lithium au départ est 0.4 cm, correspondant à une quantité de 150 mg de Li. L'éluant est l'acide sulfurique 0.3 N.

La courbe d'éluion se trouve sur la Fig. 1. Dans cette figure l'ordonnée a été convertie en fraction de soluté par volume interstitiel au lieu de la courbe classique de concentration en fonction du volume écoulé. Ceci montre la bonne concordance entre la courbe expérimentale et celle calculée en utilisant la formule:

$$L = L_m e^{-\pi L^2 m^2} \text{ (refs. 7, 11).}$$

La concentration de Li au maximum de concentration dans la solution étant 126 mg/litre et le volume interstitiel 700 cm^3 . L_m a une valeur de 0.84.

Le volume écoulé étant 20.78 litre

$$C = \frac{20\,780}{700} = 29.7.$$

Le nombre de plateaux théoriques d'après la méthode de Mayers et Tompkins est alors de

$$p = 2\pi C (1 + C) L_m^2 \approx 4\,000 \pm 200 \text{ *}$$

Le coefficient de séparation α est donné par la pente de la droite $\text{Log } x_0/x$. Cette expérience conduit à une valeur de:

$$\alpha = 1.0017.$$

8.2. EXPÉRIENCE No. 2

Elle est tout à fait analogue à la précédente.

Résine Dowex 50×12 (200–400 mesh). Sous forme hydrogène: longueur de la colonne 135 cm. Section de la colonne 20 cm^2 . Vitesse moyenne de débit $1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Volume interstitiel 840 cm^3 . Longueur de la bande de Li au départ 1.5 cm correspondant à 373 mg de Li. L'éluant est de l'acide sulfurique 0.35 N. La courbe d'éluion a une forme presque symétrique comme pour le cas précédent.

Le volume écoulé jusqu'au pic est de $20\,702 \text{ cm}^3$. Ainsi:

$$C = \frac{20\,707}{840} = 24.6.$$

* Les erreurs sont évaluées d'après un calcul classique.

La concentration de Li au pic étant de 436 mg/litre L_m est 0.98 conduisant à un nombre de plateaux théoriques:

$$p = 3\,800 \pm 200 .$$

Cette fois-ci la pente de $\text{Log } x_0/x$ étant plus forte le coefficient de séparation par plateau est un peu plus forte:

$$\alpha = 1.0019 .$$

La différence entre les α trouvés dans les deux cas ne doit pas surprendre étant donné:

- (a) L'incertitude expérimentale qui est évaluée à $\pm 5\%$ sur le nombre de plateaux, et n'est pas négligeable sur C ;
- (b) La différence des concentrations en lithium à la sortie de la colonne.

8.3. EXPÉRIENCE No. 3

La résine était initialement sous forme ammonium et l'éluion par le chlorure d'ammonium à 0.3 N donne des valeurs de p et α comparables à celles de l'expérience no. 1. La Fig. 2 montre l'allure de la courbe d'éluion ainsi que la droite de $\text{Log } x_0/x$ en fonction de V .

$$p = 4800 \pm 800 ,$$

$$\alpha = 1.002 .$$

8.4. EXPÉRIENCE No. 4

L'éluant est une solution d'éthylène-diamine-tétra-acétate d'ammonium à $pH = 8.6$. La courbe d'éluion a la forme indiquée sur la fig. 3, le front étant incliné, presque rectiligne, suivi d'une queue abrupte. Les calculs ont donné une valeur approximative de 600 pour le nombre de plateaux théoriques. L'analyse isotopique n'a pas montré de différence sensible entre les échantillons de tête et de queue.

8.5. EXPÉRIENCES No. 5 et 6

Elles correspondent à l'utilisation des résines carboxyliques. IRC 50 (200 à 400 mesh). L'inconvénient de l'utilisation de ces résines se trouve dans le faible nombre de plateaux théoriques en comparaison avec les résines sulfoniques. L'analyse isotopique pour l'éluion par le nitrate d'ammonium n'a pas permis de déceler une différence supérieure aux erreurs d'analyse spectrométrique. Par contre, l'éluion par l'acide chlorhydrique a montré une légère différence permettant de calculer un α de 1.0011. L'écart de ce chiffre avec la valeur du coefficient de séparation lors de la précipitation du carbonate de lithium ne droit évidemment pas

surprendre; l'analogie entre les deux processus était juste suffisante pour justifier un essai de comparaison, mais le détail des mécanismes est assez différent dans les deux cas pour permettre de justifier toutes les divergences.

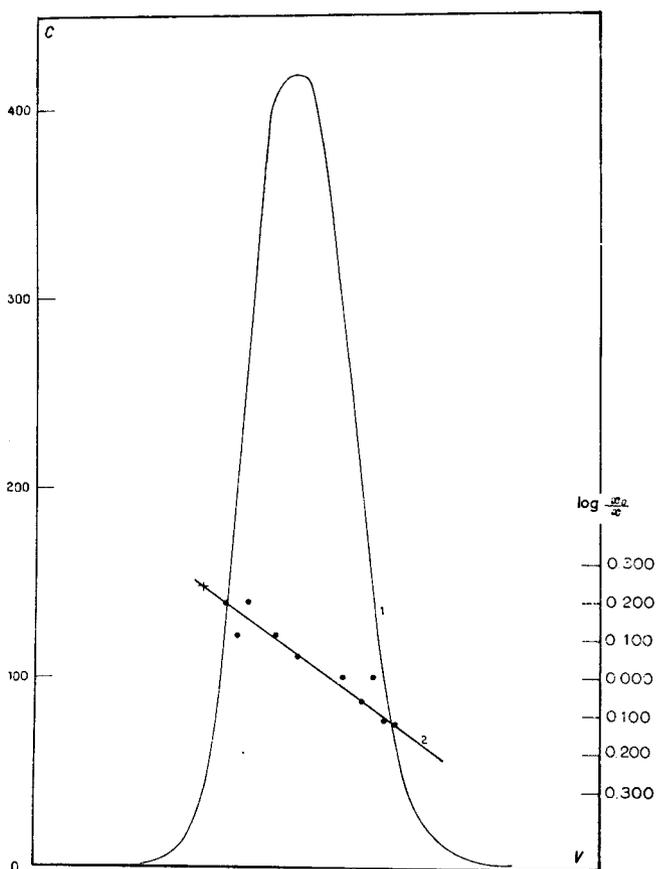


Fig. 2. Expérience No. 3. — Elution sur Dowex 50 \times 12 par NH_4Cl 0.3 N. c concentration en Li (mg/litre); V volume d'éluant écoulé; 1 courbe expérimentale $c = f(V)$; 2 $\text{Log } x_0/x$ en fonction de V ; + mesure par spectrométrie de masse; • mesures par comptage.

8.6. AUTRES EXPÉRIENCES

On a procédé à l'analyse frontale d'une solution de lithium sur de la résine Dowex 50 \times 12 initialement sous forme acide. La colonne de résine utilisée avait un diamètre de 2.65 cm et avait, initialement, sous forme acide, une longueur de 93 cm.

TABLEAU 1

Expé- riences No.	Résines	Eluant	Longueur de la colonne	C	β	α
1	Dowex X-12 RH	H ₂ SO ₄ 0.3 N	98 cm	30	4000 ± 200	1.0017
2	Dowex X-12 RH	H ₂ SO ₄ 0.35 N	135 cm	25	3800 ± 200	1.0019
3	Dowex X-12 R-NH ₄	NH ₄ Cl 0.3 N	135 cm	17	4200 ± 200	1.002
4	Dowex X-12 R-NH ₄	EDTA-NH ₄ ≈ 0.1 N	135 cm	14.4	600	—
5	IRC 50 R-H	HCl 0.3 N	116 cm	0.7	110	1.001
6	IRC 50 R-NH ₄	NH ₄ NO ₃	100 cm		100	—

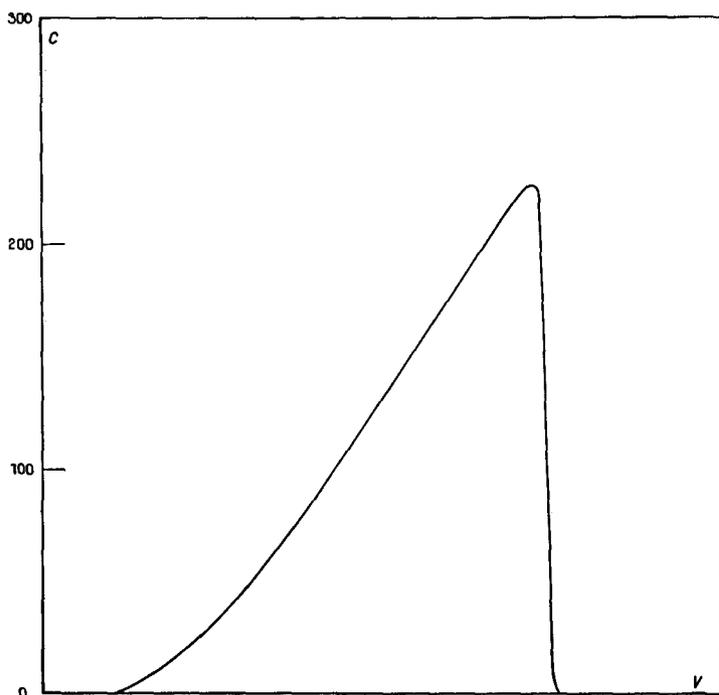


Fig. 3. Expérience No. 4 – Elution sur Dowex 50 × 12 sous forme NH₄ par EDTA NH₄ à pH 8.6; c concentration en Li (mg/litre); V volume de l'éluant écoulé.

Après fixation du lithium, la résine n'occupait plus qu'une longueur de 89.5 cm. La vitesse d'écoulement était de 0.22 cc par minute. Le dépouillement des résultats en utilisant des calculs analogues à ceux de F. M. Spedding et J. E. Powell conduit à un coefficient de séparation de 1.0007.

Probablement l'expérience décrite ici n'avait pas été à l'abri de perturbations du front, expliquant ce coefficient de séparation relativement faible, car dans aucune des fractions recueillies la teneur en ^6Li n'avait baissée de plus de 15%.

Quant au système étudié et annoncé dans le résumé de la communication où, sur la résine saturée sous forme cuivre, se déplace une bande d'éthylène diamine tétracétate de lithium "comprimée" par une bande d'éthylène diamine tétracétate d'ammonium, nous avons pu vérifier qu'il permettait, dans les cas favorables, le déplacement de la bande "comprimée" entre deux fronts nets; nous n'avons pu jusqu'à ce jour analyser son comportement du point de vue isotopique.

9. Conclusion

Avant d'entreprendre une séparation à une certaine échelle au moyen des échangeurs d'ions, il paraît utile de déterminer les systèmes permettant d'obtenir les coefficients de séparation les plus élevés, si l'on veut réduire au minimum les dimensions de l'appareillage à mettre en oeuvre. Ceci est vrai quelle que soit la technique particulière d'utilisation des échangeurs d'ions que l'on envisage.

Les coefficients, comparativement beaucoup plus importants que les nôtres, obtenus par les auteurs utilisant des résines inorganiques dans leurs expériences, nous ont conduit à reprendre nos déterminations sur les zéolithes de façon à confirmer, dans nos conditions de travail, les chiffres publiés antérieurement.

Les études sont encore en cours, il pourra convenir de les poursuivre dans des conditions analogues à ce que seraient celles d'une séparation effective. En effet les facteurs perturbateurs qui jouent certainement un grand rôle dans la limitation des coefficients de séparation ne sont probablement pas les mêmes lors d'un développement par élution, d'une analyse frontale, ou d'un déplacement de bande comprimée.

Bibliographie

- 1) T. I. Taylor et H. C. Urey, *J. Chem. Phys.* 5 (1937) 597.
- 2) J. H. Gross, Report A.E.C.D. 2952 (1950 nov.) 29.
- 3) E. Glueckauf, K. H. Barker et G. P. Kitt, *Discussion of Faraday Soc.* 7 (1949) 199.
- 4) C. W. Davies et B. D. R. Owen, *J. Chem. Soc.* (1956) 1976.
- 5) R. M. Betts, W. E. Harris et M. O. Stevenson, *Can. J. of Chemistry* 34 (1956) 65.
- 6) F. M. Spedding et J. E. Powell, *Rapport I.S.C.* 611.
- 7) S. W. Mayer et E. R. Tompkins, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2866.
- 8) Ketelle et Boyd, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2800.
- 9) F. H. Spedding, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 612.
- 10) G. Wagner et A. Pelz, *Mh. Chem.* 86 (1955) 414.
- 11) A. J. P. Martin et R. L. M. Synge, *Biochem. Journ.* 35 (1941) 1358.

Name of lecturer: E. SAITO

Name of questioner: E. GLUECKAUF

Remark: As I pointed out in my paper in the Trans. Farad. Soc. 51 (1955) 34, the equation for the height of theoretical plate $p = 2\pi C(1 + C)L^2$ by Mayer and Tompkins, J. Amer. Chem. Soc. 69 (1947) 2866, is based on a model using discontinuous solution movement. A continuous solution movement leads to an equation which is not only simpler, but also represents the actual case better. The paper quoted gives full data.