

Magnetische Suszeptibilität von destilliertem Lithium zwischen 294 und 3,7 K

Heiko Lueken

Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, Aachen

Z. Naturforsch. 33 a, 740–741 (1978);
eingegangen am 20. April 1978

Magnetic Susceptibility of Distilled Lithium between 294 and 3.7 K

The magnetic susceptibility of distilled lithium has been determined over the temperature range 294–3.7 K. The obtained room temperature value of the mass susceptibility is $(3.44 \pm 0.08) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (cgs units). Below 20 K the susceptibility of the mixture of hexagonal close-packed and body-centered cubic lithium has increased at a rate of about 16%.

Einleitung

Die genaue Bestimmung der magnetischen Eigenschaften von Lithium wird durch die in käuflichen Präparaten enthaltenen ferro- und paramagnetischen Verunreinigungen erschwert. Einige an solchen Proben in der Literatur beschriebene Messungen [1–4] liefern für die Grammsuszeptibilität χ_g^* z. B. bei Raumtemperatur Werte zwischen $3,35 \cdot 10^{-6}$ und $3,75 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ **. Über das magnetische Verhalten des Lithium bei tiefen Temperaturen ist bisher nur wenig bekannt. Nach Collings [3] ist die beim Abkühlen bis auf 78 K gemessene 1,3%ige Zunahme der Suszeptibilität eine Eigenschaft des reinen Metalls. Hedgcock [2] hingegen führt eine entsprechende Änderung bei seinen Messungen auf paramagnetische Verunreinigungen zurück. Seine Untersuchungen, die bis 60 K vorgenommen wurden, zeigen außerdem, daß die hexagonale Modifikation des Metalls [6, 7] einen größeren Suszeptibilitätswert als die kubisch innenzentrierte besitzt. Die Strukturumwandlung setzt beim Abkühlen zwischen 80 und 70 K ein, wobei sich der Anteil der Tieftemperaturmodifikation bei weiterer Temperaturerniedrigung vergrößert. Aus einer Abschätzung dieses Anteils bei 60 K erhielt Hedgcock [2] für die

hexagonale Modifikation einen um ca. 24% erhöhten Suszeptibilitätswert gegenüber der kubisch innenzentrierten Form.

Um das magnetische Verhalten von Lithium, insbesondere im Koexistenzgebiet der beiden Modifikationen, untersuchen und deuten zu können, ist es notwendig, Suszeptibilitätsmessungen an möglichst sauberen Proben bis zu noch tieferen Temperaturen durchzuführen.

Experimenteller Teil

Wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit ist die Reindarstellung von Lithium mit Schwierigkeiten verbunden. Die hier durchgeführte fraktionierte Destillation erfolgte in einer Ultrahochvakuumapparatur, die in ihren wesentlichen Teilen aus Molybdän und Wolfram bestand [8]. Als Ausgangsmaterial diente Lithium vom Reinheitsgrad 99,98% (Koch-Light Laboratories Ltd., England).

Von den in Ampullen aus reinstem Quarz unter Argon eingeschmolzenen Proben (Einwaagen 2 bis 8 mg) wurden die magnetischen Suszeptibilitäten zwischen 294 und 3,7 K nach der Faraday-Methode bei fünf verschiedenen Feldstärken (0,5 bis 1,4 T) bestimmt. Die mit einer Ultramikrowaage erhaltenen Gewichtsänderungen im Magnetfeld betrugen maximal etwa 10^{-5} N . Um diese mit der notwendigen Genauigkeit messen zu können, mußte eine spezielle Probenaufhängung in Form eines Tiegels aus Gold und Rhodium verwendet werden, dessen paramagnetische, nahezu temperaturunabhängige Suszeptibilität den Diamagnetismus der Quarzampullen weitgehend kompensierte [9].

Ergebnisse

Die Suszeptibilitätsmessungen wurden bei Raumtemperatur beginnend schrittweise bis 3,7 K vorgenommen. Bei jeder neuen Temperatureinstellung wurde 20 min gewartet, bevor mit den Kraftmessungen begonnen wurde. Dies muß erwähnt werden, da die u. a. mit Hilfe röntgenographischer Methoden untersuchte martensitische Umwandlung des Lithium [6, 7, 10] eine bemerkenswerte Hysterese aufweist. Während beim Abkühlen der Strukturwechsel zwischen 80 und 70 K beginnt und sich der Anteil der Tieftemperaturphase bei weiterer Temperaturerniedrigung erhöht, beginnt der umgekehrte Vorgang während des Aufheizens bei etwa 90 K und endet erst bei 170 K [11].

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Lueken, Institut für Anorganische Chemie der RWTH, Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1, D-5100 Aachen.

* Alle χ_g -Werte sind in cgs-Einheiten angegeben. Die entsprechenden Werte im SI-System sind daraus durch Multiplikation mit $4\pi \cdot 10^{-3}$ zu erhalten.

** Volumensuszeptibilitätswerte wurden in Grammsuszeptibilitätswerte umgerechnet (Dichte des natürlich vorkommenden Lithium [5] $d = 0,531 \text{ g cm}^{-3}$).

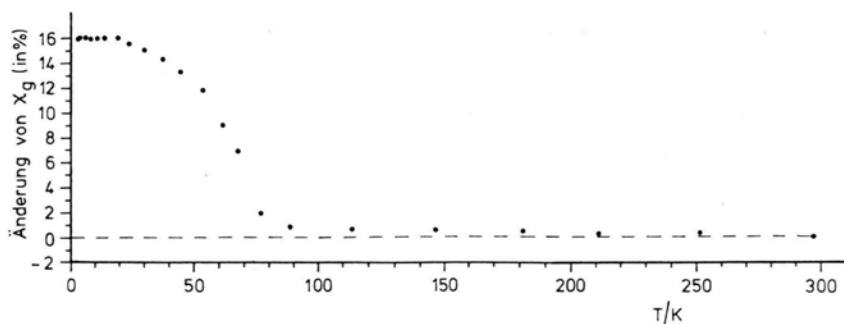


Abb. 1.
Prozentuale Änderung
von χ_g in Abhängigkeit
von der Temperatur.

Wie die geringe Feldstärkeabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte zeigte, waren die Proben nur sehr schwach ferromagnetisch verunreinigt. So differierten in weiten Temperaturbereichen die bei minimaler und maximaler Feldstärke erhaltenen χ_g -Werte nur um 0,5%, unterhalb von 8 K um 1,5%.

Bei Raumtemperatur (294 K) wurde ein Suszeptibilitätswert von $\chi_g = (3,44 \pm 0,08) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ gefunden. Er liegt damit etwas unterhalb des von Hedgcock [2] angegebenen Bereiches von $(3,56 - 3,63) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Die prozentuale Änderung der Suszeptibilität mit der Temperatur, bezogen auf den Raumtemperaturwert, ist in Abb. 1 dargestellt. Aus ihr ist zu ersehen, daß zwischen 294 und 88 K die Suszeptibilität wenig, aber nahezu linear zunimmt. Nach einem deutlichen Anstieg unterhalb von 80 K erreicht sie ab 20 K einen innerhalb der Meßgenauigkeit konstanten Endwert.

Der lineare Anstieg der Kurve bei den hohen Temperaturen ist nicht auf eine dem Curieschen Gesetz folgende paramagnetische Verunreinigung zurückzuführen. Diese müßte unterhalb von 15 K zu einer deutlichen Zunahme der Suszeptibilität führen. Der Verlauf der Kurve zwischen 80 und 20 K läßt sich durch die wachsende Bildung der Tieftemperaturmodifikation erklären. Unterhalb von 20 K tritt offensichtlich keine weitere Umwandlung mehr ein.

Dies Ergebnis steht im Einklang mit metallographischen Untersuchungen [12] und Messungen der spezifischen Wärme [13]. Nach Hull und Rosenberg [12] hat sich bei Temperaturen unterhalb von 20 K Lithium zu etwa 90% in die hexagonale Struktur umgewandelt. Aus dieser Angabe ergibt sich, daß die magnetische Suszeptibilität der hexagonalen Modifikation im Unterschied zu dem von Hedgcock [2] gefundenen Wert (24%) nur um etwa 18% gegenüber dem Raumtemperaturwert der kubisch innen-zentrierten Form erhöht ist. Dies entspricht einem χ_g -Wert von $4,05 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ für die hexagonale Struktur.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Suszeptibilität linear mit der Zusammensetzung ändert und der Anteil der Tieftemperaturmodifikation bei den tiefsten Temperaturen bekannt ist, kann man aus der Suszeptibilitätsmessung eine Aussage über die prozentuale Zusammensetzung im Gebiet der beiden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur machen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für Sachbeihilfen, die zur Konstruktion der Faraday-Magnetwaage und der UHV-Destillationsapparatur dienten.

- [1] E. W. Pugh u. J. E. Goldman, Phys. Rev. **99**, 1633 (1955).
- [2] F. T. Hedgcock, Phys. Rev. Letters **5**, 420 (1960).
- [3] E. W. Collings, J. Phys. Chem. Solids **26**, 949 (1965).
- [4] E. W. Collings, Phys. Kondens. Materie **3**, 335 (1965).
- [5] D. D. Snyder u. D. J. Montgomery, J. Chem. Phys. **27**, 1033 (1957).
- [6] C. S. Barrett, Acta Cryst. **9**, 671 (1956).
- [7] V. Hovi, E. Mäntysalo u. K. Tiusanen, Acta Met. **14**, 67 (1966).

- [8] H. Lueken, unveröffentlicht.
- [9] H. Lueken u. W. Rohne, Z. Anorg. Allg. Chem. **418**, 103 (1975).
- [10] C. S. Barrett u. O. R. Trautz, Trans. A. I. M. E. **175**, 579 (1948).
- [11] D. L. Martin, Proc. Roy. Soc. London **A 254**, 444 (1960).
- [12] D. Hull u. H. M. Rosenberg, Cryogenics **1**, 27 (1960).
- [13] J. D. Filby u. D. L. Martin, Proc. Roy. Soc. London **A 276**, 187 (1963).