

## Zur Thermodynamik von Mischungen geschmolzener Salze\*

Von

J. A. A. Ketelaar und B. Vos

Laboratorium für Elektrochemie der Universität von Amsterdam

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 26. März 1971)

### *The Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*

It is shown that four different models for an ideal mixture of completely dissociated molten salts also lead, in the case of mixtures with ions of different valency, to different formulae for the chemical potential or activity of the components. Only the *Temkin* model of an ideal mixture shows ideal behaviour throughout the concentration range.

Es wird gezeigt, daß vier verschiedene Modelle für eine ideale Mischung von vollständig dissoz. geschmolzenen Salzen im Falle von Mischungen mit Ionen verschiedener Wertigkeit auch zu verschiedenen Formeln für das chemische Potential oder die Aktivität der Komponenten führen. Nur die ideale Mischung nach dem *Temkin*-Modell zeigt ein ideales Verhalten über das ganze Konzentrationsgebiet.

Es ist üblich, bei der Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften von Mischungen Restgrößen oder Exzeßgrößen sowohl für die totalen als auch für die partiellen thermodynamischen Funktionen einzuführen.

Allgemein wird die Exzeßgröße<sup>1</sup> durch die Abweichung von dem Wert der betreffenden Größe in der idealen Mischung definiert\*\*:

$$R^E = R_{exp} - R^{id}$$

---

\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny gewidmet.

\*\* Eine viel weniger gebräuchliche und prinzipiell wenig angebrachte Definition der Exzeßgröße  $G^E$  bezieht sich auf den Unterschied zwischen dem additiven Wert der *Gibbs*energien der Komponenten, z. B. *Swalin*<sup>2</sup>, *Van Gool* und *Van der Vlist*<sup>3</sup>. Auch für eine ideale Mischung sind dann aber

$$G^E = RT [x \ln x + (1 - x) \ln (1 - x)]$$

und

$$\mu_i^E = RT \ln x_i,$$

Im Fall der Freien Enthalpie oder *Gibbsenergie* bzw. der partiellen *Gibbsenergie* oder des chemischen Potentials gilt:

$$GE = G^{exp} - G^{id} \text{ bzw. } \mu^E = \mu^{exp} - \mu^{id}$$

Es kommt darauf an, diesen idealen Wert eindeutig zu definieren, d. h. zu definieren, was als eine ideale Mischung zu betrachten ist.

Für eine Mischung von Teilchen ohne spezifische Wechselwirkung, d. h. wo die Wechselwirkungsenergie gleich Null ist (und auch ohne Volumeneffekt), gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln y_i, \quad (1)$$

wo  $y_i$  die relative Zahl der Teilchen  $i$  in der Mischung ist.

Hier bedeutet  $\mu_i^0 = \lim_{y \rightarrow 1} \mu_i$

Wenn die Teilchen  $i$  als solche beständig sind, wie z. B. Atome und Moleküle, und somit Komponenten der Mischung darstellen, stellt die Formel gleichzeitig die Definition der idealen Mischung dar<sup>1</sup>.

Die Mischung kann jedoch aus Komponenten, d. h. reinen Stoffen, bestehen, deren formale molekulare Einheit in zwei oder mehr Teilchen zerfällt, wie z. B. ein Salz in Lösung oder in der Schmelze zerfällt nach:



Dann ist das chemische Potential der Komponente  $a$ :

$$\mu_a = \sum \nu_i \mu_i \quad i = p, q \text{ usw.} \quad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \mu_a^{id} &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \ln \prod_i y_i^{\nu_i} \\ \mu_a^{id} &= \sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln y_i \end{aligned} \quad (3)$$

Bei Anwendung der Gl. (3) liegt das Problem vor, wie *Haase*<sup>1</sup> angegeben hat, daß die stöchiometrische Konzentration oder der Molenbruch

statt daß diese beiden Größen, wie üblich, gemäß Definition immer gleich Null sind.

<sup>1</sup> *W. Schottky, H. Ulich und C. Wagner*, Thermodynamik. Berlin: 1929; *R. Haase*, Thermodynamik der Mischphasen. Berlin: 1955; *I. Prigogine und R. Defay*, Chemical Thermodynamics, London: 1954.

<sup>2</sup> *R. A. Swalin*, Thermodynamics of Solids. New York: 1962.

<sup>3</sup> *W. van Gool und E. van der Vlist*, in: The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids, S. 382. Amsterdam: 1970.

$y_i$  nicht ohne weiteres bekannt ist. Nur der stöchiometrische Molenbruch  $y_a$  des Komponente  $a$  ist bekannt (aus der vorgegebenen Zusammensetzung der Mischung).

Als erste Voraussetzung einer idealen Mischung geschmolzener Salze wird angenommen, daß vollständige Dissoziation in Ionen ohne Komplexbildung vorliegt. Es können dann aber wenigstens vier verschiedene Modelle für eine ideale Mischung in Betracht gezogen werden.

#### A. Haase-Modell<sup>4</sup>

Ohne weitere Voraussetzungen als die vollständige Dissoziation werden alle Ionen in der Mischung, ohne Bezug auf das Ladungszeichen, als gleichberechtigt, d. h. als im Idealfall austauschfähig ohne Änderung der Energie, betrachtet. Der Molenbruch  $x_i$  der Ionenart  $i$  wird also bez. auf die Summe aller Ionen. Es ist wohl *Hoenen*<sup>5</sup>, der diese Definition, somit auch dieses Modell, zuerst für geschmolzene Salzmischungen verwendet hat.

#### B. Temkin-Modell<sup>6</sup>

In diesem Modell werden die Ionen nach ihrem Ladungszeichen in zwei Gruppen oder auf zwei Gitter verteilt. Innerhalb jeder Gruppe der Kationen bzw. Anionen werden im Idealfall alle Teilchenwechsel als energetisch gleichwertig betrachtet. Der Molenbruch der Kationen bzw. der Anionen bezieht sich jeweils auf die Summe der Kationen bzw. der Anionen. Für geschmolzene Salzmischungen wird allgemein dieses Modell bevorzugt.

#### C. Førland-Modell<sup>7</sup>

In diesem Modell wird angenommen, daß in einer Mischung, z. B.  $AX + BX_2$ , die Substitution zweier einwertiger Ionen  $A$  durch ein zweiwertiges Ion  $B$  mit Bildung einer Leerstelle im Kationengitter stattfindet. In erster Näherung wird sich die *Coulombenergie* hier nicht ändern im Gegensatz zum *Temkin*-Modell, wo kein Unterschied zwischen ein- und zweiwertigen Kationen gemacht wird.

Der Molenbruch der Kationen und der Leerstellen wird in diesem Fall auf die Gesamtzahl der Kationen und Kation-Leerstellen bezogen.

<sup>4</sup> R. Haase, J. Physic. Chem. **73**, 1160 (1969); Z. physik. Chem. [Frankfurt] **63**, 95 (1969).

<sup>5</sup> P. H. J. Hoenen, Z. physik. Chem. **82**, 695 (1913); **83**, 513 (1913).

<sup>6</sup> M. Temkin, Acta Physicochem. USSR **20**, 411 (1945).

<sup>7</sup> T. Førland, in: B. R. Sundheim, Fused Salts, S. 63. New York (1964).

*D. Flory-Modell*

Das nach *Flory*<sup>8</sup> benannte Modell ist eine Abänderung des *Förland*-Modells, indem angenommen wird, daß das höherwertige Kation und die Kationenleerstelle aus energetischen Gründen immer assoziiert sind, d. h. paarweise, nur auf benachbarten Stellen im Kationen-Gitter, auftreten. Es liegt eine Parallele vor mit der Mischung von monomeren und dimeren Molekülen, die von *Flory*<sup>8</sup> betrachtet wurde.

Wir betrachten jetzt eine binäre geschmolzene Salzmischung mit den Komponenten *a* gleich  $A_mX_n$  und *b* gleich  $B_pX_q$  mit den Molenbrüchen  $(1-x)$  für *a* und *x* für *b* ( $n \geq m, q \geq p$ ).

Es werden für die vier Modelle der idealen Mischung die Molenbrüche der Teilchenarten und daraus die Ausdrücke für das chemische Potential der Komponenten *a* und *b* abgeleitet. In den Formeln für das chemische Potential ist der Molenbruch noch mit einem solchen Produkt der Koeffizienten *m* bis *q* multipliziert, so daß für den reinen Komponenten *a* mit  $x = 0, \mu_a = \mu_a^0$  und für reines *b* mit  $x = 1, \mu_b = \mu_b^0$  entsteht.

*A (Haase)*

Totale Anzahl aller Ionen:

$$\sum_H = (1-x)(m+n) + x(p+q)$$

Die Molenbrüche  $x_i$  sind:

$$X_A = m(1-x)/\sum_H$$

$$X_B = px/\sum_H$$

$$X_X = [n(1-x) + qx]/\sum_H$$

Die chemischen Potentiale sind:

$$\begin{aligned} \mu_a = \mu_a^0 + m RT \ln \frac{m(1-x)(m+n)}{m \sum_H} + \\ n RT \ln \frac{[n(1-x) + qx](m+n)}{n \sum_H} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \mu_b = \mu_b^0 + p RT \ln \frac{px(p+q)}{p \sum_H} + \\ q RT \ln \frac{[n(1-x) + qx](p+q)}{q \sum_H} \end{aligned} \quad (5)$$

<sup>8</sup> *P. J. Flory, J. Chem. Physics* **10**, 51 (1942).

*B (Temkin)*

$$\begin{aligned} \text{Anzahl der Kationen } \Sigma_k &= m(1-x) + px \\ \text{und der Anionen } \Sigma_a &= n(1-x) + qx \\ X_A &= m(1-x)/\Sigma_k \\ X_B &= px/\Sigma_k \\ X_X &= [n(1-x) + qx]/\Sigma_a = 1 \end{aligned}$$

$$\mu_a = \mu_a^0 + m RT \ln \frac{m(1-x)}{\Sigma_k} \quad (6)$$

$$\mu_b = \mu_a^0 + p RT \ln \frac{\Sigma_k}{px} \quad (7)$$

*C (Førland)*

Die Gesamtzahl der Kationen und Leerstellen ( $V$ ) ist gleich der Anzahl der Anionen  $\Sigma_F = n(1-x) + qx$ . Zu  $m$  Ionen  $A$  werden  $(n-m)$  Leerstellen, zu  $p$  Ionen  $B$  werden  $(q-p)$  Leerstellen erzeugt. Die Zahl der Leerstellen ist somit

$$\Sigma_V = (n-m)(1-x) + (q-p)x$$

Die Molenbrüche sind:

$$\begin{aligned} X_A &= m(1-x)/\Sigma_F \\ X_B &= px/\Sigma_F \\ X_X &= 1 \\ X_V &= \Sigma_V/\Sigma_F \end{aligned}$$

Bei der Berechnung des chemischen Potentials der Komponenten  $a$  und  $b$  muß auch dem Molenbruch der Leerstellen, die durch Zugabe von  $A$  bzw. von  $B$  erzeugt werden, Rechnung getragen werden.

$$\mu_a = \mu_a^0 + m RT \ln \frac{n(1-x)}{\Sigma_F} + (n-m) RT \ln \frac{n \Sigma_V}{(n-m) \Sigma_F} \quad (8)$$

$$\mu_b = \mu_a^0 + p RT \ln \frac{qx}{\Sigma_F} + (q-p) RT \ln \frac{q \Sigma_V}{(q-p) \Sigma_F} \quad (9)$$

*D (Flory)*

Die Zahlen der Kationen, Leerstellen und Anionen und somit auch der Molenbrüche sind die gleichen wie bei  $C$  angeführt.

Durch die Assoziation von  $(n-m)$  Leerstellen zu den  $m$  Ionen  $A$ , bzw. von  $(q-p)$  Leerstellen zu den  $p$  Ionen  $B$ , ergibt sich eine be-

schränkte Zahl von Vertauschungen nur innerhalb der assoziierten Gruppen von  $A$  mit  $(n - m)/m$  assoziierten Leerstellen bzw. von  $B$  mit  $(q - p)/p$  Leerstellen.

Diese assoziierte Gruppen haben also die gleiche Wertigkeit wie das gemeinsame Anion. Die Anzahl dieser Vertauschungen ist für  $A$ :

$$2^{(n-m)/m} \text{ bzw. für } B 2^{(q-p)p}$$

Diese Vertauschungen bleiben jedoch erhalten in den reinen Komponenten  $a$ , bzw.  $b$  und so fallen diese Zahlen bei der Einführung von  $\mu_a^0$  bzw.  $\mu_b^0$  heraus.

Es ergibt sich jetzt:

$$\mu_a = \mu_a^0 + m RT \ln \frac{n(1-x)}{\sum_F} \tag{10}$$

$$\mu_b = \mu_b^0 + p RT \ln \frac{q^x}{\sum_F} \tag{11}$$

Tabelle 1. Chemisches Potential für  $AX + BX_2$  mit  $x$  = Molenbruch  $BX_2$

---

A. (Haase)

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \frac{4(1-x)(1+x)}{(2+x)^2}$$

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln \frac{27x(1+x)^2}{4(2+x)^3}$$

B. (Temkin)

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln(1-x)$$

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln x$$

C. (Forland)

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \frac{1-x}{1+x}$$

$$\mu_b = \mu_b^0 + 2 RT \ln \frac{2x}{1+x}$$

D. (Flory)

$$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \frac{1-x}{1+x}$$

$$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln \frac{2x}{1+x}$$

In Tab. 1 sind die Ausdrücke für das chemische Potential für den praktisch wichtigen Fall einer Mischung  $AX$  mit  $BX_2$ , z. B. der Chloride ein- und zweiwertiger Metalle, gegeben.

In Tab. 2 sind für den gleichen Fall  $AX + BX_2$  die Ausdrücke für die verdünnten Mischungen für die vier Fälle aufgenommen.

Tabelle 2. Chemisches Potential für  $AX + BX_2$  in verd. Mischung

$x \rightarrow 1$ (fast reines $BX_2$ )	$x \rightarrow 0$ (fast reines $AX$ )
<i>A. (Haase)</i>	
$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \frac{8}{9} + RT \ln (1 - x)$	$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln (1 - x)$
$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln x$	$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln \frac{27}{32} + RT \ln x$
<i>B. (Temkin)</i>	
$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln (1 - x)$	$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln (1 - x)$
$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln x$	$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln x$
<i>C. (Førland)</i>	
$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \frac{1}{2} + RT \ln (1 - x)$	$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln (1 - x)/(1 + x)$ $\approx \mu_a^0 + 2 RT \ln (1 - x)$
$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln x$	$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln 4 + 2 RT \ln x$
<i>D. (Flory)</i>	
$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln \frac{1}{2} + RT \ln (1 - x)$	$\mu_a = \mu_a^0 + RT \ln (1 - x)/(1 + x)$ $\approx \mu_a^0 + 2 RT \ln (1 - x)$
$\mu_b = \mu_b^0 + \frac{1}{2} RT \ln x$	$\mu_b = \mu_b^0 + RT \ln 2 + RT \ln x$

Für eine Mischung  $AX + BX$ , mit Ionen gleicher Wertigkeit, sind die Ausdrücke für alle vier Fälle identisch, d. h. gleich dem Ausdruck nach *Temkin*, wie auch schon von *Haase*<sup>9</sup> für Formeln nach seinem Modell und nach *Temkin* gezeigt wurde.

### Diskussion

Wenn auch die Formeln für das chemische Potential der beiden Komponenten sehr verschieden sind, wie aus Tab. 1 für die Mischung  $AX + BX_2$  hervorgeht, so ist der numerische Wert der Mischungs-Gibbsenergie  $\Delta G_M$  dieser Mischung für die Modelle nach *Haase*, *Temkin* und *Flory* fast gleich, nur das *Førland*-Modell gibt einen abweichenden Wert (Abb. 1 und Tab. 3).

<sup>9</sup> *R. Haase*, J. Physic. Chem. **73**, 4023 (1969).

Für die Berechnung der Exzeßgrößen macht es also auch wenig aus, auf welches der erstgenannten Modelle für die ideale Mischung man sich bezieht.

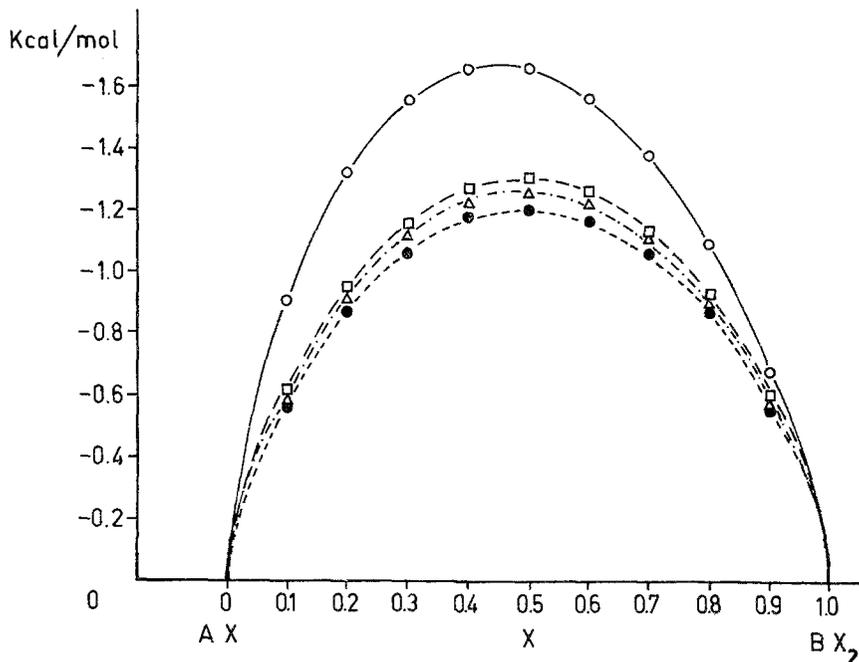


Abb. 1. Mischungs-Gibbsenergie  $\Delta G_M$  für ein System  $AX + BX_2$  bei  $600^\circ C$ .  $\triangle$  Haase,  $\bullet$  Temkin,  $\square$  Flory,  $\circ$  Ferland

Tabelle 3. Die Mischungs-Gibbsenergie (Freie Enthalpie)  $\Delta G_M$  für die ideale Mischung  $AX + BX_2$  bei  $600^\circ C$  in kcal/Mol

$x (BX_2)$	A. Haase	B. Temkin	C. Ferland	D. Flory
0	0	0	0	0
0.1	0.589	0.564	0.905	0.609
0.2	0.912	0.868	1.325	0.944
0.3	1.114	1.060	1.556	1.154
0.4	1.228	1.168	1.659	1.270
0.5	1.263	1.203	1.657	1.305
0.6	1.224	1.168	1.561	1.262
0.7	1.107	1.060	1.375	1.139
0.8	0.903	0.868	1.090	0.926
0.9	0.583	0.564	0.680	0.595
1.0	0	0	0	0

Aus den Ausdrücken (4) bis (11) und aus Tab. 1 geht hervor, daß allein im Temkin-Modell das chemische Potential im ganzen Konzen-

trationsbereich dem klassischen Ausdruck für eine ideale Mischung gleichkommt.

*Moulton*<sup>10</sup> hat schon auf den wesentlichen Unterschied der Ausdrücke für die Aktivitäten nach dem Modell von *Haase* und nach *Temkin* hingewiesen. Nur auf Grund des *Temkin*-Modells ist also für Mischungen, auch ungleichwertiger Ionen, eine ideale Mischung zu beschreiben.

Das *Haase*-Modell ergibt zwar für die verdünnten Mischungen die ideale Abhängigkeit der Konzentration, aber mit einem Unterschied in der Konstante für die reine Substanz und die verdünnte Lösung. Auf Grund von experimentellen Daten läßt sich keine Auswahl zwischen den Modellen von *Haase* und von *Temkin* treffen, indem in nicht verdünnten Lösungen immer Abweichungen vom idealen Verhalten zu erwarten sind und beide Modelle für verdünnte Lösungen gleichwertige Ausdrücke ergeben.

Zwischen den Modellen nach *Førland* und nach *Flory* besteht kein Unterschied in bezug auf den Ausdruck für  $\mu_a$  mit  $a$  gleich  $AX$ . Aus dem Verhalten von  $\mu_a$  in fast reinem  $AX$  ist experimentell ein Unterschied dieser beiden Modelle gegenüber den *Temkin*- und *Haase*-Modellen festzustellen. Die Schmelzpunktserniedrigung von  $AX$  bei Zugabe von wenig  $BX_2$  ist nach *Førland* und *Flory* zweimal größer als nach *Temkin*, indem pro Mol  $BX_2$  zwei Mole fremde Teilchen, einmal das Ion  $B$  und ein andermal die Leerstelle, eingeführt werden.

In der fast reinen Komponente  $BX_2$  verhält sich die Komponente  $AX$  immer als ideal verdünnt, das Lösungsmittel  $BX_2$  verhält sich ebenso ideal, ausgenommen jedoch im *Flory*-Modell.

Eine systematische Nachprüfung der experimentellen Ergebnisse für die beiden verdünnten Mischungen ungleichwertiger Ionen steht noch aus, wenn auch (unvollständige) Daten, z. B. für die Systeme der Alkalichloride mit Erdalkali- und Cadmiumhalogeniden, schon vorliegen<sup>11</sup>.

Diese Arbeit wurde unterstützt durch die Niederländische Stiftung für Chemische Forschung (S.O.N.) und die Niederländische Organisation zur Förderung der Wissenschaft (Z.W.O.).

<sup>10</sup> *D. M. Moulton*, *J. Physic. Chem.* **73**, 4021 (1969).

<sup>11</sup> *J. Lumsden*, *Thermodynamics of molten salt mixtures*, New York 1966; *G. D. Robbins*, *T. Førland* und *T. Østvold*, *Acta Chem. Scand.* **22**, 3002 (1969); *B. Vos*, *Thermodynamics of mixtures of mono and divalent metal halides*, Dissertation, Amsterdam 1970. *T. Østvold*, *A thermodynamic study of some fused salt mixtures containing alkali and earth alkali chlorides, bromides and iodides*, Dissertation, Trondheim 1971.