

Thermal Diffusion of Isotopes in Pure Molten Lithium Metal

By AADU OTT and ARNOLD LUNDÉN

Department of Physics, Chalmers Institute of Technology, Göteborg

(Z. Naturforschg. 19 a, 822—823 [1964]; eingegangen am 15. Mai 1964)

Thermal diffusion in the molten metal causes an enrichment of the light lithium isotope at the hot side. The Soret-coefficient for the temperature range 325—550 °C is $(1.97 \pm 0.09) \cdot 10^{-4} \text{ degr.}^{-1}$, i.e. considerably larger than in molten or solid lithium compounds.

Thermal diffusion of lithium isotopes in pure substances has been studied previously for solid lithium sulfate¹ and molten lithium nitrate^{2, 3}, and the same arrangement has now been used for the molten metal. Lumps of pure lithium (E. Merck, Darmstadt) were placed in the wide part of a stainless steel cell³. The metal was melted under vacuum. When argon gas was let into the cell also the capillary tube (2 mm inner diameter) in the lower part of the cell was filled with molten lithium. A temperature gradient was established and kept for two to eight days after which the cell was quenched and cut into pieces. A sample from the bottom, and one from the big volume at the top were analysed with a mass spectrometer, and the separation factor Q was determined, see Table 1. Normally each sample was analysed once. For lithium isotope abundance ratios the standard deviation of a single measurement has been found to be 0.026 (for normal composition, about 12.4) when our mass spectrometer is in its best condition⁴. This corresponds to a standard deviation of 0.003 for Q or of about 8% for the Soret-coefficient D'/D . For five cells the calculated D'/D differed more than 30% from the average of the others. A second mass analysis of the samples from these cells was made, and for all cells but one, the new value of D'/D fell within the accepted limits. For the remaining cell (A: 3) both the first and the new measurement gave about the same low separation factor, and it was concluded that a gas bubble or some other obstacle in the capillary tube had depressed the thermal diffusion.

Cells from three different series were analysed. In the first two, the cells were taken out at different times. Since even for the shortest times there is no evident deviation from the steady-state separation factor, the characteristic time is likely to be considerably less than 50 hours. This is expected, because if it is assumed that the self-diffusion coefficient for molten lithium is $10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$, the cell height of 4 cm corresponds to a characteristic time of about 20 hours, provided that the upper volume is so large that changes in its isotope abundance ratio are negligible³. Thermocouples were soldered to the top and the bottom of each cell, and the

measured temperatures are believed to be close to the temperatures of the molten lithium. It is to be noticed that the temperatures of two cells can differ 30° or more, cf a previous discussion on the accuracy of the temperature measurements^{2, 3}.

The Soret-coefficient $D'/D = (Q - 1)/\Delta T$, thermal diffusion factor (α) and heat of transport (Q^*) were calculated for each sample². The sample with the extremely low separation factor was of course excluded when the mean values were calculated: (The errors are standard deviations of the mean.)

$$D'/D = (1.97 \pm 0.09) \cdot 10^{-4} \text{ degr.}^{-1},$$
$$\alpha = 0.142 \pm 0.007,$$
$$-Q^* = 203 \pm 9 \text{ cal/gramatom at } 450^\circ \text{C}.$$

The values of these parameters are thus about an order of magnitude higher than for molten LiNO₃ and also higher than for solid Li₂SO₄.

An interesting aspect of thermal diffusion in molten metals is, that MANGELSDORF has questioned whether the isothermal heat flux that accompanies current flow might contribute to the electrolyte separation of isotopes in liquid metals⁵. Since no data on thermal diffusion factors for isotope separation in molten metals were available, MANGELSDORF based his calculations on the assumption that $\alpha m/\Delta m$ was of the order of unity for molten metals, i.e. that α was about 0.15 for lithium. ($\Delta m/m$ is the relative difference in mass of two isotopes.) Our measurements support his assumption for this metal. However, this proves nothing about the magnitude of α for other metals; thus for molten salts

Cell	Temperature		Time hours	Q	(D'/D) · 10 ⁴ degr. ⁻¹
	Top °C	Bottom °C			
A: 1	545	325	90	1.034*	1.55
2	540	340	139	1.046*	2.29
3	540	390	187	1.012*	(0.83)
B: 1	542	351	44	1.033*	1.75
2	543	366	67	1.032	1.80
3	537	354	115	1.033	1.78
4	550	384	140	1.039	2.37
5	534	378	164	1.036	2.30
C: 1	531	338	167	1.038	1.96
2	537	371	167	1.040	2.41
3	514	361	167	1.031	1.99
4	542	340	167	1.039	1.93
5	525	358	167	1.026*	1.57

Table 1. Results for the analyzed cells.
 $Q = (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{bottom}} : (^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{top}}$ = separation factor;
 D'/D = Soret-coefficient.

The mass analysis was made twice for the cells marked with an asterisk. Only the result of the second measurement is given here.

¹ K. LINDQVIST and A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. 16 a, 626 [1961].
² S. GUSTAFSSON and A. LUNDÉN, Z. Naturforschg. 17 a, 550 [1962].

³ S. GUSTAFSSON, Z. Naturforschg. 18 a, 949 [1963].
⁴ A. LUNDÉN, Chalmers Tekn. Högskolas Handl. No. 289, Göteborg 1964.
⁵ P. C. MANGELSDORF, J. Chem. Phys. 32, 293 [1960].



it is instead found that it is not $\alpha m/\Delta m$ but α , that is nearly constant when m increases³.

The thermal diffusion factor for the isotope effect in lithium is slightly larger than the smallest factor found for a binary mixture of molten metals (0.10 for

⁶ F. R. WINTER and H. G. DRICKAMER, J. Phys. Chem. **59**, 1229 [1955].

Der Einfluß des thermodynamischen Faktors auf die Aktivierungsenergie der Diffusion *

Von G. REHAGE und O. ERNST

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforschg. **19 a**, 823–824 [1964]; eingegangen am 23. März 1964)

Der Diffusionskoeffizient nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei sein Temperaturverlauf in kondensierten Mischphasen gewöhnlich durch die Beziehung

$$D = D_{\infty} \cdot \exp(-A_D/RT) \quad (1)$$

beschrieben wird. D_{∞} ist formal der Diffusionskoeffizient bei unendlich hoher Temperatur, A_D die Aktivierungsenergie der Diffusion, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Erhält man beim Auftragen von $\ln D$ gegen $1/T$ einen gekrümmten Kurvenverlauf, so sagt man vielfach, die Aktivierungsenergie der Diffusion A_D hänge von der Temperatur ab. Im folgenden soll der Frage nach der Ursache der Temperaturabhängigkeit von A_D nachgegangen werden.

Zunächst läßt sich zeigen, daß der Diffusionskoeffizient eine zusammengesetzte Größe ist und aus einem Transportkoeffizienten und dem sogenannten „thermodynamischen Faktor“ besteht. Verwendet man als Transportkoeffizienten die Beweglichkeit u , so gilt für ein binäres System:

$$D = u_i c_i (\partial \mu_i / \partial c_i)_{T, P}; \quad i = 1, 2. \quad (2)$$

μ_i ist das chemische Potential der Komponente i und c_i die Massenkonzentration (Partialdichte) oder die Molkonzentration. Die Beweglichkeit u_i ist die relative mittlere Geschwindigkeit der Teilchen der Sorte i , geteilt durch den negativen Gradienten des chemischen Potentials. Die Bezugsgeschwindigkeit ist dabei die mittlere Volumengeschwindigkeit (Ficksches Bezugssystem).

Der Temperaturverlauf des thermodynamischen Faktors ($c_i \partial \mu_i / \partial c_i$) ist von System zu System verschieden und kann nicht allgemein angegeben werden. Die Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit können wir dagegen durch einen Ansatz in Form der ARRHENIUSschen Gleichung beschreiben, denn die Beweglichkeit ist eine reine Transportgröße. Wenn wir dies tun, folgt aus Gl. (2):

$$D = u_{i\infty} \cdot \exp(-A_u/RT) \cdot c_i \partial \mu_i / \partial c_i. \quad (3)$$

* Eine umfassendere Darstellung ist in der Dechema-Monographie Bd. 49 in Vorbereitung.

Sn–Bi; cf highest factor 4.10 for Sn–Zn)⁶. A detailed investigation of the parameters that might influence the isotope effect of thermal diffusion in molten metals is in progress in this laboratory.

We are indebted to Mr. M. LÖVENBY for performing the mass analysis. This work has been supported by “Adlerbertska forskningsfonden” and by “Statens råd för atomforskning”.

$u_{i\infty}$ ist formal die Beweglichkeit bei unendlich hoher Temperatur und A_u die Aktivierungsenergie der Beweglichkeit. In ideal-verdünnten Lösungen, d.h. praktisch in hochverdünnten Lösungen, gilt für den thermodynamischen Faktor des gelösten Stoffes (Komponente 2): $c_2 \partial \mu_2 / \partial c_2 = RT$. Damit ergibt sich aus Gl. (3):

$$D = u_{2\infty} RT \cdot \exp(-A_u/RT). \quad (4)$$

In nicht zu großen Temperaturintervallen kann man formal ansetzen:

$$T = a \exp(-b/RT); \quad a, b = \text{const} > 0. \quad (5)$$

Damit erhält man aus Gl. (4):

$$D = u_{2\infty} R a \exp\left(-\frac{A_u + b}{RT}\right). \quad (6)$$

Durch Vergleich mit Gl. (1) findet man:

$$D_{\infty} = u_{2\infty} R a, \quad A_D = A_u + b. \quad (7 \text{ a, b})$$

Die Aktivierungsenergie der Diffusion A_D enthält also bei ideal verdünnten Lösungen einen Anteil (b), der allein der Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Faktors entstammt. Messen wir die Aktivierungsenergien A_D und A_u in $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, so hat b im Bereich zwischen 20 und 60 °C den Wert 0,6 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Bei einer Aktivierungsenergie A_D von 2 bzw. 3 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ macht der Anteil b also 30 bzw. 20% aus.

Bei athermischen Systemen, wozu auch die ideale Mischung zählt, bleibt Gl. (7 b) erhalten; $\ln D$ ist dann eine lineare Funktion von $1/T$. Für D_{∞} findet man in diesen Systemen dagegen einen komplizierteren Ausdruck, als in Gl. (7 a) angegeben ist. Insbesondere tritt in D_{∞} ein Term auf, der den Quotienten aus dem Molvolumen der Mischung und dem partiellen Molvolumen des Lösungsmittels enthält. Die Temperaturabhängigkeit des Quotienten der beiden Volumina wurde gegenüber derjenigen der Beweglichkeit vernachlässigt. Man darf dies im allgemeinen tun.

Nach thermodynamischen Untersuchungen erwies sich das System Polystyrol–Äthylbenzol näherungsweise als athermisch¹. Aus gleichzeitig durchgeführten Diffusionsmessungen ergab sich, daß $\ln D$ in diesem System eine lineare Funktion von $1/T$ ist². A_D unterschied sich gemäß Gl. (7 b) von A_u um den konstanten Betrag von 0,6 $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die ideal-verdünnte, ideale und athermische Lösung sind Sonderfälle. Reale Lösungen unterscheiden sich in ihren Eigenschaften u. U. stark von ihnen.

¹ G. REHAGE, Kolloid-Z. u. Z. Polymere, im Druck.

² Dissertation O. ERNST, Aachen 1962.