

Der Isotopieeffekt bei der elektrolytischen Überführung der Lithium-Ionen in festem Lithiumsulfat

VON ARNOLD LUNDÉN

Physikalisches Institut der Chalmers Technischen Hochschule,
Göteborg

(Z. Naturforsch. 15 a, 365 [1960]; eingegangen am 21. März 1960)

Im Temperaturbereich zwischen 575 °C und dem Schmelzpunkt (etwa 850 °C) bildet Lithiumsulfat eine kubische Modifikation, in der nach der RÖNTGEN-Strukturanalyse von FÖRLAND und KROGH-MOE¹ zu erwarten ist, daß die kleinen Lithium-Ionen eine große Beweglichkeit in dem lockeren Gitter der Sulfat-Ionen haben. BENRATH und DREKOPF² fanden auch eine für ein festes Salz sehr hohe elektrische Leitfähigkeit in diesem Temperaturbereich. Neue Messungen der Leitfähigkeit³ haben eine ungewöhnlich kleine Aktivierungsenergie gegeben. Es ist zu vermuten, daß nur die Kationen für die elektrolytische Überführung verantwortlich sind. Es bestehen also Ähnlichkeiten zwischen dem kubischen Li_2SO_4 und $\alpha\text{-AgJ}$, in welchem Salz KLEMM⁴ zum ersten Mal einen Isotopieeffekt der elektrolytischen Überführung nachwies.

In einem Apparat aus Vycor-Glas wurde eine Säule von Li_2SO_4 bei 630 °C einem Gleichstrom ausgesetzt. Die Kathode bestand aus geschmolzenem Zinkmetall, in dem das gebildete Lithiummetall in Lösung ging. Die Anode aus Gold wurde von der Schwerkraft gegen die Salzsäule gedrückt. Für die maximale elektrische Stromdichte war die Geschwindigkeit entscheidend, mit der das entwickelte Gas von der Oberfläche der Anode abging. Bei dem hier erwähnten Versuch war die mittlere Stromdichte nur 0,30 A/cm². In 5 Stunden betrug die gesamte transportierte Ladung 1,27 Ah.

Nach dem Abstellen der Elektrolyse wurde sehr langsam abgekühlt. Bei der Zerlegung der Salzsäule in Proben zersprang die Säule meistens schräg. Die Proben wurden für die Massenanalyse⁵ in LiNO_3 überführt.

Dadurch, daß die Stromdichte um eine Zehnerpotenz kleiner war als bei Versuchen mit Salzschnmelzen, die Diffusion dagegen etwa gleich, wurde der Gradient der

Probe Nr.	Li_2SO_4 mg	$^7\text{Li}/^6\text{Li}$
1	190,0	13,08
2	161,7	12,98
3	740,2	13,02
4	567,7	12,82
5	677,9	12,74
6	1543,4	12,70
Normal		12,63

Tab. 1.
Meßergebnisse.
Die Häufigkeitsmessungen sind mit einer Unsicherheit von etwa 0,5% behaftet.

Isotopen-Häufigkeit klein und die Anforderung an die Meßgenauigkeit der Massenanalyse für die Berechnung des Masseneffektes⁶ groß. Außer den sechs in Tab. 1 angegebenen Proben wurden dreizehn Proben aus dem übrigen Teil der Salzsäule gemessen. Die normale Häufigkeit wurde aus diesen 13 Proben berechnet. Die Massenanalyse dieser 13 Proben ergab eine Andeutung, daß in ein paar Proben eine gewisse Anreicherung von ^6Li vorhanden war, aber die Meßgenauigkeit erlaubte in dieser Hinsicht keine endgültigen Schlüsse. Aus der in den Proben 1–6 gefundenen Anreicherung wurde der Masseneffekt⁶ zu $-0,14 \pm 0,06$ berechnet. Er ist also von derselben Größe wie in geschmolzenen Lithiumsalzen (Halogeniden⁵ und Nitraten⁷).

Aus der gesamten Länge der Proben mit Anreicherung, etwa 2 cm, wurde der Selbstdiffusionskoeffizient der Lithium-Ionen zu $6 \cdot 10^{-5}$ cm²/s geschätzt. Er ist also von derselben Größenordnung wie in geschmolzenen Salzen⁸ und um einige Zehnerpotenzen größer als sonst in festen Salzen. In $\alpha\text{-AgJ}$ haben JORDAN und POCHON⁹ einen Selbstdiffusionskoeffizienten der Silber-Ionen von $1,2 \cdot 10^{-5}$ cm²/s gefunden, während er unter der Umwandlungstemperatur drei Zehnerpotenzen kleiner war.

Herr Dozent JAN KROGH-MOE hat diese Untersuchung angeregt durch seine Auskunft über unveröffentlichte Messungen der Leitfähigkeit. Die Massanalysen sind von Herrn fil. lic. ALEX LODDING ausgeführt worden, und auch Herr M. LÖVENBY hat bei dem Versuch geholfen. Ich danke diesen Herren für ihre Mitwirkung. Die Untersuchung ist von Wilhelm och Martina Lundgrens Vetenskap fond finanziell unterstützt worden.

¹ T. FÖRLAND u. J. KROGH-MOE, Acta Chem. Scand. 11, 565 [1957]; Acta Cryst. 11, 224 [1958].

² A. BENRATH u. K. DREKOPF, Z. phys. Chem. 99, 57 [1921].

³ T. FÖRLAND u. J. KROGH-MOE, private Mitteilung.

⁴ A. KLEMM, Naturwiss. 32, 69 [1944]; Z. Naturforsch. 2 a, 9 [1947].

⁵ A. LUNDÉN, S. CHRISTOFFERSON u. A. LODDING, Z. Naturforsch. 13 a, 1034 [1958].

⁶ A. KLEMM, Z. Naturforsch. 1, 252 [1946].

⁷ A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. 14 a, 801 [1959].

⁸ Für Referenzen siehe L. E. WALLIN u. A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. 14 a, 262 [1959].

⁹ P. JORDAN u. M. POCHON, Helv. Phys. Acta 30, 33 [1957].

