

# Thermodiffusion der Li-Isotope in reinem geschmolzenen Lithiumnitrat

Von SILAS GUSTAFSSON und ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforsch. 17 a, 550–552 [1962]; eingegangen am 12. Mai 1962)

Bei Thermodiffusion in geschmolzenem Lithiumnitrat wird das leichte Li-Isotop an der heißen Seite angereichert. Der Soret-Koeffizient ist  $(3.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$  (wahrscheinlicher Fehler angegeben) im Temperaturbereich 276–425 °C. Die Anreicherung in einer Konvektionszelle stimmt befriedigend mit diesem Ergebnis überein. Der Soret-Koeffizient und die Überführungswärme sind kleiner als in festem Lithiumsulfat.

Als ein weiterer Schritt unserer Untersuchung der Thermodiffusion in Salzen ist jetzt der Elementareffekt für die Li-Isotope in reinem geschmolzenen Lithiumnitrat gemessen worden.

Die Versuchsanordnung war der entsprechenden Messung in festem  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ähnlich<sup>1</sup>, d. h. zwei waagerechte, thermisch gut isolierte Metallplatten wurden auf den Temperaturen 425 °C und 268 °C (oben bzw. unten) konstant gehalten. Die Temperatur jeder Platte wurde an vier verschiedenen Stellen gemessen. Während der 140-stgd. Versuchszeit war die maximale Änderung der Temperatur einer Meßstelle  $\pm 1,3^\circ$ . Da die Temperaturen der beiden Platten einander beeinflussten, war die Temperaturdifferenz  $156,8 \pm 0,8^\circ$  (wahrscheinlicher Fehler angegeben). Im Ofen waren 16 senkrechte Löcher für Zellen aus Supremax-Glas vorhanden (Abb. 1). Die Zellen wurden mit so viel  $\text{LiNO}_3$  gefüllt, daß die Salzmenge im oberen weiten Rohr (Durchmesser 10 mm) groß im Verhältnis zu derjenigen im engen Rohr (Durchmesser 2 mm) war. Bei der nachfolgenden Abkühlung wurde der obere und untere Teil des engen Rohres gleichzeitig mit einem Luftstrom gekühlt (Abb. 1 c), um möglichst zu vermeiden, daß infolge der Kontraktion beim Erstarren eine Vermischung auftritt. Für die Massenanalyse wurden aus jeder Zelle zwei Proben genommen (siehe Abb. 1 a), d. h. die ganze Salzmenge des weiten Rohres und die untersten 5 mm des engen Rohres, das sich in einem 10 mm tiefen Loch der unteren Metallplatte befunden hatte. Bei der oberen Probe zeigte eine Sondermessung (siehe unten), daß ein kleiner senkrechter Temperaturunterschied von ein paar Graden zwar vorhanden war, daß aber die Temperatur unten, gerade am Übergang zum engen Rohr, am höchsten war. Dadurch waren die Voraussetzungen für eine gute Durchmischung infolge Konvektion erfüllt. Während des Versuches ist also die Isotopenhäufigkeit in der ganzen oberen Probe als konstant zu betrachten.

Die Häufigkeiten der beiden Isotope wurden mit dem Massenspektrometer gemessen, wobei Proben aus derselben Zelle immer hintereinander genommen wurden. Für jede Zelle wurde ein Trennfaktor berechnet, dessen

Mittelwert von 15 Zellen zu  $Q = 1,0049 \pm 0,0002$  erhalten wurde, wobei der wahrscheinliche Fehler angegeben ist. (Die ausgelassene Zelle wies keine Isotopentrennung auf, denn das enge Rohr war von einer Gasblase gesperrt worden.)

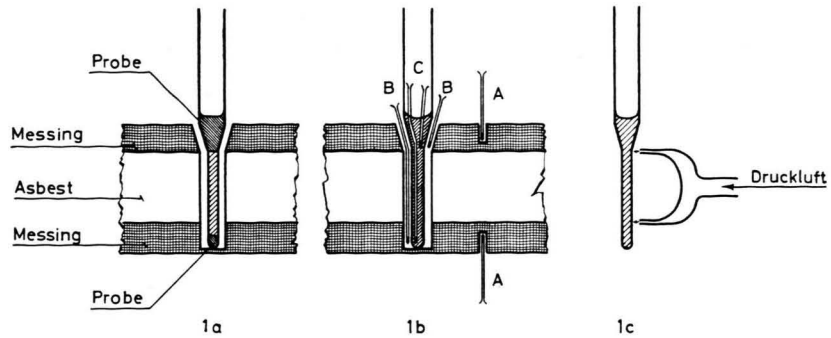
Für die genaue Auswertung des Versuches sind die Temperaturen in der Salzschnmelze statt der Plattentemperaturen erforderlich, denn die Temperatursprünge zwischen Metallplatte und Glaszelle können wegen des schlechten thermischen Kontaktes so groß werden, daß sie nicht mehr vernachlässigbar sind. Gegen eine direkte Messung der Temperatur in der Schmelze spricht aber, daß nach dem Einführen eines Thermoelementes mit Schutzrohr in der Glaszelle nicht genügend Platz für die erforderliche Salzmenge übrig bleibt. Dazu kommt, daß die Temperaturverteilung in der Zelle durch Wärmeleitung im Thermoelement beeinflusst werden kann. Deshalb wurde eine separate Untersuchung mit drei Paaren von Thermoelementen gemacht (Abb. 1 b), wobei es möglich war, die Temperatur gleichzeitig in den Platten (A), an der äußeren Wand der Zelle (B) bzw. in der Schmelze (C) zu messen. Die beiden Thermoelemente B wurden an Metallringe geschweißt, die der Zelle angepaßt waren. In der Schmelze wurden Thermoelemente (C) verwendet, die mit Schutzrohr einen äußeren Durchmesser von 1,6 mm hatten<sup>2</sup>. Außer einer Messung mit zwei Thermoelementen C in der Schmelze, wurden auch Messungen mit einem Thermoelement C gemacht, das auf verschiedenen Höhen angebracht war. Hierdurch wurde festgestellt, daß an der Unterseite des Apparates die Temperatur innen und außen gleich war ( $t_C = t_B > t_A$ ), aber daß diese Temperatur bei Verwendung eines inneren Thermoelementes (C) durch Wärmeleitung im Metallschutzrohr mehrere Grade höher wurde. Eine Nachprüfung zeigte, daß die Temperatursprünge zwischen Zelle und Metallplatten gegen kleine Änderungen der Lage der Zelle im Loch sehr empfindlich waren. Deshalb kann beim Hauptversuch im Temperaturgradienten der Zellen eine geringe Streuung vorhanden sein. Es wurde geschätzt, daß beim Hauptversuch die Temperatur an der Unterseite der Zelle  $8^\circ$  höher als die gemessene Plattentemperatur anzusetzen war, während an der Oberseite keine Korrektur nötig war.

<sup>1</sup> K. LINDQVIST u. A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. 16 a, 626 [1961].

<sup>2</sup> MegapaK Thermoelement von Minneapolis-Honeywell Regulator Company. Schutzrohr aus Inconel.



Abb. 1. Versuchsanordnung  
 1 a. Lage der beiden Proben, deren Isotopenhäufigkeiten gemessen wurden.  
 1 b. Thermoelemente für die Messung der Temperaturen in den Ofenplatten (A), außen an der Zelle (B) bzw. in der Zelle (C). Zelle und Loch sind hier etwas zu breit gezeichnet, vgl. 1 a.  
 1 c. Anordnung zur schnellen Abkühlung mit Hilfe von zwei Luftströmen.



Außer dem Soret-Koeffizienten  $D'/D$  wurde auch der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  und die Überführungswärme  $Q^*$  berechnet, wobei  $\alpha$  als die temperaturunabhängige Größe betrachtet wurde<sup>3</sup>.

$$D'/D = (Q - 1)/(T_o - T_u), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{(D'/D) \cdot (T_o - T_u)}{\ln(T_o/T_u)}, \quad (2)$$

$$Q^* = -\alpha RT \quad (3)$$

mit dem Trennfaktor  $Q = f_u/f_o$ ,  $T$  = absolute Temperatur,  $R$  = Gaskonstante,  $f = {}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  und als Indizes u und o für unten bzw. oben. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angegeben.

Salz	$\text{LiNO}_3$	$\text{Li}_2\text{SO}_4$
Soret-Koeffizient ( $\text{Grad}^{-1}$ )	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$(8,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
Thermodiffusionsfaktor $\alpha$	$(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(8,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$
Überführungswärme $-Q^*$ (cal/Mol)	25 (352 °C)	172 (750 °C)

Tab. 1. Meßergebnisse für  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Angegeben ist der wahrscheinliche Fehler des berechneten Mittelwertes ohne Berücksichtigung des Fehlers bei der Temperaturmessung.

Der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  kann auch aus Messungen mit Konvektionszellen geschätzt werden, wenn die Zähigkeit  $\eta$ , die Dichte  $\rho$ , der kubische Ausdehnungskoeffizient  $\beta$  und der Selbstdiffusionskoeffizient  $D$  der Flüssigkeit bekannt sind. In einer Konvektionszelle ohne Durchsatz wird bei stationärem Zustand der Trennfaktor

$$Q = \exp(HL/K), \quad (4)$$

erreicht<sup>3</sup>, wo  $L$  = Trennspaltlänge und  $H$  und  $K$  sogen. Transportkoeffizienten sind. Der letztere ist die Summe von einem Konvektions- und einem Diffusionsteil,  $K_c$  bzw.  $K_d$ . Unter der Voraussetzung, daß  $K_c \gg K_d$ , gilt bei freier Konvektion in einem Trennspalt mit konstantem Querschnitt<sup>3</sup>

$$\alpha = \frac{H}{K} \cdot \frac{T \beta \rho g a^4}{504 \eta D}, \quad (5)$$

wo  $a$  = Trennspaltweite und  $g$  = Erdbeschleunigung. Im Zusammenhang mit einer Messung des Soret-Koeffizienten für die Kationen binärer Gemische von  $\text{LiNO}_3$  und  $\text{AgNO}_3$  wurde neulich der Trennfaktor  $Q = 1,020$  für die Li-Isotope in reinem  $\text{LiNO}_3$  in einer Zelle mit  $L = 9,4$  cm und  $a = 0,057$  cm gemessen<sup>4</sup>. Die mittlere Temperatur war 293 °C. Mit den Zahlenwerten (CGS-Einheiten)

$$\eta = 0,053 \quad (\text{Anm. } ^5)$$

$$\beta \rho = 0,000546 \quad (\text{Anm. } ^6)$$

$$\text{und} \quad D = 0,000019 \quad (\text{Anm. } ^7)$$

ergibt sich  $H/K = 0,0021 \text{ cm}^{-1}$  und, weil  $K_d$  etwa 0,01  $K_c$ ,  $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-2}$ . Wenn sämtliche eingehenden Fehlerquellen in Betracht gezogen werden, liegt dieser geschätzte  $\alpha$ -Wert nicht schlecht im Vergleich zum direkt gemessenen, weshalb der gemessene Thermodiffusionsfaktor als bestätigt zu betrachten ist.

Ein Vergleich mit der Messung in festem  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ist in Tab. 1 gemacht worden. Dabei wurde angenommen, daß der Temperaturgradient im  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  etwa 5% kleiner als zwischen den Stahlplatten war<sup>8</sup>. Die angegebenen Größen sind kleiner in geschmol-

<sup>3</sup> K. F. ALEXANDER, Fortschr. Phys. **8**, 1 [1960].

<sup>4</sup> S. GUSTAFSSON u. A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **17 a**, 376 [1962].

<sup>5</sup> R. S. DANTUMA, Z. anorg. allg. Chem. **175**, 1 [1928].

<sup>6</sup> F. M. JAEGER, Z. anorg. allg. Chem. **101**, 1 [1917].

<sup>7</sup> A. S. DWORKIN, R. B. ESCUE u. E. R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. **64**, 872 [1960].

<sup>8</sup> Zur Zeit der Versuche an  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  waren die jetzt verwendeten dünnen Thermoelemente nicht zugänglich. Da keine Möglichkeit bestand, die Temperatursprünge zwischen Zelle und Stahlplatten zu messen, wurden sie seinerzeit bei der Auswertung vernachlässigt. (Die dünnen, gut biegbaren Thermoelemente B sind wegen des verwendeten Isolationsmaterials bei Temperaturen über 480 °C nicht verwendbar.)

zenem  $\text{LiNO}_3$  als in festem  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . Eine weitere Diskussion dieser Tatsache soll anstehen, bis die laufenden Messungen an anderen Salzschnmelzen abgeschlossen sind.

Die Arbeit ist von Wilhelm och Martina Lundgrens vetenskapsfond und Statens råd för atomforskning finanziell unterstützt worden. Wir danken Herrn M. LÖVENBY für seine Mitwirkung bei der massenspektrometrischen Analyse.

## Improvement of Simple Wave Functions in Given Regions of Molecular Systems

By T. SZONDY

Research Group for Theoretical Physics of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest

(Z. Naturforsch. 17 a, 552—553 [1962]; eingegangen am 14. April 1962)

Es wird eine Näherungsmethode für die Bestimmung der Wellenfunktion molekularer Systeme vorgeschlagen, von welcher man in erster Linie in denjenigen Gebieten des Konfigurationsraumes eine gute Näherung erwarten kann, wo eine beliebige, gegebene Gewichtsfunktion große Absolutwerte hat.

The approximate wave functions of molecular systems are usually determined by the variational principle

$$\langle H \rangle \equiv \langle \psi | H | \psi \rangle = \text{extr.}; \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (1)$$

where  $H$  denotes the HAMILTONIAN of the system. In domains which are of little importance for the value of  $\langle H \rangle$ , these wave functions may be a very poor approximation of the exact one even if  $\langle H \rangle$  is a good approximation of the empirical energy of the system. Thus, if these domains are important for the expectation value of a physical quantity  $f$ ,  $\langle \psi | f | \psi \rangle$  may be a very poor approximation of the exact expectation value<sup>1</sup>.

Since the improvement of the approximation by increasing the number of the variational parameters in  $\psi$  leads to rather tedious calculations and the convergence is often unsatisfactory, PREUSS<sup>2</sup> raised the idea to determine the optimal values of the parameters from such criteria which ensure a good approximation of the exact wave function primarily in those regions where  $|f|$  is large in order to obtain good results with relatively simple wave functions<sup>3</sup>. This can be achieved by determining the

approximate wave function from the PREUSS equation<sup>4</sup>

$$\int |f(H - \langle H \rangle) \psi|^2 d\tau = \min; \quad \langle \psi | \psi \rangle = 1. \quad (2)$$

In the following a new method will be proposed for the determination of  $\psi$ , from which one can similarly expect an improved approximation in domains where  $|f|$  is large, but which avoids the calculation of matrix elements involving  $H^2$  and therefore in some cases can be considerably less tedious than the PREUSS method.

Let be  $\psi$  an approximate wave function involving the free parameters  $\alpha_1 \dots \alpha_m$ . We choose a set of linearly independent functions  $f_1 \dots f_n$ ; ( $n \gg m$ ), which depend on the same co-ordinates as  $f$ , and which satisfy the conditions

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n f_i \approx f, \quad (3a)$$

$$|f - f_i| \ll |f|, \quad (3b)$$

at least in those domains which are important for the value of  $\langle \psi | f | \psi \rangle$ .  $n$  can be even infinite, e. g. if the  $f_i$ 's involve continuously varying parameters.

<sup>1</sup> In the following we assume that  $f$  is only a function of the co-ordinates of the electrons but not a function of their momenta.

<sup>2</sup> H. PREUSS, Z. Naturforsch. 13 a, 439 [1958]; 16 a, 598 [1961].

<sup>3</sup> Thus the optimal values of the parameters slightly depend on the physical quantity  $f$ , the expectation value of which we want to calculate.

<sup>4</sup> There are two reasonable choices of  $\langle H \rangle$ : (a) to determine  $\langle H \rangle$  by eq. (1), (b) to vary  $\psi$  also in  $\langle H \rangle$ . Naturally  $\psi$  must be flexible enough to make possible a good approximation of the exact  $\langle H \rangle$ . Choice (b) slightly increases the sensitiveness of the method in regions where  $|f|$  is small and this may be advantageous in cases when such regions occupy a considerable part of the system.