

Thermodiffusion der Li-Isotope in festem Lithiumsulfat

VON KERSTIN LINDQVIST UND ARNOLD LUNDÉN

Physikalisches Institut, Chalmers Technische Hochschule, Göteborg

(Z. Naturforsch. 16 a, 626–627 [1961]; eingegangen am 25. Mai 1961)

Durch Thermodiffusion wurde das leichte Lithium-Isotop am heißen Ende einer Säule von Lithiumsulfat angereichert. Wegen des hohen Selbstdiffusions-Koeffizienten des Lithiumions in der kubischen Modifikation des Li_2SO_4 wurde der stationäre Endzustand in einigen Tagen erreicht. Der Soret-Koeffizient ist $(7,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ Grad}^{-1}$ (wahrscheinlicher Fehler angegeben) im Temperaturbereich 600–830 °C.

Die Thermodiffusion von Isotopen ist bisher nur in Gasen und einigen Flüssigkeiten, nämlich flüssigem Uranhexafluorid¹, Wasser^{2,3}, einigen organischen Flüssigkeiten² und wäßrigen Lösungen verschiedener Salze^{1,4,5} untersucht worden⁶. Wir stellen uns jetzt die Aufgabe, einen Isotopieeffekt auch im festen Zustand nachzuweisen⁷.

Die kubische Modifikation des Lithiumsulfates⁸ (Umwandlungspunkt 575 °; Schmelzpunkt 860 °C) ist für Thermodiffusionsmessungen besonders geeignet, denn der Selbstdiffusionskoeffizient der Lithium-Ionen (etwa $6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; s. Anm.⁹) ist um mehrere Zehnerpotenzen größer als der anderer Festkörper. Für eine Salzsäule von einigen cm Länge beträgt die für das Einstellen des Gleichgewichtes charakteristische Zeitkonstante nur etwa einen Tag.

Ein Ofen wurde gebaut, in dem zwei horizontale Stahlplatten (Dicke 0,65 cm, Durchmesser 27 cm, Plattenabstand 4 cm) voneinander und von der Umgebung thermisch gut isoliert waren. Die Temperatur der Platten wurde unabhängig geregelt. Im Zentrum des Ofens war die Wärmeleitung nur axial gerichtet. Es wurde festgestellt, daß der Temperaturgradient zwischen den Platten konstant war. In vier senkrechte Löcher wurden Rohre aus Vycorglas (innerer Durchmesser 4 mm) eingeführt, in welchen das eingewogene Lithiumsulfat unter Vakuum geschmolzen wurde. Beim Schmelzen des Salzes und der nachfolgenden Abkühlung unter den Erstarrungspunkt wurden die Temperaturen der beiden Platten gleich gehalten. Wenn das Salz nie unter den Umwandlungspunkt abgekühlt wurde, bildete es eine

glasklare Säule ohne jede Sprünge, die die Diffusion stören könnten. Anschließend wurden die Platten möglichst schnell auf verschiedene Temperatur gebracht. Nach der Versuchszeit wurden die Rohre aus dem Ofen genommen und in je etwa zehn Proben gleicher Länge zerschnitten. Das Lithiumsulfat wurde in Lithiumnitrat überführt, und das Isotopenverhältnis massenspektrometrisch gemessen. Aus einer Reihe von Doppelmessungen ergab sich die Standardabweichung vom Mittelwert der Massenanalysen bei Lithiumproben fast normaler Zusammensetzung ($^7\text{Li}/^6\text{Li}$ -Verhältnis etwa 12,4) zu 0,03. Da die Meßergebnisse bei Lithium besonders stark von den Betriebsbedingungen des Massenspektrometers abhängen, wurde immer eine bestimmte Reihe von Proben innerhalb möglichst kurzer Zeit gemessen. Um memory-Effekte zu vermeiden, wurde das Massenspektrometer nach jeder Probe ausgeheizt. Dank einer Vakuumschleuse¹¹ konnte eine Probe pro Stunde gemessen werden.

Da sich die Isotopenverhältnisse der Endproben nur um die dreifache Standardabweichung unterschieden, wurden mehrere Versuche gemacht. Für jede Salzsäule wurde aus den Isotopenverhältnissen der einzelnen Proben der Temperaturkoeffizient dc/dT (siehe unten) mittels der Methode kleinster Quadrate berechnet, woraus der sogenannte Soret-Koeffizient erhalten wurde. Dieser ist der Quotient zwischen dem Thermodiffusionskoeffizienten (D') und dem Selbstdiffusionskoeffizienten (D).

$$\frac{D'}{D} = \frac{1}{c(1-c)} \frac{dc/dx}{dT/dx} = - \frac{1}{f} \frac{df}{dT} \text{ Grad}^{-1},$$

c = Molenbruch der ^6Li -Komponente, f = Verhältnis der Häufigkeiten von ^7Li und ^6Li .

Bei den zwei ersten Versuchen wurde das erste Rohr sofort nach dem Erstarren des Salzes herausgenommen, und die anderen Rohre nach verschiedenen Zeitlängen. Auf diese Weise wurde die obengenannte Schätzung der Zeitkonstante bestätigt. Zwei weitere Versuche wurden mit je vier Rohren gemacht. Der Soret-Koeffizient ist hier für sämtliche Rohre mit Versuchszeiten über 10 Tagen in Tab. 1 angegeben. Der Mittelwert ist $(7,8 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ Grad}^{-1}$, wobei der wahrscheinliche Fehler angegeben ist. Dieser Soret-Koeffizient ist als Mittelwert für den Temperaturbereich 600–830 °C zu betrachten. Das leichte Isotop wurde an der heißen Seite angereichert, d. h. der Thermodiffusionseffekt hat dieselbe Richtung wie in anderen Medien. Ein Ver-

¹ P. N. ABELSON u. J. I. HOOVER, Proc. Int. Symp. Isotope Separation, S. 483. North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1958.

² Literatur siehe K. F. ALEXANDER, Fortschr. Phys. 8, 1 [1960].

³ G. S. PANSON u. P. B. SULLIVAN, J. Phys. Chem. 64, 825 [1960].

⁴ H. KORSCHING u. K. WIRTZ, Z. Elektrochem. 45, 662 [1939].

⁵ G. S. PANSON, Diss. Columbia University 1953; Dissertation Abstr. 15, 1325 [1955].

⁶ In unserem Institut ist kürzlich ein Isotopieeffekt bei der Thermodiffusion geschmolzener Salze nachgewiesen worden.

⁷ Beträchtliche Trennungen der chemischen Komponenten in festen binären Gemischen sind seit langem bekannt. Siehe z. B. M. BALLAY, Rev. Métall. 25, 427 [1928]. — F. R. WINTER u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. 24, 492 [1956]. — L. S. DARKEN u. R. A. ORIANI, Acta Met. 2, 841 [1954]. — H. REINHOLD u. R. SCHULZE, Z. physik. Chem. 164 A, 241 [1933].

⁸ T. FÖRLAND u. J. KROGH-MOE, Acta Chem. Scand. 11, 565 [1957]; Acta Cryst. 11, 224 [1958].

⁹ A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. 15 a, 365 [1960].

¹⁰ S. R. DE GROOT, Dissertation, Amsterdam 1945.

¹¹ A. LODDING, wird veröffentlicht.



Rohr	$(D'/D) \cdot 10^5$ Grad $^{-1}$	Temperatur	
		Oben °C	Unten °C
1 4	7,3	831	674
2 4	6,5	595	820
3 1	8,0	830	705
3 2	7,6	830	705
3 3	6,7	830	705
3 4	7,0	830	705
4 1	9,8	831	645
4 2	6,9	831	645
4 3	7,7	831	645
4 4	10,8	831	645

Tab. 1. Gemessene Soret-Koeffizienten.

Wärmeleitfähigkeit von Ag_2Se

Von G. BUSCH und B. HILTI,

Laboratorium für Festkörperphysik der ETH, Zürich

und E. STEIGMEIER

AG Brown, Boveri & Cie., Baden

(Z. Naturforsch. 16 a, 627–628 [1961]; eingegangen am 12. Mai 1961)

Kürzlich hat JUNOD¹ an Hand von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit, des HALL-Effektes und der Thermospannung gezeigt, daß der bei Temperaturen unter 133 °C auftretenden β -Phase von Ag_2Se Halbleitercharakter zukommt. Er hat aus diesen Messungen die charakteristischen Halbleiterparameter bestimmt. Bei Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes (α -Phase) zeigt Ag_2Se die Eigenschaften eines Metalles schwacher Elektronenkonzentration.

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Thermo- elektrika haben wir die Wärmeleitfähigkeit von Ag_2Se gemessen. Uns interessierte dabei die Abhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit von der Störstellenkonzentration in der Halbleiterphase. Zudem bietet die Messung der Wärmeleitfähigkeit an der Umwandlung Halbleiter–Metall auch die interessante Möglichkeit, das Verhalten der Gitterwärmeleitfähigkeit bei einer Strukturumwandlung näher zu verfolgen.

Die Messungen wurden ausgeführt mit der von BUSCH und STEIGMEIER² ausführlich beschriebenen Apparatur nach dem Prinzip der stationären Absolutmethode. Spezielle Sorgfalt muß bei Ag_2Se dem Lötproblem gewidmet werden, damit die Probe beim Einbau nicht über den Umwandlungspunkt erhitzt wird.

Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt für drei polykristalline Proben. Eingetragen sind auch die kürzlich von CONN und TAYLOR³ veröffentlichten Messungen, die jedoch weder im Verlauf noch im Absolutwert mit den unseren übereinstimmen. Für die metallische Hoch-

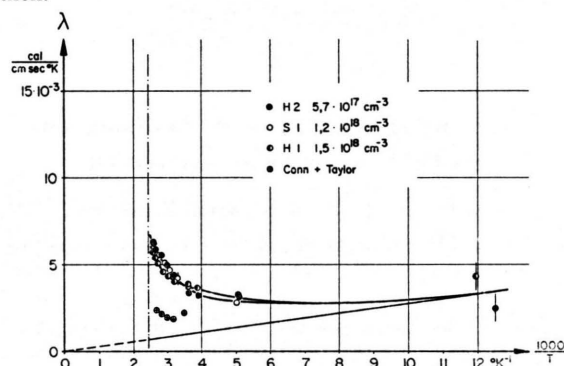
gleich des erhaltenen Soret-Koeffizienten mit demjenigen in Flüssigkeiten und eine Diskussion der eventuellen Bedeutung der Thermodiffusion für die in Mineralen gefundenen Häufigkeitsunterschiede^{12, 13} soll aber anstehen, bis unsere Untersuchungen der Thermodiffusion in einigen geschmolzenen Salzen abgeschlossen sind. Über diese Arbeiten wird demnächst berichtet werden.

Die Arbeit ist von „Statens råd för Atomforskning“ unterstützt worden. Herrn M. LÖVENBY danken wir für die Messungen mit dem Massenspektrometer.

¹² F. E. SENFTLE u. J. T. BRACKEN, Geochim. Cosmochim. Acta 7, 61 [1955].

¹³ A. E. CAMERON, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2731 [1955].

temperaturphase, wo sich große experimentelle Schwierigkeiten zeigten, liegen erst einige vorläufige Werte vor; bei 600 °K beträgt die Wärmeleitfähigkeit etwa $7 \cdot 10^{-3}$ cal/cm sec °K. Es sind Anzeichen vorhanden, die für eine Abnahme mit steigender Temperatur sprechen.

Abb. 1. Wärmeleitfähigkeit von Ag_2Se .

Zur Erklärung unserer Messungen in der Halbleiterphase wird versuchsweise vorausgesetzt, daß bei 80 °K die Gitterleitung vorherrscht und daß sie bei höheren Temperaturen proportional T^{-1} verlaufe. Theoretisch läßt sich der Ladungsträgeranteil auf Grund der für Nichtentartung und thermische Streuung gültigen Formel

$$\lambda_{\text{LT}} = \frac{k^2}{e^2} \sigma T \left\{ 2 + \frac{n p b}{(n b + p)^2} \left[\frac{\Delta E}{k T} + 4 \right]^2 \right\}$$

berechnen, wobei n die Elektronenkonzentration, p die Löcherkonzentration, b das Beweglichkeitsverhältnis und ΔE den Bandabstand bedeuten. Die dafür nötigen Daten liefern zusätzliche Messungen der elektrischen Leitfähigkeit σ , des HALL-Effektes und der Thermospannung. Für das Beweglichkeitsverhältnis b wurde

¹ P. JUNOD, Helv. Phys. Acta 32, 567 [1959].

² G. BUSCH u. E. STEIGMEIER, Helv. Phys. Acta 34, 1 [1961].

³ J. B. CONN u. R. C. TAYLOR, J. Electrochem. Soc. 107, 977 [1960].