

Änderung auch für $\tilde{A}_{isq}^{(k)}$ bzw. $D_{ik}^{(w)}$. Man hat nach (15.10) lediglich auf der rechten Seite

$$\frac{\delta_i^{(k)}}{\gamma_k} = \frac{m_i}{m} \quad \text{durch} \quad \frac{\delta_i^{(k)}}{\gamma_k} - 1 \quad (15.15)$$

zu ersetzen. Und ferner ergibt sich an Stelle von (13.2a) die Gleichung

$$D^{(w)} = \frac{3}{4} n a'_{120000} \quad (15.16)$$

für die *Diffusionskonstante eines binären Gemisches im w-System*. Hingegen gilt (13.4) unverändert auch für $D_{Ti}^{(w)}$.

Setzt man schließlich in (15.3) die gemäß (7.1) aufgespaltenen Φ_i ein und benutzt (15.7), so erhält man unter Verwendung von (15.6), (4.14) sowie von (15.11 und 12) für die *Diffusionsgeschwindigkeiten im w-System* den bekannten Ausdruck

$$W_{vk} = - \sum_{k'} D_{kk'}^{(w)} \left[\frac{\partial \gamma_{k'}}{\partial x_v} + \left(\gamma_{k'} - \frac{\varrho_{k'}}{\varrho} \right) \frac{\partial p}{\partial x_v} - \frac{\varrho_{k'}}{\varrho} (b_{vk'} - b_v) \right] - D_{Tk}^{(w)} \frac{\partial T}{T \partial x_v}. \quad (15.17)$$

Für den *Wärmestrom* aus (7.22a) kann man wegen der Nebenbedingung $\sum k_{Tk} = 0$ auch schreiben

$$q_v = p \sum_k k_{Tk} W_{vk} - \lambda \frac{\partial T}{\partial x_v}. \quad (15.18)$$

Er ist unabhängig vom Bezugssystem. Die *Temperaturgleichung* (8.3a) nimmt nach kurzer Umrechnung die Gestalt an:

$$\varrho c_p \left(\frac{dT}{dt} \right)_w = \frac{dp}{dt} + P_{kv} \frac{\partial v_k}{\partial x_v} + \sum_k n_k \frac{dE_k}{dT} W_{vk} \frac{\partial T}{\partial x_v} + \frac{\partial q_v}{\partial x_v} = \sum_k \varrho_k b_{vk} V_{vk}. \quad (15.19)$$

Dabei ist $(d/dt)_w$ analog zu (4.13) mit w_v an Stelle von v_v zu bilden. Dies mag genügen zur Erläuterung des Zusammenhangs der beiden Bezugssysteme.

Thermodiffusion in binären Gemischen geschmolzener Salze

I. LiNO₃—AgNO₃

Von SILAS GUSTAFSSON und ARNOLD LUNDÉN

Aus dem Physikalischen Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg
(Z. Naturforsch. 17 a, 376–379 [1962]; eingegangen am 26. März 1962)

Bei Thermodiffusion in Gemischen, wo der Unterschied zwischen den Dichten der beiden Komponenten groß ist, kann der sog. vergessene Effekt ausschlaggebend sein, d. h. die schwere Komponente kann unabhängig von der Richtung des Elementareffektes nach unten angereichert werden. Letzteres kann aber dadurch festgestellt werden, daß ein Isotopieeffekt gleichzeitig mit der Trennung der beiden Komponenten gemessen wird. In einer Konvektionszelle wurde Thermodiffusion in LiNO₃—AgNO₃-Gemischen über den Konzentrationsbereich 20–100 Mol-% LiNO₃ bei etwa 300 °C untersucht. Im oberen Teil der Zelle wurde sowohl LiNO₃ als auch das leichte Isotop ⁶Li angereichert. Dies bedeutet, daß LiNO₃ gegen die warme Wand wandert.

Thermodiffusion in Flüssigkeiten ist hauptsächlich in wässrigen Lösungen und binären Gemischen organischer Flüssigkeiten untersucht worden^{1, 2}, d. h. in der Nähe der Zimmertemperatur. Bei höheren Temperaturen sind einige geschmolzene binäre Legierungen untersucht worden². Unter den Salz-

schmelzen ist Thermodiffusion bisher nur in KNO₃—AgNO₃ festgestellt worden^{3, 4}, wo es sich ergab, daß AgNO₃ an der kalten Seite angereichert wird. Es wurde aber nur der Bereich mit kleiner AgNO₃-Konzentration (1 Mol-%³ bzw. 4–18 Mol-%⁴) untersucht, und man hat mit einem senkrechten Tempera-

¹ W. Josr, Diffusion, Academic Press, New York 1960, p. 489 and A 78.

² G. R. GROVE, MLM-1088 (1959) Thermal Diffusion. A Bibliography.

³ K. HIROTA, I. MATSUNAGA u. Y. TANAKA, J. Chem. Soc., Japan **64**, 811 [1943]; Chem. Abstr. **41**, 3346 d [1947].

⁴ S. NAGURA u. K. SASAKI, J. Chem. Soc., Japan, Pure Chem. Sec. **77**, 1659 [1956].



turgradienten gearbeitet. Die mögliche Einwirkung des sog. vergessenen Effektes⁵⁻⁸ wurde nicht beachtet. Dieser Effekt kommt vom letzten Term der Gleichung

$$\frac{d\varrho}{dx} = \left(\frac{\partial \varrho}{\partial T}\right)_c \frac{dT}{dx} + \left(\frac{\partial \varrho}{\partial c}\right)_T \frac{dc}{dx},$$

wo ϱ = Dichte, T = Temperatur, c = Konzentration der einen Komponente und x = Koordinate. In Silbernitrat-Alkalinitrat-Schmelzen, wo die Dichten der reinen Komponenten sehr verschieden sind, kann man erwarten, daß der vergessene Effekt von großer Bedeutung ist. Wenn der letzte Term der Gleichung von entgegengesetztem Vorzeichen und numerisch größer als der erste ist, entsteht Konvektion in einer Zelle mit senkrechtem Temperaturgradienten, d. h. so eine Zelle wäre für die Messung des Elementareffektes nicht geeignet. In einer Zelle mit waagerechtem Temperaturgradienten (CLUSIUS-DICKEL-Zelle) geht der Konvektionsstrom an der heißen Wand nach unten, wenn beträchtliche Mengen der schweren Komponente nach dieser Wand wandern. Es besteht aber die Möglichkeit, die Richtung des Elementareffektes festzustellen, wenn gleichzeitig auch ein Isotopieeffekt gemessen wird, denn das leichte Isotop wird normalerweise an der heißen Wand angereichert. Dies ist z. B. in geschmolzenem LiCl⁹ und LiNO₃¹⁰, in festem Li₂SO₄¹¹, und in wässrigen Lö-

sungen von LiNO₃ und LiCl¹² der Fall, obgleich der Effekt unter speziellen Bedingungen umgekehrt sein kann¹³. Wenn in einer Konvektionszelle das leichte Isotop im unteren Behälter angereichert wurde, bedeutete dies dann, daß die Strömung wegen des vergessenen Effektes an der heißen Wand nach unten ging.

Es besteht die Frage, ob für Salzschmelzen die Richtung des ordinären Effektes aus anderen physikalischen Eigenschaften des Gemisches vorauszusagen ist. Solche Regeln sind in organischen Flüssigkeiten gefunden worden¹⁴. Die Komponente, die nach der heißen Wand wandert, ist nach PRIGOGINE, DE BROUCHÈRE und AMAND¹⁵ diejenige mit der kleinsten Kohäsionsdichte (d. h. Verdampfungswärme/Molvolumen), während es nach JONES und MILBERGER¹⁶ diejenige mit der größten spezifischen Wärme pro Volumeneinheit ist. In Gemischen, wo Assoziation bei einer der Komponenten vorliegt, ändert sich der Thermodiffusionsfaktor stark mit der Konzentration, und sein Vorzeichen wechselt dabei meistens¹⁷.

Für eine eingehende Untersuchung der Thermodiffusion ist das System LiNO₃ – AgNO₃ gut geeignet. Einige Eigenschaften der reinen Salze sind in Tab. 1 angegeben. Das Gemisch mit 25 Mol-% LiNO₃ schmilzt bei 168 °C *. Der zugängliche Tem-

Salz	LiNO ₃	AgNO ₃	Zitate
Schmelzpunkt, °C	252	209	18
Thermische Zersetzung beginnt bei	473	291	19 20
Dichte, g/cm ³	1,755 – 0,000546 ($t - 300$)	3,866 – 0,00108 ($t - 300$)	21 22
Spezifische Wärme pro Volumeneinheit, cal/cm ³ Grad	0,68	0,70	23

Tab. 1. Einige Eigenschaften der reinen Nitrat.

- ⁵ S. R. DE GROOT, W. HOOGENSTRAATEN u. C. J. GORTER, Physica **9**, 923 [1942].
⁶ S. R. DE GROOT, Thesis, Amsterdam 1945.
⁷ J. D. BALDESCHWIELER, Amer. Inst. Chem. Engrs. J. **7**, 34 [1961].
⁸ H. J. V. TYRRELL, Diffusion and Heat Flow in Liquids, Butterworths, London 1961, S. 233.
⁹ K. WALLIN, wird veröffentlicht.
¹⁰ S. GUSTAFSSON u. A. LUNDÉN, wird veröffentlicht.
¹¹ K. LINDQVIST u. A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **16a**, 626 [1961].
¹² G. S. PANSON, Diss., Columbia University 1953, Diss. Abstr. **15**, 1325 [1955].
¹³ K. E. GREW, Separation of Isotopes, S. 295 (Redakteur H. LONDON), G. Newnes Ltd., London 1961.
¹⁴ Siehe Anm. ⁸, S. 248.
¹⁵ I. PRIGOGINE, L. DE BROUCHÈRE u. R. AMAND, Physica **16**, 577 [1950].
- ¹⁶ A. L. JONES u. E. C. MILBERGER, Ind. Eng. Chem. **45**, 2689 [1953].
¹⁷ Siehe Anm. ⁸, S. 255.
¹⁸ P. I. PROTSENKO u. L. M. KIPARENKO, Zhur. Obshch. Khim. **25**, 444 [1955]; J. Gen. Chem. USSR **25**, 417 [1955].
¹⁹ M. CENTNERZWER, J. Chim. Phys. **27**, 9 [1930].
²⁰ M. CENTNERZWER u. M. BLUMENTHAL, Bull. Intern. Acad. Polon. Sci. Classe Sci. Math. Nat. **1936 A**, 482.
²¹ F. M. JAEGER, Z. anorg. Chem. **101**, 1 [1917].
²² N. K. BOARDMAN, F. H. DORMAN u. E. HEYMANN, J. Phys. Colloid Chem. **53**, 375 [1949].
²³ T. B. DOUGLAS, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs **79**, 23 [1957].
^{*} Während PALKIN²⁴ behauptet, daß es sich um ein Eutektikum handelt, meinen MURGULESCU und MARCHIDAN²⁵, daß Mischkristallbildung vorliegt.
²⁴ A. P. PALKIN, J. Russ. Phys.-Chem. Soc. **58**, 1334 [1926].
²⁵ I. G. MURGULESCU u. D. I. MARCHIDAN, Acad. Rep. Populare Romine, Rev. Chim. **5**, 17 [1960].

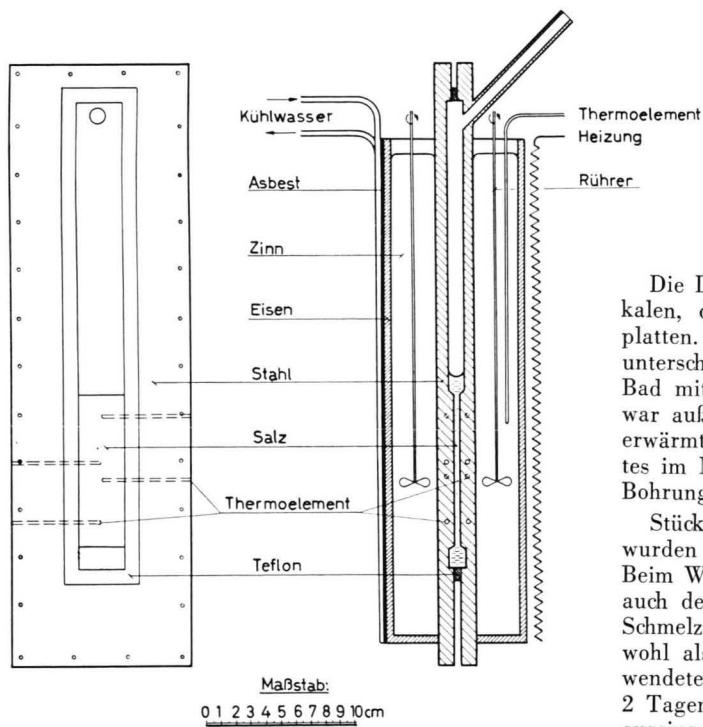


Abb. 1. Konvektionszelle für Thermodiffusion in geschmolzenen Salzen. Die umgebenden Ofenwände sind weggelassen, der Plattenabstand ist größer gezeichnet.

Experimentelles

Die Diffusionszelle (Abb. 1) bestand aus zwei vertikalen, durch eine Teflon-Dichtung getrennten Stahlplatten. Um möglichst kleinen vertikalen Temperaturunterschied zu erhalten, schloß sich an jede Platte ein Bad mit geschmolzenem Zinn an. Eines dieser Bäder war außen mit Wasser gekühlt, das andere elektrisch erwärmt. Die Heizung war mittels eines Thermoelementes im Metallbad geregelt. Jede Stahlplatte hatte vier Bohrungen für Thermoelemente.

Stücke der zusammengeschmolzenen Salzmischung wurden unter Vakuum im oberen Behälter geschmolzen. Beim Wiederherstellen des Atmosphärendruckes wurde auch der enge Teil und der untere Behälter mit der Schmelze ganz gefüllt. Eine Überschlagsrechnung⁶ sowohl als auch Vorversuche zeigten, daß bei dem verwendeten Plattenabstand eine Versuchszeit von etwa 2 Tagen genügt. Nach dem Erkalten wurde die Zelle auseinandergeschraubt und das Salz des oberen bzw. unteren Behälters in Wasser gelöst. Von jedem Behälter wurden 3 Proben chemisch analysiert, wobei das Ag als AgCl gefällt wurde. Das Filtrat wurde mit H₂SO₄ eingedampft und Li₂SO₄ nach Glühen bei 600 °C gewogen²⁷. Eine andere Probe wurde nach dem Entfernen des Silbersalzes in LiNO₃ übergeführt und ihr ⁷Li/⁶Li-Häufigkeitsverhältnis dreimal mit dem Massenspektrometer des Institutes gemessen¹¹.

Die Meßergebnisse bei fünf verschiedenen Konzentrationen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die angegebenen Temperaturen der Stahlplatten sind zeitliche und örtliche Mittelwerte der Messungen. Der Unterschied zweier gleichzeitiger Messungen auf verschiedenen Höhen war nie mehr als 2,0 °C und die zeitliche Schwankung während des Versuches war bis zu 3,0 °C. Außer der Temperatur der beiden Platten wurde auch der Unterschied der beiden Temperaturen direkt gemessen. Die gemessenen Temperaturen, t_1 bzw. t_2 , sind in der Platte im Abstand d_1 bzw. d_2 von der Grenze Stahl – Salz gemessen, während der Temperatursprung, Δt , über der dünnen Salzschicht (Dicke a) von Interesse ist. Für eine Berechnung nach der Gleichung

$$\Delta t \left[1 + \frac{\lambda_s(d_1+d_2)}{\lambda_m a} \right] = t_1 - t_2$$

Temperaturbereich ist von der thermischen Zersetzung begrenzt. Die Dissoziationsstemperatur des Systems ist als Funktion der Konzentration nicht bekannt, aber bei allen untersuchten Alkalinitrat-Gemischen liegt ein Minimum bei einer bestimmten Konzentration vor. AgNO₃ zeigte bei einigen Vorversuchen von langer Dauer (10–15 Tage) schon bei etwa 270 °C Zersetzung. Es scheint, als ob die Zersetzung in Metallzellen bei etwas niedrigeren Temperaturen als in Glaszellen beginnt. Aus den spezifischen Wärmen wäre es nach der in organischen Flüssigkeiten gefundenen Regelmäßigkeit zu erwarten, daß AgNO₃ in LiNO₃ – AgNO₃ und KNO₃ – AgNO₃ an der heißen Wand, in NaNO₃ – AgNO₃ aber an der kalten Wand angereichert wird (KNO₃ 0,53 und NaNO₃ 0,82 cal pro cm³ und Grad²³). Es liegen aber bei Nitratschmelzen beträchtliche Unterschiede zwischen verschiedenen Messungen der spezifischen Wärme vor^{23, 26}, weshalb alle die Thermodiffusion betreffenden Voraussagen sehr unsicher sind. Das andere Kriterium ist hier nicht verwendbar, da die Verdampfungswärmen der Nitrate kaum meßbar sind.

²⁶ M. BIZOUARD u. F. PAUTY, C. R. Acad. Sci., Paris 252, 514 [1961].

²⁷ F. P. TREADWELL u. W. T. HALL, Analytical Chemistry II, 9. Aufl., John Wiley & Sons, New York 1942, S. 281.

c_0	Zeit Stunden	a mm	t_1 $^{\circ}\text{C}$	t_2 $^{\circ}\text{C}$	Δt	c_t	c_b	$\frac{\Delta c}{c_0(1 - c_0)}$	Q
100	50,5	0,57	323,0	262,3	52,0	—	—	—	1,020
80	50,5	0,57	320,5	267,8	45,2	85,5	76,2	0,58	1,025
60	50,5	0,57	319,0	274,5	38,1	71,7	56,1	0,65	1,020
40	50,0	0,64	314,3	247,5	57,2	54,1	37,3	0,70	1,005
40	48,5	0,57	332,0	265,3	58,2	48,9	34,7	0,59	1,004
20	49,8	0,57	317,3	252,0	56,0	21,4	18,0	0,22	1,012

Tab. 2. Meßergebnisse. a = Plattenabstand, c_0 , c_t , c_b = Gehalte an LiNO_3 im Ausgangssalz, bzw. im oberen und unteren Behälter. Die Salzmenge des letzteren war größer als diejenige des ersten. $\Delta c = c_t - c_b$. t_1 , t_2 , Δt = Temperaturen der Stahlplatten bzw. Temperaturunterschied. Q = Isotopentrennfaktor = $(^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li})_{\text{unten}} / (^{7}\text{Li}/^{6}\text{Li})_{\text{oben}}$. Meßgenauigkeit (Standardabweichung) : 0,65 für c_t und c_b . 0,0016 für Q .

sind die Wärmeleitfähigkeiten des Metalles und des Salzes λ_m bzw. λ_s notwendig. λ_s ist neulich u. a. für NaNO_3 , KNO_3 und AgNO_3 gemessen worden^{28, 29}, ist aber weder für reines LiNO_3 noch für LiNO_3 – AgNO_3 -Gemische bekannt. Für eine Schätzung von Δt wurde für sämtliche Gemische $\lambda_s = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ grad}^{-1}$ gewählt. Weiter ist $d_1 + d_2 = 0,95 \text{ cm}$, $a = 0,057 \text{ cm}$ und $\lambda_m = 0,11 \text{ cal cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} \text{ grad}^{-1}$. Hieraus folgt

$$\Delta t \approx 0,86(t_1 - t_2).$$

Diskussion der Ergebnisse

Über den ganzen untersuchten Bereich wird sowohl LiNO_3 als auch ^{6}Li im oberen Behälter angereichert, d. h. es wird festgestellt, daß LiNO_3 an der heißen Wand angereichert wird und daß der normale und der vergessene Effekt zusammenwirken.

Die erhaltene relative Trennung der beiden Komponenten ist fast gleich für den Bereich 40 – 80 Mol-%, aber merklich kleiner beim kleinsten LiNO_3 -Gehalt (20 Mol-%)³⁰. An sich ist zu erwarten, daß sich der Gleichgewichtstrennfaktor mit der Konzentration ändert, denn er hängt von mehreren physika-

lischen Eigenschaften des Gemisches ab³¹. Er ändert sich stetig mit der Konzentration, d. h. auch diese Größe zeigt eine fast additive Abhängigkeit von der Zusammensetzung, gerade wie andere physikalische Eigenschaften der Nitratgemische (z. B. die elektrische Leitfähigkeit³² und RAMAN-Spektren³³).

Was den Isotopieeffekt betrifft, ist es kaum zu erwarten, daß der Elementareffekt von der Zusammensetzung des Gemisches stark abhängt. Trotzdem ist bei etwa 40 Mol-% LiNO_3 der Trennfaktor kleiner als bei anderen Konzentrationen, obwohl die Trennung der Kationen „normal“ zu sein scheint. Eine weitere Diskussion der Isotopentrennung sowie der Trennung der Kationen soll aber anstehen, bis die Thermodiffusion auch in anderen binären Salzgemischen gemessen worden ist.

Wir danken Frau A. EKLUND und Herrn M. LÖVENBY für ihre Mitwirkung bei der chemischen bzw. der massenspektrometrischen Analyse. Die Arbeit ist von Wilhelm och Martina Lundgrens vetenskapsfond und Statens råd för atomforsking finanziell unterstützt worden.

Ein vorläufiger Bericht dieser Untersuchung wurde bei der 18. IUPAC-Tagung in Montreal, August 1961, erstattet.

²⁸ H. BLOOM, Rev. Pure Appl. Chem. **9**, 154 [1959].

²⁹ A. G. TURNBULL, Austr. J. Appl. Sci. **12**, 324 [1961].

³⁰ Zwar war Δt nicht bei sämtlichen Versuchen gleich, aber es ist zu erwarten, daß dieser Faktor hauptsächlich die Einstellzeit, dagegen nur wenig den Trennfaktor des Gleichgewichtes beeinflußt, vgl. P. H. ABELSON u. J. I. HOOVER,

Proc. Int. Symp. Isotope Separation, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1958, S. 483.

³¹ K. F. ALEXANDER, Fortschr. Phys. **8**, 1 [1960].

³² M. BIZOUARD, Ann. Phys., Paris (13) **6**, 851 [1961].

³³ G. J. JANZ u. D. W. JAMES, J. Chem. Phys. **35**, 739 [1961].