

Diffusion und Sedimentation in Salzsämlzen

JOACHIM RICHTER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 25 a, 373—381 [1970]; eingegangen am 7. November 1969)

Es wird der Zusammenhang zwischen den konzentrationsabhängigen Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten (D und s) für Salzsämlzen untersucht. Zuerst werden Salzsämlzen mit zwei Komponenten betrachtet, die aus drei ionischen Bestandteilen bestehen, also Salzsämlzen mit gemeinsamem Anion oder Kation. In solchen Systemen lassen sich D und s unabhängig vom Bezugssystem definieren. Die entsprechenden Gleichungen im Fickschen und in den drei Hittorfsschen Bezugssystemen und die Transformationsgleichungen zwischen diesen Bezugssystemen werden berechnet und der vom Bezugssystem unabhängige Zusammenhang zwischen D und s ermittelt. Bei Salzsämlzen mit mehr als zwei unabhängig wandernden ionischen Bestandteilen, auch wenn die Schmelze nur aus zwei neutralen Komponenten besteht, hängen D und s sowie ihre Relation zueinander vom Bezugssystem ab.

1. Einleitung

Die Vorgänge der Diffusion und der Sedimentation und deren mathematische Beschreibung sind für viele Systeme bekannt. Einen Zusammenhang zwischen den konzentrationsabhängigen Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten formulierte PELLER¹ für nichtreagierende Nichteletrolyte. HAASE und SCHÖNERT² gaben diesen Zusammenhang für Systeme an, die Nichteletrolyte und Elektrolyte enthalten können, auch für den Fall, daß die Anzahl der bei der Diffusion oder Sedimentation unabhängig wandernden Stoffe nicht mit der Komponentenzahl im Sinne der Phasenregel identisch ist; im wesentlichen wurden also wässrige Elektrolytlösungen untersucht. ALEXANDROWICZ und DANIEL³ berechneten Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten für Polyeletrolyte. In dieser Arbeit soll nun der Zusammenhang zwischen den konzentrationsabhängigen Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten für Salzsämlzen (oder allgemeiner: Elektrolytsämlzen) untersucht werden. Dabei müssen wir zwei verschiedene Klassen von Elektrolytsämlzen betrachten: Solche, in denen zwei ionische Bestandteile unabhängig voneinander wandern, und solche, in denen mehr als zwei ionische Bestandteile unabhängig voneinander wandern. Für die Schmelzen der ersten Klasse lassen sich der Diffusionskoeffizient D und der Sedimentationskoeffizient s so

definieren, daß die Formeln für jedes Bezugssystem gelten. Die Formeln werden im Fickschen Bezugssystem und in verschiedenen Formen des Hittorfsschen Bezugssystems untersucht. Im Hittorfsschen Bezugssystem werden die mittleren Geschwindigkeiten der verschiedenen Ionen als Bezugsgeschwindigkeit gewählt. Die Transformationsgleichungen vom Fickschen in das jeweilige Hittorfssche Bezugssystem werden angegeben. Die Untersuchungen zeigen, daß einem üblichen Zweistoffsystem im Sinne der Diffusion bzw. Sedimentation nur Elektrolytsämlzen mit drei ionischen Bestandteilen entsprechen, also Schmelzen, die aus zwei Komponenten bestehen, die ein gemeinsames Kation oder Anion haben. Aus den für den Diffusionskoeffizienten und den Sedimentationskoeffizienten angegebenen Formeln ergibt sich in Verbindung mit dem Sedimentationsgleichgewicht für solche Elektrolytsämlzen ein vom Bezugssystem unabhängiger Zusammenhang. Beim Grenzübergang $x_2 \rightarrow 0$ erhält man die Svedbergsche Formel bzw. ein verallgemeinertes Svedbergsches Grenzgesetz. Für Elektrolytsämlzen der zweiten Klasse, Schmelzen mit vier und mehr ionischen Bestandteilen, lassen sich der Diffusionskoeffizient D und der Sedimentationskoeffizient s nicht mehr unabhängig vom Bezugssystem definieren. Folglich ist auch der Zusammenhang von D und s vom Bezugssystem abhängig.

² R. HAASE u. H. SCHÖNERT, Z. Elektrochem. **64**, 1155 [1960].

³ Z. ALEXANDROWICZ u. E. DANIEL, Biopolymers **1**, 447 [1963].

Sonderdruckanforderungen an Dr. J. RICHTER, Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 59.

¹ L. PELLER, J. Chem. Phys. **29**, 415 [1958].



2. Salzschrmelzen mit zwei unabhängig wandernden ionischen Bestandteilen

Zuerst wollen wir nur solche Salzschrmelzen betrachten, die aus drei ionischen Bestandteilen bestehen, z. B. $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$ oder $\text{KNO}_3 + \text{KBr}$. Solche Schmelzen werden beschrieben durch

$$A_{\nu_{1+}} X_{\nu_{1-}} + B_{\nu_{2+}} X_{\nu_{2-}} \quad (1)$$

oder

$$A_{\nu_{1+}} X_{\nu_{1-}} + A_{\nu_{2+}} Y_{\nu_{2-}}. \quad (2)$$

Sie bestehen aus zwei Komponenten im Sinne der Gibbsschen Phasenregel, die ein gemeinsames Anion oder Kation haben. ν_{1+} bzw. ν_{1-} bedeutet die Zerfallszahl des Kations bzw. Anions der Komponente 1; ν_{2+} bzw. ν_{2-} entsprechend der Komponente 2.

Wir untersuchen zunächst den Diffusionsvorgang. Unter Diffusion versteht man jeglichen Stofftransport in einer Mischung, der durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird. Bei einer Elektrolytschrmelze vom Typ (1) oder (2) bewegen sich zwei ionische Bestandteile unabhängig gegenüber dem dritten. Betrachtet man insbesondere eine Salzschrmelze vom Typ (1), so bewegen sich die Kationen A der Komponente 1 und die Kationen B der Komponente 2 unabhängig voneinander gegenüber den gemeinsamen Anionen X. Meßtechnisch beobachtet man die Bewegung des einen Kations gegenüber der des anderen. Die Bewegungen der beiden Kationensorten werden also durch die Versuchsbedingungen miteinander gekoppelt; sie sind in diesem Sinne nicht voneinander unabhängig. Aus diesem Grund existiert nur ein Diffusionskoeffizient für dieses System. Die gleichen Überlegungen gelten entsprechend für Salzschrmelzen vom Typ (2).

Man kann in den genannten Systemen (1) und (2) statt der ionischen Bestandteile auch die neutralen Komponenten betrachten. Das System enthält dann die völlig gleichberechtigten Komponenten 1 und 2, und sein Zustand wird beschrieben durch die thermodynamische Temperatur T , den Druck P und die Zusammensetzung, charakterisiert durch den Moltenbruch x_i oder die Molkonzentration c_i der Komponente i ($i = 1, 2$). Neben dem Konzentrationsgradienten betrachten wir noch den Druckgradienten, der die Sedimentation verursacht. Gradienten anderer Variablen seien ausgeschlossen. Der Druckgradient entsteht durch das Schwerefeld bzw. ein Zentrifugalfeld mit der Fall- bzw. Zentrifugalbeschleunigung \mathbf{g} ; andere gleichzeitig vorhandene Felder seien ebenfalls ausgeschlossen.

Man definiert nun in der Salzschrmelze die Diffusionsstromdichte $\omega \mathbf{J}_i$ der Komponente i in einem beliebigen Bezugssystem mit der Bezugsgeschwindigkeit ω :

$$\omega \mathbf{J}_i \equiv c_i (\mathbf{v}_i - \omega), \quad (i = 1, 2). \quad (3)$$

\mathbf{v}_i ist die mittlere Geschwindigkeit der neutralen Komponente i . Die Bezugsgeschwindigkeit ω ist die aus \mathbf{v}_1 und \mathbf{v}_2 mit den Gewichtsfaktoren ω_1 und ω_2 gemittelte Geschwindigkeit

$$\omega \equiv \omega_1 \mathbf{v}_1 + \omega_2 \mathbf{v}_2 \quad (4)$$

mit der Identität

$$\omega_1 + \omega_2 = 1. \quad (5)$$

Aus Gl. (3) bis (5) folgt

$$\frac{\omega_1}{c_1} \omega \mathbf{J}_1 + \frac{\omega_2}{c_2} \omega \mathbf{J}_2 = 0. \quad (6)$$

Die Diffusionsstromdichten der beiden Komponenten sind also nicht unabhängig voneinander. Es existiert, auch wenn man die Komponenten der Salzschrmelze betrachtet, wie oben bei den ionischen Bestandteilen nur ein unabhängiger Diffusionskoeffizient. Die Gln. (3) bis (6) gelten sowohl für die Diffusion als auch für die Sedimentation.

Mit diesen allgemeinen Relationen, die für ein beliebiges Bezugssystem gültig sind, und den Beziehungen

$$x_1 + x_2 = 1, \quad (7)$$

$$\text{grad } x_1 + \text{grad } x_2 = 0, \quad (8)$$

$$x_i = c_i \bar{V}, \quad (9)$$

$$\bar{V} = x_1 V_1 + x_2 V_2, \quad (10)$$

wobei \bar{V} das molare Volumen ist und V_1 bzw. V_2 das partielle molare Volumen der Komponente 1 bzw. 2,

$$c_1 V_1 + c_2 V_2 = 1, \quad (11)$$

und

$$\text{grad } c_1 = (V_2 / \bar{V}^2) \text{ grad } x_1, (T, P = \text{const}) \quad (12)$$

$$\text{grad } c_2 = (V_1 / \bar{V}^2) \text{ grad } x_2, (T, P = \text{const}) \quad (13)$$

erhalten wir den Diffusionskoeffizienten D durch eine Verallgemeinerung des Fickschen Gesetzes⁴:

$$\omega \mathbf{J}_i = -D \frac{1 - \omega_i}{\bar{V}(1 - x_i)} \text{ grad } x_i, (\mathbf{g} = 0), \quad (i = 1, 2). \quad (14)$$

$\mathbf{g} = 0$ heißt, wir betrachten kein Schwere- oder Zentrifugalfeld und damit keinen Druckgradienten. D ist

⁴ R. HAASE u. M. SIRY, Z. Phys. Chem. Frankfurt 57, 56 [1968].

der Diffusionskoeffizient, der bei dieser Art der Definition in jedem Bezugssystem erhalten bleibt. Dies ist, wie wir weiter unten sehen werden, *nur* bei Elektrolytschmelzen mit drei ionischen Bestandteilen möglich.

Als nächstes betrachten wir den Sedimentationsvorgang. Unter Sedimentation versteht man jeden Materietransport in einer Mischung, der durch das Schwere- oder ein Zentrifugalfeld verursacht wird. Der Sedimentationskoeffizient s wird definiert durch die dem Fickschen Gesetz (14) entsprechende Gleichung⁴

$$\mathbf{v}_i - \mathbf{\omega} = \mp s \frac{1 - \omega_i}{c_1 V_1} \mathbf{g}, \quad (\text{grad } x_i = 0), \quad (15) \\ (i = 1, 2).$$

Das Minuszeichen gilt für die Komponente 1, das Pluszeichen für die Komponente 2. Auch s läßt sich nur in den speziellen Systemen (1) und (2) unabhängig vom Bezugssystem wie in Gl. (15) definieren.

2.1. Ficksches Bezugssystem

Der Diffusionskoeffizient ist nur im Fickschen Bezugssystem meßbar. Dieses ist durch die experimentelle Anordnung ausgezeichnet. Die Bezugsgeschwindigkeit ist hierbei die mittlere Volumengeschwindigkeit

$$\mathbf{w} \equiv \sum_k c_k V_k \mathbf{v}_k. \quad (16)$$

k indiziert die ionischen Bestandteile. Die Bezugsgeschwindigkeit \mathbf{w} verschwindet, wenn im System keine Konvektion auftritt und wenn man die partiellen molaren Volumina als konstant voraussetzen darf. Mit Gl. (3), (4) und (16) gilt

$$\omega_1 = c_1 V_1, \quad \omega_2 = c_2 V_2 \quad \text{und} \\ \omega \mathbf{J}_i \equiv \omega \mathbf{J}_i = c_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{w}), \quad (i = 1, 2). \quad (17)$$

Aus Gl. (7), (9), (11), (14) und (17) erhalten wir für das Ficksche Gesetz, hingeschrieben für die Komponente 1,

$$\omega \mathbf{J}_1 = -D(V_2/\bar{V}^2) \text{grad } x_1, \quad (\mathbf{g} = 0) \quad (18)$$

und entsprechend für die Komponente 2

$$\omega \mathbf{J}_2 = -D(V_1/\bar{V}^2) \text{grad } x_2, \quad (\mathbf{g} = 0). \quad (19)$$

Die Gln. (18) und (19) haben die für Salzschmelzen geeignete Form, da man mit dem Molenbruch x_i den gesamten Konzentrationsbereich der Schmelze am besten beschreiben kann. Mit Hilfe von Gl. (12) bzw. (13) leitet man aus Gl. (18) bzw. (19) die

gewohnte Form des Fickschen Gesetzes ab:

$$\omega \mathbf{J}_1 = -D \text{grad } c_1, \quad (\mathbf{g} = 0) \quad (20)$$

und

$$\omega \mathbf{J}_2 = -D \text{grad } c_2, \quad (\mathbf{g} = 0). \quad (21)$$

Aus Gl. (15) ergibt sich mit Gl. (3), (11), (16) und (17) für die Sedimentationsstromdichte der Komponente 1

$$\omega \mathbf{J}_1 = -s \frac{c_2 V_2}{V_1} \mathbf{g}, \quad (\text{grad } x_i = 0) \quad (22)$$

und für die der Komponente 2

$$\omega \mathbf{J}_2 = c_2 s \mathbf{g}, \quad (\text{grad } x_i = 0). \quad (23)$$

Mit der Beziehung (9) erhalten wir die für Salzschmelzen geeignete Form aus Gl. (22)

$$\omega \mathbf{J}_1 = -s \frac{x_2 V_2}{\bar{V} V_1} \mathbf{g}, \quad (\text{grad } x_i = 0) \quad (24)$$

und aus Gl. (23)

$$\omega \mathbf{J}_2 = s(x_2/\bar{V}) \mathbf{g}, \quad (\text{grad } x_i = 0). \quad (25)$$

Man sieht, daß die Sedimentationsgleichungen (24) und (25) nicht die symmetrische Gestalt haben wie die Diffusionsgleichungen (18) und (19). Diesen Nachteil muß man in Kauf nehmen, wenn man mit einem vom Bezugssystem unabhängigen Sedimentationskoeffizienten rechnen will.

2.2. Hittorf'sches Bezugssystem

Im zweiten Teil der Untersuchung wollen wir die Gleichungen im Hittorf'schen Bezugssystem berechnen, denn alle theoretischen und mathematischen Überlegungen wie Reihenentwicklungen etc. werden im Hittorf'schen Bezugssystem angestellt. Wir betrachten eine Salzschmelze vom Typ (1) und gehen von den Diffusionsstromdichten der ionischen Bestandteile aus. Bei der Beobachtung der Diffusion in einem solchen System mißt man experimentell die Relativbewegung der Kationen zueinander. Es ist sinnvoll, die Geschwindigkeit eines Kations, z. B. das der Komponente 1, als Bezugsgeschwindigkeit zu wählen. Wir leiten weiter unten auch die Formeln für \mathbf{v}_{2+} und \mathbf{v}_- als Bezugsgeschwindigkeit ab.

Die Diffusionsstromdichte des Kations B der Komponente 2 bezogen auf die mittlere Geschwindigkeit \mathbf{v}_{1+} der Kationen A der Komponente 1 ist

$$_{1+} \mathbf{J}_{2+} = c_{2+} (\mathbf{v}_{2+} - \mathbf{v}_{1+}), \quad (26)$$

die des gemeinsamen Anions X

$$_{1+} \mathbf{J}_- = c_- (\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_{1+}). \quad (27)$$

c_{2+} bzw. c_{2-} ist die Molkonzentration des Kations der Komponente 2 bzw. des gemeinsamen Anions. Diese beiden Diffusionsstromdichten sind gekoppelt durch die Bedingung, daß beim Ablauf der Diffusion kein elektrischer Strom fließt

$$z_{2+} \mathbf{J}_{2+} + z_{-1+} \mathbf{J}_- = 0. \quad (28)$$

Daraus folgt mit Gl. (26) und (27)

$$\mathbf{v}_{2+} - \mathbf{v}_{1+} = - \frac{z_- c_-}{z_{2+} c_{2+}} (\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_{1+}). \quad (29)$$

Man findet, daß die Relativgeschwindigkeiten über die Äquivalentkonzentrationen miteinander gekoppelt sind und daß sie entgegengesetztes Vorzeichen haben. Es folgt daraus, daß auch im Hittorfischen Bezugssystem Salzsämlzen vom Typ (1) nur einen unabhängigen Diffusionskoeffizienten haben. Man kann für binäre wässrige Elektrolytlösungen allgemein zeigen⁵, daß bei geeigneter Wahl der verschiedenen Bezugssysteme der Diffusionskoeffizient immer der gleiche bleibt. Der im Fickschen Bezugssystem definierte Diffusionskoeffizient D bleibt also im Hittorfischen Bezugssystem erhalten. Für Salzsämlzen ist das – wie die Gleichungen zeigen – nur für Systeme vom Typ (1) und (2) erfüllt⁶.

Wir können nun analog dem Verfahren im Fickschen Bezugssystem eine Diffusionsstromdichte für die neutrale Komponente 2 entsprechend der Gl. (3) definieren

$$1+ \mathbf{J}_2 \equiv c_2 (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_{1+}) \quad (30)$$

mit den Beziehungen

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_{2+}, \quad c_2 = c_{2+} / \nu_{2+}. \quad (31)$$

Aus den Gln. (26), (30) und (31) folgt

$$1+ \mathbf{J}_{2+} = \nu_{2+} 1+ \mathbf{J}_2. \quad (32)$$

Die Diffusionsstromdichte der gemeinsamen Anionen, bezogen auf die mittlere Geschwindigkeit \mathbf{v}_{1+} , ist mit der der neutralen Komponente 2 durch Gl. (28) folgendermaßen verknüpft

$$1+ \mathbf{J}_- = - \frac{\nu_{2+} z_{2+}}{z_-} 1+ \mathbf{J}_2. \quad (33)$$

Unter Berücksichtigung der Gln. (16), (17), (26), (27), (30), (31), (32) und (33) kommt man zur Transformation

$$w \mathbf{J}_2 = 1+ \mathbf{J}_2 (1 - c_2 V_2). \quad (34)$$

⁵ H. J. V. TYRRELL, Diffusion and Heat Flow in Liquids, Verlag Butterworth, London 1961.

Dabei werden noch die Beziehungen

$$\begin{aligned} \nu_{2+} z_{2+} + \nu_{2-} z_- &= 0, \\ \nu_{2+} V_{2+} + \nu_{2-} V_- &= V_2 \end{aligned} \quad (35)$$

und $c_{1+} V_{1+} + c_{2+} V_{2+} + c_- V_- = 1$

benutzt.

Gl. (34) beschreibt die Transformation der Diffusionsstromdichte der Komponente 2 vom Fickschen ins Hittorfischen Bezugssystem. Obwohl wir uns hier auf einen (elektrisch geladenen) ionischen Bestandteil beziehen, kommen wir in diesem speziellen Bezugssystem zur gleichen Transformationsgleichung wie bei den wässrigen Elektrolytlösungen⁷, bei denen man sich auf einen neutralen Bestandteil (= Komponente) bezieht.

Aus Gl. (34) folgt mit Gl. (9) und (10)

$$w \mathbf{J}_2 = 1+ \mathbf{J}_2 \left[\frac{(1-x_2) V_1}{V} \right]. \quad (36)$$

Mit dieser Transformation wird aus dem Fickschen Gesetz (19)

$$1+ \mathbf{J}_2 = - \frac{D}{V(1-x_2)} \operatorname{grad} x_2. \quad (37)$$

Dies ist das Ficksche Gesetz im Hittorfischen Bezugssystem (d. h. bezogen auf die mittlere Geschwindigkeit des Kations A der Komponente 1) in Abhängigkeit von x_2 .

Aus Gl. (36) folgt mit Gl. (32)

$$w \mathbf{J}_2 = \frac{1}{\nu_{2+}} 1+ \mathbf{J}_{2+} \frac{(1-x_2) V_1}{V} \quad (38)$$

und mit Gl. (33)

$$w \mathbf{J}_2 = - \frac{z_-}{\nu_{2+} z_{2+}} 1+ \mathbf{J}_- \frac{(1-x_2) V_1}{V}. \quad (39)$$

Man erkennt an diesen beiden Transformationen, daß auch der Diffusionsvorgang jedes ionischen Bestandteils ($2+, -$) gegenüber dem Kation $1+$ durch den gemeinsamen unabhängigen Diffusionskoeffizienten D beschrieben werden kann.

Für die Sedimentation im Hittorfischen Bezugssystem folgt aus Gl. (25) mit der eben gewonnenen Transformationsgleichung (36)

$$1+ \mathbf{J}_2 = \frac{x_2}{(1-x_2) V_1} s \mathbf{g}. \quad (40)$$

Diese Beziehung entspricht dem Fickschen Gesetz (37) im Hittorfischen Bezugssystem.

⁶ Siehe auch: B. R. SUNDHEIM, in: Fused Salts, herausgegeben von B. R. SUNDHEIM, McGraw-Hill Book Company, New York 1964.

⁷ R. HAASE, Angew. Chem. **12**, 517 [1965].

Man kann die Gleichungen der Diffusion (37) und Sedimentation (40) auch ohne Verwendung der oben abgeleiteten Transformation (36) vom Fickschen ins Hittorf'sche Bezugssystem direkt aus Gl. (14) und (15) berechnen, indem man $\omega = \mathbf{v}_{1+}$, $\omega_1 = 1$ und $\omega_2 = 0$ setzt. Wir können die Gln. (14) und (15) mit diesen Bedingungen anwenden, nachdem wir die Berechtigung der Definition (30) oben gezeigt haben.

Wählen wir nun statt \mathbf{v}_{1+} die mittlere Geschwindigkeit der gemeinsamen Anionen \mathbf{v}_- als Bezugsgeschwindigkeit, so lauten die Gleichungen für die Diffusionsstromdichten

$$-\mathbf{J}_{2+} = c_{2+} (\mathbf{v}_{2+} - \mathbf{v}_-) \quad (41)$$

und

$$-\mathbf{J}_{1+} = c_{1+} (\mathbf{v}_{1+} - \mathbf{v}_-). \quad (42)$$

Die Diffusionsstromdichte der Komponente 2 bezogen auf \mathbf{v}_- ist definiert durch

$$-\mathbf{J}_2 \equiv c_2 (\mathbf{v}_2 - \mathbf{v}_-) \quad (43)$$

mit den Relationen

$$\mathbf{v}_2 = \mathbf{v}_{2+}, \quad c_2 = \frac{c_{2+}}{\nu_{2+}}, \quad -\mathbf{J}_{2+} = \nu_{2+} - \mathbf{J}_2$$

$$\text{und} \quad -\mathbf{J}_{1+} = -\frac{\nu_{2+} z_{2+}}{z_{1+}} -\mathbf{J}_2. \quad (44)$$

Auf gleichem Wege wie oben erhalten wir die Transformation

$$w\mathbf{J}_2 = -\mathbf{J}_2 \frac{V_1}{V} \left(x_1 + \frac{\nu_{2-}}{\nu_{1-}} x_2 \right). \quad (45)$$

Man sieht, daß diese Transformation nicht mehr mit der für wäßrige Elektrolytlösungen übereinstimmt wie Gl. (34) bzw. (36). Das Ficksche Gesetz in diesem Bezugssystem lautet

$$-\mathbf{J}_2 = -\frac{D}{V} \frac{1}{x_1 + (\nu_{2-}/\nu_{1-}) x_2} \text{grad } x_2 \quad (46)$$

und die Gleichung für die Sedimentation

$$-\mathbf{J}_2 = \frac{x_2}{V_1 (x_1 + (\nu_{2-}/\nu_{1-}) x_2)} s \mathbf{g}. \quad (47)$$

Man erkennt, daß man in diesem Bezugssystem die Gln. (46) und (47) nicht sofort aus den Gln. (14) und (15) bestimmen kann, da man in diesem Bezugssystem ($\omega = \mathbf{v}_-$) die Gewichtsfaktoren der einzelnen Komponenten nicht kennt. Umgekehrt kann man aber aus den Gln. (14), (15), (46) und (47) die Gewichtsfaktoren errechnen. Aus Gl. (14) und (46) erhält man mit Gl. (5)

$$\omega_1 = \frac{\nu_{1-} x_1}{\nu_{1-} x_1 + \nu_{2-} x_2} \quad (48)$$

$$\text{und} \quad \omega_2 = \frac{\nu_{2-} x_2}{\nu_{1-} x_1 + \nu_{2-} x_2}. \quad (49)$$

Die etwas kompliziertere Form der Gewichtsfaktoren erklärt sich dadurch, daß das Ion, dessen mittlere Geschwindigkeit die Bezugsgeschwindigkeit ist, sowohl in der Komponente 1 als auch in der Komponente 2 vorkommt. Existiert das Ion nur in einer Komponente, so werden die Gewichtsfaktoren wieder Eins bzw. Null.

Als letzte Möglichkeit wählen wir \mathbf{v}_{2+} als Bezugsgeschwindigkeit. Die Diffusionsstromdichten der ioni- schen Bestandteile lauten

$$_{2+}\mathbf{J}_{1+} = c_{1+} (\mathbf{v}_{1+} - \mathbf{v}_{2+}) \quad (50)$$

$$_{2+}\mathbf{J}_- = c_- (\mathbf{v}_- - \mathbf{v}_{2+}). \quad (51)$$

Die Diffusionsstromdichte der Komponente 1 sei definiert durch

$$_{2+}\mathbf{J}_1 \equiv c_1 (\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_{2+}) \quad (52)$$

mit den Relationen

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{v}_{1+}, \quad c_1 = \frac{c_{1+}}{\nu_{1+}}, \quad _{2+}\mathbf{J}_{1+} = \nu_{1+} _{2+}\mathbf{J}_1$$

$$\text{und} \quad _{2+}\mathbf{J}_- = -\frac{\nu_{1+} z_{1+}}{z_-} _{2+}\mathbf{J}_1. \quad (53)$$

Es ergibt sich die Transformation

$$w\mathbf{J}_1 = _{2+}\mathbf{J}_1 \frac{(1-x_1) V_2}{V} \quad (54)$$

und damit das Ficksche Gesetz

$$_{2+}\mathbf{J}_1 = -\frac{D}{V} \frac{1}{1-x_1} \text{grad } x_1 \quad (55)$$

sowie die Gleichung für die Sedimentation

$$_{2+}\mathbf{J}_1 = -\frac{1}{V_1} s \mathbf{g}. \quad (56)$$

Die Gln. (55) und (56) folgen auch aus den Gln. (14) und (15), wenn man $\omega = \mathbf{v}_{2+}$, $\omega_1 = 0$ und $\omega_2 = 1$ wählt.

2.3. Zusammenhang von Diffusions- und Sedimentationskoeffizient

Befindet sich eine Salzschmelze in einem Schwere- oder Zentrifugalfeld, so verursacht die ablaufende Sedimentation einen Konzentrationsgradienten. Auf Grund des sich aufbauenden Konzentrationsgradienten überlagert sich der Sedimentation nach einiger Zeit ein Diffusionsvorgang. Es existieren also gleichzeitig ein Druck- und ein Konzentrationsgradient; diese überlagern sich erfahrungsgemäß linear. Da wir den Diffusionskoeffizienten D und den Sedimen-

tationskoeffizienten s in Gl. (14) und (15) unabhängig vom Bezugssystem definiert haben, ist es gleichgültig, in welchem Bezugssystem wir den Zusammenhang ermitteln. Er ist in allen vier angegebenen Bezugssystemen gleich. Wir wählen als Beispiel die Gleichungen im Hittorf'schen Bezugssystem mit der mittleren Geschwindigkeit der gemeinsamen Anionen \mathbf{v}_- als Bezugsgeschwindigkeit. Mit der linearen Überlagerung folgt aus Gl. (46) und (47)

$$-\mathbf{J}_2 = -\frac{D}{V} \frac{1}{x_1 + (\nu_{2-}/\nu_{1-}) x_2} \operatorname{grad} x_2 \quad (57)$$

$$+ \frac{x_2}{V_1 (x_1 + (\nu_{2-}/\nu_{1-}) x_2)} s \mathbf{g}.$$

Bei gleichförmiger Temperatur stellt sich nach einer gewissen Zeit ein Gleichgewicht ein. Das bedeutet

$$-\mathbf{J}_2 = 0 \quad (58)$$

$$\text{bzw. } (D/\bar{V}) \operatorname{grad} x_2 = (x_2/V_1) s \mathbf{g}. \quad (59)$$

Die klassische Thermodynamik liefert das Sedimentationsgleichgewicht⁸

$$(M_i - \varrho V_i) \mathbf{g} = (\operatorname{grad} \mu_i)_{T,P}, \quad (i = 1, 2). \quad (60)$$

M_i ist die molare Masse und μ_i das chemische Potential der Komponente i . Die Indizes T und P deuten an, daß der Gradient bei konstanter Temperatur und konstantem Druck gebildet wird. Gleichung (60) gilt ohne Einschränkung für die *neutralen* Komponenten einer Salzschnmelze ohne starre Phasengrenze (Glasfritte, Sinterplatte). Bei einer eingebauten starren Phasengrenze gilt die Gleichung nur für die Komponenten, für die die Phasengrenze durchlässig ist. Dabei muß die Porenweite der Phasengrenze so groß sein, daß keine Wechselwirkung zwischen dem Gerüst der Phasengrenze und der Salzschnmelze auftritt.

Das chemische Potential sei eine Funktion von x_2 , T und P . Dann folgt aus Gl. (60) für die Komponente 2

$$\mathbf{g} = \frac{1}{M_2 - \varrho V_2} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} \operatorname{grad} x_2. \quad (61)$$

Setzt man Gl. (61) in Gl. (59) ein, so erhält man

$$\frac{D}{s} = \frac{\bar{V} x_2}{V_1 (M_2 - \varrho V_2)} \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}. \quad (62)$$

Dies ist der gesuchte Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten und Sedimentationskoeffizienten für Salzschnmelzen. Mit der Hilfsgröße

$$a \equiv \frac{\bar{V}}{V_1 (M_2 - \varrho V_2)} \quad (63)$$

⁸ R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963.

wird daraus

$$\frac{D}{s} = a x_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P}. \quad (64)$$

Die Hilfsgröße a läßt sich aus Meßwerten der Dichte $\varrho(x_2)$ bei konstanter Temperatur ableiten.

Der Aktivitätskoeffizient f_2 der Komponente 2 einer binären Salzschnmelze ist definiert durch die Gleichung⁹

$$\ln f_2 \equiv \psi_2 - \psi_2^{\text{id}} \quad (65)$$

$$\text{mit } \psi_2 \equiv \frac{\mu_2 - \mu_{02}}{R T}. \quad (66)$$

Das chemische Potential μ_{02} ist definiert durch

$$\mu_{02} \equiv \lim_{x_2 \rightarrow 0} \mu_2, \quad (67)$$

es ist also das chemische Potential der reinen flüssigen Komponente 2 bei gegebenen T und P . R bedeutet die Gaskonstante. ψ_2^{id} ist die der Gl. (66) entsprechende Funktion für die ideale Salzschnmelze. Aus Gl. (65) und (66) folgt

$$\mu_2 = \mu_{02} + R T \ln f_2 + R T \psi_2^{\text{id}}. \quad (68)$$

Früher haben wir gezeigt¹⁰, daß die Funktion ψ_2^{id} für Salzschnmelzen vom Typ (1) folgende Gestalt hat:

$$\psi_2^{\text{id}} = \ln \frac{\nu_2 x_2 \nu_{2+} (x_2 + (\nu_{1-}/\nu_{2-}) x_1) \nu_{2-}}{(\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2) \nu_2}. \quad (69)$$

ν_1 bzw. ν_2 ist die Summe der Zerfallszahlen der Komponente 1 bzw. 2; ν_{1-} ist die Zerfallszahl des Anions der Komponente 1 und ν_{2+} bzw. ν_{2-} die Zerfallszahl des Kations bzw. Anions der Komponente 2. Aus Gl. (68) und (69) ergibt sich

$$\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} = R T \left[\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} + \frac{\nu_{2+}}{x_2} + \frac{\nu_{2-} (\nu_{2-} - \nu_{1-})}{\nu_{1-} x_1 + \nu_{2-} x_2} - \frac{\nu_2 (\nu_2 - \nu_1)}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} \right]. \quad (70)$$

Damit lautet der Zusammenhang zwischen den Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten für Salzschnmelzen vom Typ (1) allgemein

$$\frac{D}{s} = a x_2 R T \left[\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T,P} + \frac{\nu_{2+}}{x_2} + \frac{\nu_{2-} (\nu_{2-} - \nu_{1-})}{\nu_{1-} x_1 + \nu_{2-} x_2} - \frac{\nu_2 (\nu_2 - \nu_1)}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} \right]. \quad (71)$$

Handelt es sich insbesondere um eine Salzschnmelze, deren Komponenten in gleichviele ionische Bestandteile zerfallen ($\nu_1 = \nu_2$) und deren gemeinsamen Anionen in gleichviele anionische Bestandteile zerfallen

⁹ R. HAASE, Z. Phys. Chem. Frankfurt **63**, 95 [1969].

¹⁰ J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24a**, 447 [1969].

$(\nu_{1-} = \nu_{2-})$, so reduziert sich Gl. (71) auf

$$\frac{D}{s} = a \nu_{2+} R T \left[1 + \frac{x_2}{\nu_{2+}} \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} \right]. \quad (72)$$

Besteht weiter das Kation der Komponente 2 nur aus einem kationischen Bestandteil ($\nu_{2+} = 1$), so folgt aus Gl. (72)

$$\frac{D}{s} = a R T \left[1 + x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} \right]. \quad (73)$$

Gl. (73) gilt für viele Salzschemelzen, für die der Diffusionskoeffizient (interdiffusion coefficient) bestimmt wurde, z. B. $\text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$ ¹¹ oder $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$, $\text{AgNO}_3 + \text{RbNO}_3$ und $\text{AgNO}_3 + \text{CsNO}_3$ ¹².

Den Differentialquotienten des Aktivitätskoeffizienten erhält man aus der früher¹³ angegebenen Reihenentwicklung

$$R T \ln f_2 = (A_2 + \frac{3}{2} A_3 + 2 A_4) (1 - x_2)^2 - (A_3 + \frac{8}{3} A_4) (1 - x_2)^3 + A_4 (1 - x_2)^4. \quad (74)$$

Die Koeffizienten A_i sind für 49 Systeme berechnet worden¹³. Aus Gl. (74) folgt

$$\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} = \frac{1}{R T} \left[-2 (A_2 + \frac{3}{2} A_3 + 2 A_4) (1 - x_2) + 3 (A_3 + \frac{8}{3} A_4) (1 - x_2)^2 - 4 A_4 (1 - x_2)^3 \right]. \quad (75)$$

Bisher wurden allerdings alle Diffusionskoeffizienten im verdünnten Konzentrationsbereich der Salzschemelzen ermittelt, für die im Zusammenhang mit den Sedimentationskoeffizienten die Svedbergsche Grenzformel gilt, in der der Aktivitätskoeffizient nicht mehr erscheint. Diese erhält man aus Gl. (73), indem man den Grenzübergang $x_2 \rightarrow 0$ vornimmt. Aus der Reihenentwicklung für die Aktivitätskoeffizienten¹³ folgt

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} = 0. \quad (76)$$

Ferner ist

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \varrho \equiv \varrho_{01} \quad (77)$$

und

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} (V_2/M_2) \equiv \tilde{V}_2^0. \quad (78)$$

ϱ_{01} ist die Dichte der reinen Komponente 1 und \tilde{V}_2^0 der Grenzwert des partiellen spezifischen Volumens der Komponente 2 bei unendlicher Verdünnung in der Komponente 1. Außerdem gilt für den Grenz-

übergang

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \bar{V} = V_{01}, \quad (79)$$

wobei V_{01} das partielle molare Volumen der reinen Komponente 1 ist. Mit den Gln. (76) bis (79) folgt aus Gl. (73) die Svedbergsche Grenzformel¹⁴

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{D}{s} = \frac{R T}{M_2 (1 - \varrho_{01} \tilde{V}_2^0)}. \quad (80)$$

Man muß allerdings dabei berücksichtigen, daß Gl. (80) aus Gl. (73) abgeleitet wurde. Sie gilt also nur für Salzschemelzen mit $\nu_1 = \nu_2$, $\nu_{1-} = \nu_{2-}$ und $\nu_{2+} = 1$. Aus Gl. (71) ebenso wie aus Gl. (72) erhält man mit den Gln. (76) bis (79) das verallgemeinerte Svedbergsche Grenzgesetz²

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{D}{s} = \frac{\nu_{2+} R T}{M_2 (1 - \varrho_{01} \tilde{V}_2^0)}, \quad (81)$$

das für Salzschemelzen vom Typ (1) ohne die oben gemachten Einschränkungen bezüglich der Zerfallszahlen gilt.

Für Salzschemelzen vom Typ (2) lautet die Funktion ψ_2^{id}

$$\psi_2^{\text{id}} = \ln \frac{\nu_2 \nu_2 (x_2 + (\nu_{1+}/\nu_{2+}) x_1)^{\nu_{2+}} x_2^{\nu_{2-}}}{(\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2)^{\nu_2}}. \quad (82)$$

Daraus ergibt sich mit Gl. (64) und (68) der Zusammenhang zwischen D und s für Salzschemelzen vom Typ (2)

$$\frac{D}{s} = a x_2 R T \left[\left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} + \frac{\nu_{2-}}{x_2} + \frac{\nu_{2+} (\nu_{2+} - \nu_{1+})}{\nu_{1+} x_1 + \nu_{2+} x_2} - \frac{\nu_2 (\nu_2 - \nu_1)}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2} \right]. \quad (83)$$

Macht man wieder die obigen Einschränkungen $\nu_1 = \nu_2$ und $\nu_{1+} = \nu_{2+}$, so erhält man

$$\frac{D}{s} = a \nu_{2-} R T \left[1 + \frac{x_2}{\nu_{2-}} \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right)_{T, P} \right]. \quad (84)$$

Fordert man noch $\nu_{2-} = 1$, betrachtet man also Salzschemelzen vom Typ (2), in der das Anion der Komponente 2 aus einem anionischen Bestandteil besteht, z. B. $\text{KNO}_3 + \text{KBr}$ ¹⁵, so folgt aus Gl. (84) die Gl. (73). Die Svedbergsche Grenzformel (80) bleibt also für diese Systeme unverändert. Für das verallgemeinerte Svedbergsche Grenzgesetz erhält man für Salzschemelzen vom Typ (2)

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{D}{s} = \frac{\nu_{2-} R T}{M_2 (1 - \varrho_{01} \tilde{V}_2^0)}. \quad (85)$$

¹³ J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24 a**, 835 [1969].

¹⁴ T. SVEDBERG, Kolloid-Z. **36**, 53 [1925].

¹⁵ R. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Verlag L. Voss, Leipzig 1922.

¹¹ R. W. LAITY u. M. P. MILLER, J. Phys. Chem. **68**, 2145 [1964]. — Siehe auch: M. P. MILLER, Dissertation Abstr. **24**, 1852 [1963].

¹² C. A. SJÖBLOM u. A. BEHN, Z. Naturforsch. **23 a**, 1774 [1968].

3. Salzschrmelzen mit mehr als zwei unabhängig wandernden ionischen Bestandteilen

Wir wollen nun den Zusammenhang zwischen den Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten untersuchen, wenn mehr als zwei ionische Bestandteile unabhängig wandern.

Zuerst müssen wir feststellen, wie viele ionische Bestandteile in der betrachteten Salzschrmelze unabhängig wandern. Dazu bedienen wir uns der Abzählmethode von HAASE und SCHÖNERT^{2, 8}

$$S = N + n - B - 1. \quad (86)$$

S ist die Anzahl der unabhängig wandernden Stoffe; N die Zahl der unabhängig wandernden Nichtelektrolyte, die bei unserer Betrachtung Null ist; n die Anzahl der vorhandenen ionischen Bestandteile und B die Zahl der Bedingungsgleichungen, die das lokale Gleichgewicht bei Ionenreaktionen beschreiben. Diese Bedingungsgleichungen können bei den hier untersuchten Salzschrmelzen außer Betracht bleiben ($B = 0$). Gleichung (86) reduziert sich also auf

$$S = n - 1. \quad (87)$$

Man beachte hierbei, daß S nun die Anzahl der unabhängig wandernden Stoffe ist, nicht die der ionischen Bestandteile. Diese Stoffe wählt man so aus, daß sie *neutralen* Molekülarten entsprechen. Der Sinn dieser Wahl wird weiter unten deutlich.

Wendet man Gl. (87) auf das System $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$ an, so ist $n = 3$, es folgt daraus $S = 2$. Diese zwei unabhängig wandernden Stoffe sind AgNO_3 und KNO_3 . Für das Beispiel $\text{AgNO}_3 + \text{KCl}$ ergeben sich mit $n = 4$ drei unabhängig wandernde Stoffe ($S = 3$); als solche lassen sich AgNO_3 , KCl und KNO_3 oder AgNO_3 , KCl und AgCl auswählen. Wir müssen also festhalten, daß eine Salzschrmelze mit zwei Komponenten durchaus mehr als zwei unabhängig wandernde Neutralkombinationen haben kann.

Nachdem wir die Anzahl S der unabhängig wandernden Stoffe festgestellt haben, definieren wir die Diffusionsstromdichte

$$\omega \mathbf{J}_i \equiv c_i (\mathbf{v}_i - \boldsymbol{\omega}), \quad (i = 1, 2, \dots, S). \quad (88)$$

i indiziert hier die unabhängig wandernden neutralen Bestandteile, in denen auch die Komponenten enthalten sind; $\boldsymbol{\omega}$ ist eine beliebige Bezugsgeschwindigkeit. Die Gleichung kann sowohl im Fickschen wie in jedem Hittorfsschen Bezugssystem formuliert

werden. Für $\boldsymbol{\omega}$ gilt

$$\boldsymbol{\omega} = \sum_i \omega_i \mathbf{v}_i, \quad \sum_i \omega_i = 1. \quad (89)$$

Wegen

$$\sum_i \frac{\omega_i}{c_i} \omega \mathbf{J}_i = 0 \quad (90)$$

existieren bei S unabhängig wandernden Stoffen nur $S - 1$ unabhängige Diffusionsströme. Wir haben hier nun nicht mehr die Möglichkeit, den Diffusions- bzw. Sedimentationskoeffizienten unabhängig vom Bezugssystem wie oben zu definieren. Wir können im Mehrstoffsystem die Diffusionsstromdichte nur noch linear von den einzelnen Konzentrationsgradienten bzw. Druckgradienten abhängen lassen und definieren die Proportionalitätsfaktoren als die entsprechenden Diffusions- bzw. Sedimentationskoeffizienten. Es ist offensichtlich, daß diese Koeffizienten in den verschiedenen Bezugssystemen verschiedene Werte haben werden. Wir schreiben das verallgemeinerte Ficksche Gesetz in jedem beliebigen Bezugssystem mit der Bezugsgeschwindigkeit $\boldsymbol{\omega}$

$$\omega \mathbf{J}_i = - \sum_{k=2}^S \omega D_{ik} \operatorname{grad} c_k. \quad (91)$$

ωD_{ik} ist der Diffusionskoeffizient des Stoffes i in der betrachteten Schmelze, bezogen auf $\boldsymbol{\omega}$. ωD_{ik} hängt noch von T , P und c_i ab. Man erhält nach dem oben Gesagten die Diffusionskoeffizienten der Neutralkombinationen. Das rechtfertigt nachträglich die mit den Gln. (18) bis (21), (37), (46) und (55) gegebenen Beziehungen, durch die die Diffusionskoeffizienten der neutralen Komponenten der binären Salzschrmelze definiert werden. Bei unserem oben angegebenen Beispiel der binären Salzschrmelze $\text{AgNO}_3 + \text{KNO}_3$ erhält man also den Diffusionskoeffizienten von KNO_3 in AgNO_3 , nicht den eines ionischen Bestandteils der Schmelze. Für das Beispiel $\text{AgNO}_3 + \text{KCl}$ erhält man die Diffusionskoeffizienten von AgNO_3 , KCl und KNO_3 bzw. von AgNO_3 , KCl und AgCl in der untersuchten Schmelze, nicht die Diffusionskoeffizienten von Ag^+ , NO_3^- , K^+ oder Cl^- .

Die Gleichung für die Sedimentation lautet allgemein

$$\omega \mathbf{J}_i = c_i \omega s_i \mathbf{g}. \quad (92)$$

ωs_i ist der Sedimentationskoeffizient des Stoffes i , bezogen auf $\boldsymbol{\omega}$, und hängt von T und c_i ab. Die lineare Überlagerung liefert

$$\omega \mathbf{J}_i = c_i \omega s_i \mathbf{g} - \sum_{k=2}^S \omega D_{ik} \operatorname{grad} c_k. \quad (93)$$

Der wesentliche Unterschied zu den oben gewonnenen Gleichungen für die Salzschmelzen mit zwei unabhängig wandernden ionischen Bestandteilen besteht darin, daß die Sedimentations- und Diffusionskoeffizienten nicht mehr vom Bezugssystem unabhängig sind. Es läßt sich nicht mehr eine so spezielle Relation zwischen D und s finden wie oben.

Der stationäre Zustand liefert

$$c_i \omega s_i \mathbf{g} = \sum_{k=2}^S \omega D_{ik} \operatorname{grad} c_k. \quad (94)$$

An dieser Stelle können wir begründen, warum wir die S unabhängig wandernden Stoffe so gewählt haben, daß sie *neutralen* Molekülsorten entsprechen. Wir wollen Gl. (94) mit dem Sedimentationsgleichgewicht (60) verknüpfen, das ausdrücklich für neutrale Bestandteile abgeleitet wurde, also muß auch Gl. (94) für die neutralen Bestandteile gültig sein. Nach HAASE und SCHÖNERT² erhalten wir aus Gl. (60) und (94) den allgemeinen Zusammenhang zwischen dem Diffusions- und Sedimentationskoeffizienten

$$\omega s_i = \frac{1}{c_i} \Gamma \sum_{k=2}^S \Gamma_k \omega D_{ik} \quad (95)$$

mit

$$\Gamma = \begin{vmatrix} \mu_{22} & \mu_{23} & \dots & \mu_{2S} \\ \mu_{32} & \mu_{33} & \dots & \mu_{3S} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \mu_{S2} & \mu_{S3} & \dots & \mu_{SS} \end{vmatrix}, \quad (96)$$

$$\Gamma_k = \begin{vmatrix} \mu_{22} & \dots & \mu_{2k-1} & \varphi_2 & \mu_{2k+1} & \dots & \mu_{2S} \\ \mu_{32} & \dots & \mu_{3k-1} & \varphi_3 & \mu_{3k+1} & \dots & \mu_{3S} \\ \vdots & & \vdots & & \vdots & & \vdots \\ \mu_{S2} & \dots & \mu_{Sk-1} & \varphi_S & \mu_{Sk+1} & \dots & \mu_{SS} \end{vmatrix}, \quad (97)$$

$$\mu_{ik} \equiv \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial c_k} \right)_{T, P, c_i} \quad (98)$$

und

$$\varphi_i \equiv M_i - \varrho V_i. \quad (99)$$

Man sieht, daß sich diese für Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten abgeleiteten Gleichungen auf Salzschmelzen übertragen lassen, wenn man die unabhängig wandernden Stoffe richtig wählt. Mit der Beziehung $x_i = c_i \bar{V}$ erhält man die für Salzschmelzen geeignete Relation

$$\omega s_i = \frac{\bar{V}}{x_i \Gamma} \sum_{k=2}^S \Gamma_k \omega D_{ik}. \quad (100)$$

4. Schlußbemerkungen

In der Literatur existieren sehr viele Untersuchungen zur Selbstdiffusion bzw. Tracerdiffusion in Salzschmelzen. Die hier behandelte Diffusion (interdiffusion) wurde bisher nur sehr wenig untersucht. In den zitierten Arbeiten^{11, 12, 15-17} wurde außerdem ausschließlich in verdünnten Schmelzen gemessen, in denen der Diffusionskoeffizient nicht mehr von der Konzentration abhängt. Mit diesen Diffusionskoeffizienten lassen sich über das Svedbergsche Grenzgesetz [Gln. (80), (81) bzw. (85)] die Sedimentationskoeffizienten für den Grenzbereich ermitteln. Messungen der Diffusions- bzw. Sedimentationskoeffizienten einer binären Salzschmelze über den ganzen Konzentrationsbereich liegen offenbar noch nicht vor. Die gewonnenen Formeln lassen sich daher noch nicht mit experimentellen Daten überprüfen.

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für Anregungen und fördernde Diskussionen.

¹⁶ C. A. SJÖBLOM, Z. Naturforsch. **20a**, 1572 [1965].

¹⁷ C. E. THALMAYER, S. BRUCKENSTEIN u. D. M. GRUEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 347 [1964].