

Experimentelle Bestimmung von Interdiffusionskoeffizienten in Nitratschmelzen

JOACHIM RICHTER

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. 28 a, 492—496 [1973]; eingegangen am 13. Dezember 1972)

Herrn Prof. Dr. R. HAASE zur Vollendung des 55. Lebensjahres gewidmet

Experimental Determination of Interdiffusion Coefficients in Nitrate Melts

The interdiffusion coefficients of the systems $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ at 290°C in the concentration range $0.25 \leq x_2 \leq 1.0$ (x_2 mole fraction of the silver nitrate) and $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ at 260°C in the total concentration range are determined by the diaphragm cell method. The dependence on time of the composition of the melt in the two compartments of the cell is followed up by emf-measurements. To that end we propose a new plotting method.

Die Selbstdiffusion in Salzschmelzen ist sowohl theoretisch als auch experimentell weitgehend erforscht. Im Gegensatz dazu steht die Untersuchung der Interdiffusion in Salzschmelzen noch ganz am Anfang. Zur Zeit werden vier Methoden diskutiert: **1.** SÖBLOM^{1, 2, 3} benutzt eine gravimetrische Methode, **2.** GUSTAFSSON et al.^{4, 5} eine optische Methode; **3.** LAITY und MILLER⁶ entwickelten die Methode der Diaphragmazelle und **4.** THALMAYER et al.⁷ eine chronopotentiometrische Technik. SÖBLOM teilte in seiner Arbeit³ die Interdiffusionskoeffizienten der Systeme $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ und $\text{NaNO}_3 + \text{RbNO}_3$ für den gesamten Konzentrationsbereich mit.

Wir haben die Methode **3.** weiterentwickelt und geben ein neues Auswerteverfahren an, mit dem es uns gelingt, die Interdiffusionskoeffizienten von $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290°C im Konzentrationsbereich $0.25 \leq x_2 \leq 1.0$ (x_2 Molenbruch des Silber-nitrats) und von $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260°C im gesamten Konzentrationsbereich mit der Genauigkeit in der Größenordnung der EMK-Messungen zu bestimmen.

Experimentelles

Die Diffusionszelle ist die in Abb. 1 dargestellte Diaphragmazelle. Sie besteht aus zwei koachsialen Zylindern aus Quarzglas. Die Durchmesser betragen 50 bzw. 25 mm; die äußere Halbzelle hat eine Länge von 400 mm und ist unten flach abgeschmolzen; die innere Halbzelle ist 500 mm lang. An ihrem unteren Ende ist horizontal eine Quarzfritte der Porosität Q 4 (mittlerer Poredurchmesser 5 bis $15 \cdot 10^{-4}$ cm) eingesetzt. Auf dem oberen Ende der äußeren Halbzelle sitzt ein

Sonderdruckanforderungen an Privatdozent Dr. J. RICHTER, Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der RWTH Aachen, D-5100 Aachen, Templergraben 59, TH Postfach.

Asbeststopfen, der durch eine zentrisch eingefräste Nute eingepaßt ist. Die innere Zelle kann durch ein entsprechendes Loch im Stopfen eingeführt werden und durch

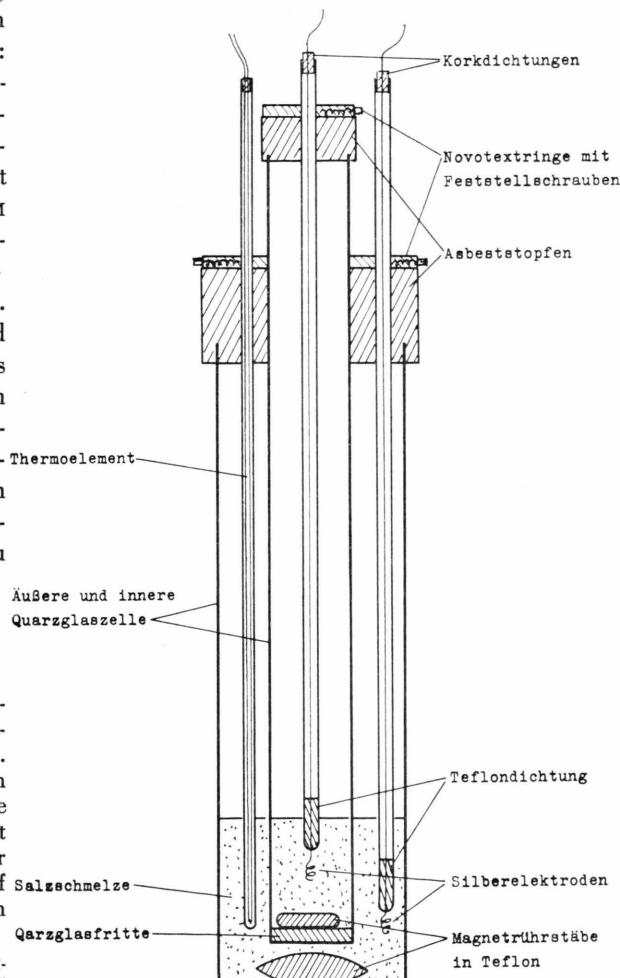


Abb. 1. Diaphragmazelle in Meßstellung.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

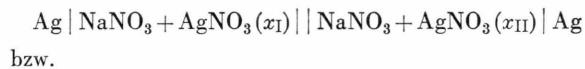
einen auf dem Stopfen liegenden Feststellring aus Novotext in jeder beliebigen Höhe arretiert werden. Seitlich an der inneren Halbzelle vorbei können durch den Asbeststopfen noch eine Silberelektrode und ein Thermoelement in die äußere Halbzelle eingeführt und ebenfalls durch den Novotextring in jeder Höhe festgehalten werden. Durch eine entsprechende Anordnung wird vom oberen Ende der inneren Halbzelle her eine zweite Silberelektrode eingeführt.

Auf dem Boden der äußeren Halbzelle liegt ein kleiner zylindrischer Magnetrührstab in Teflon.

Die Teflonrührer haben sich bei der Temperatur von 260 °C bzw. 290 °C gut bewährt. Vorversuche zeigen, daß die Rührer sich bis 320 °C einwandfrei bewegen; bei höheren Temperaturen wird das Teflon weich, die Rührer bleiben liegen. Dies wird durch Strukturuntersuchungen an Teflon von SCHWENKER und ZUCCAROLO⁸ bestätigt.

Die Meßzelle hängt in einem Salzbad (eutektische Mischung von $\text{KNO}_3 + \text{NaNO}_3$, eutektische Temperatur 220 °C⁹), das in einem Rohrofen mit entsprechender Regeleinheit beheizt wird¹⁰. Unter dem Ofen ist ein Rührmotor angebracht, der einen hufeisförmigen Magneten im Ofen direkt unter dem Salzbad dreht. Die Umlauffrequenz beträgt 80 min⁻¹. Diese Rührgeschwindigkeit ist von MILLER¹¹ als optimal festgestellt worden. Miller hat auch gezeigt, daß die Diffusion von dieser Rührgeschwindigkeit und von der Porenweite der Fritte nicht abhängt.

Die Diaphragmazelle stellt, wenn die beiden Zellhälften mit zwei Salzschmelzen verschiedener Konzentration gefüllt sind, eine Konzentrationskette mit Überführung dar, die durch folgendes Phasenschema charakterisiert ist:



x_I ist der Molenbruch des Silbernitrat, der als Standardzusammensetzung gewählt wird, x_{II} der dazu gehörende variable Molenbruch¹². Die Änderung der EMK (Φ) einer solchen Kette mit der Zeit ist ein direktes Maß für die zeitliche Änderung der Zusammensetzung der Elektrodenflüssigkeiten.

Nach dem blasenfreien Einfüllen der vorbereiteten Salzschmelzen in die Zelle läuft über etwa 12 Stunden eine Vordiffusion ab, während der sich das hydrostatische Gleichgewicht einstellt und der Konzentrationsgradient geometrisch auf die Quarzfritte begrenzt wird, d. h. die Zusammensetzung der Schmelze hängt in den beiden Halbzellen nicht vom Ort ab.

Danach wird zu einem beliebigen Zeitpunkt $t=0$ die EMK gemessen und die Änderung der EMK in Abhängigkeit von der Zeit in Abständen von drei bis vier Stunden je nach Konzentrationen über zwei bis drei Tage verfolgt. Die Endkonzentrationen in beiden Zellhälften werden gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt. Der vorgegebene Konzentrationsunterschied zu Beginn jedes Versuchs beträgt je nach Konzentration zwischen $x=0,05$ und $x=0,1$, so daß die EMK in der

Größenordnung von 3 mV gemessen werden kann. Die Asymmetriepotentiale bewegen sich dann in der Größenordnung von maximal 1%.

Lösung und Auswertung der Diffusionsgleichung

Diffusionsexperimenten liegt immer das Ficksche Bezugssystem zugrunde; die Messungen werden also ausgewertet nach der Diffusionsgleichung im Fickschen Bezugssystem:

$$w\mathbf{J}_{1,2} = -D \operatorname{grad} c_{1,2}. \quad (1)$$

$w\mathbf{J}_n$ ist dabei die Diffusionsstromdichte der Komponente n (w indiziert das Ficksche Bezugssystem), D der Interdiffusionskoeffizient und c_n die Molarität der Komponente n .

Die Lösung der Diffusionsgleichung für die oben beschriebene Diaphragmazelle wird von GORDON¹³ folgendermaßen angegeben: c' und c'' sind die Molaritäten des Silbernitrat in der äußeren und inneren Halbzelle, A der effektive Querschnitt und l die effektive Länge der parallel gedachten Poren der Quarzfritte. Innerhalb der Quarzfritte soll sich das lineare Konzentrationsgefälle $(c' - c'')/l$ eingestellt haben; außerhalb der Fritte sind die Konzentrationen c' bzw. c'' in den Halbzellen örtlich konstant.

Für die Diffusionsstromdichte $w\mathbf{J}_2$ der Komponente 2 gilt bei der Diaphragmazelle bei Vernachlässigung der Konvektion:

$$|w\mathbf{J}_2| = \frac{1}{A} \frac{dn_2'}{dt} = - \frac{1}{A} \frac{dn_2''}{dt}. \quad (2)$$

Hierin ist n_2' bzw. n_2'' die Stoffmenge der Komponente 2 (des Silbernitrat) in der äußeren bzw. inneren Halbzelle mit dem Volumen V' bzw. V'' . Dabei sind n_2' und n_2'' (wie auch c' und c'') nur Funktionen der Zeit t , während V' und V'' konstant sind. Wir erhalten also mit den Beziehungen

$$c' = n_2'/V', \quad c'' = n_2''/V'' \quad (3)$$

folgende Spezialform von Gl. (1):

$$\frac{V'}{A} \frac{dc'}{dt} = - \frac{V''}{A} \frac{dc''}{dt} = -D \frac{c' - c''}{l}. \quad (4)$$

Mit der Abkürzung $\Delta c \equiv c' - c''$ finden wir aus Gl. (4):

$$\frac{d\Delta c}{\Delta c} + D \frac{A}{l} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) dt = 0. \quad (5)$$

Wenn der Interdiffusionskoeffizient D , was bei derartigen Messungen immer vorausgesetzt werden

muß und kann, innerhalb des Konzentrationsbereichs, über den sich der vorgegebene Konzentrationsunterschied Δc_0 erstreckt, näherungsweise von der Zusammensetzung unabhängig ist, so kann man Gl. (5) von c_0 bis c_t bzw. von 0 bis t integrieren:

$$\ln(\Delta c_0/\Delta c_t) = \frac{1}{K} \left(\frac{1}{V'} + \frac{1}{V''} \right) D t. \quad (6)$$

$K = l/A$ ist die Zellkonstante, die separat bestimmt wird, Δc_0 die Molaritätsdifferenz des Silbernitrats zwischen den beiden Halbzellen zur Zeit $t=0$ ($\Delta c_0 = c_0' - c_0''$), Δc_t die Molaritätsdifferenz zur Zeit t ($\Delta c_t = c_t' - c_t''$).

Gleichung (6) beinhaltet folgende Voraussetzungen:

1. Der Interdiffusionskoeffizient D ist konzentrationsunabhängig in dem Konzentrationsbereich, in dem die Diffusion stattfindet.
2. Die Zellkonstante K muß während der Dauer der Diffusion konstant bleiben.
3. In der Quarzfritte fällt die Konzentration linear ab.
4. Die Diffusion in der Quarzfritte ist eindimensional.

Nach einer zwölfstündigen Vordiffusion sind diese Voraussetzungen bei unserer Anordnung erfüllt.

Gleichung (1) und somit Lösung (6) sind nur gültig für Salzschmelzen, die aus drei ionischen Bestandteilen bzw. aus zwei Komponenten im Sinne der Gibbsschen Phasenregel bestehen, die ein gemeinsames Ion haben¹⁴. Diese Bedingung ist für unsere Systeme erfüllt.

Die Versuche werden nach Gl. (6) ausgewertet. Zur Bestimmung der Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit schlagen wir ein anderes Verfahren vor, als LAITY und MILLER^{6, 11} angewendet haben. Es setzt weder voraus, daß die untersuchte Schmelze eine „reguläre“ Mischung ist, noch sind Annahmen über die Überführungszahlen nötig. Wir verwenden nur die von AMKREUTZ¹² gemessene Kurve $\Phi(x)$ bzw. $\Phi(c)$, also die EMK in Abhängigkeit von der Konzentration, nicht die daraus resultierenden Überführungszahlen.

Mit den am Ende der Meßreihe bestimmten Konzentrationen der Schmelze in der inneren und äußeren Halbzelle und der dazugehörenden EMK-Differenz $\Delta\Phi$ können wir zuerst unsere Messungen auf Asymmetriepotentiale und andere Abweichungen überprüfen. Wir setzen voraus, daß sich die Konzentration der äußeren Zelle linear mit der Zeit än-

dert. Die Messungen zeigen, daß dies keine Einschränkung ist, da sich die Konzentration in der äußeren Zelle wegen des großen Volumens gegenüber der inneren Zelle nur sehr wenig ändert. Die Abweichung des vorausgesetzten linearen Verlaufs von der zu erwartenden e -Funktion ist vernachlässigbar gegen die Rechen- und Meßgenauigkeit. Mit dieser Annahme und der zur Zeit t gemessenen EMK-Differenz können wir an der $\Phi(c)$ -Kurve die dazugehörige Konzentration in der inneren Zelle zur Zeit t sofort ablesen. Wegen des günstigeren Maßstabs und der damit verbundenen besseren Ablesegenauigkeit benutzten wir bei der Auswertung die Kurve $\Phi(c)$, nicht $\Phi(x)$. Zur Umrechnung von x auf c verwenden wir für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ die Dichten von BYRNE et al.¹⁵ und für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ die Dichten von BRILLANT¹⁶.

Mit den so gewonnenen Konzentrationen bestimmen wir nach Gl. (6) für jeden Versuch D in Abhängigkeit von t . Nachdem D einen konstanten Wert erreicht hat, wird über alle folgenden D gemittelt. Dies ist der gesuchte Interdiffusionskoeffizient.

Meßergebnisse und Diskussion

a) System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290°C

Das Phasendiagramm¹⁷ des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ erlaubt, die Diffusionskoeffizienten des Systems fast über den ganzen Konzentrationsbereich bei nicht zu hoher Temperatur zu messen. Wir haben unter Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse¹⁸, die mit dem von uns früher^{12, 19} beobachteten Verhalten der Nitratschmelzen übereinstimmen, das System bei 290°C untersucht. Das bedeutet, daß der ausmeßbare Konzentrationsbereich zum reinen Natriumnitrat hin (Schmelzpunkt 310°C) beschränkt ist. Daher können wir unsere Messungen nur bis $x_2 = 0,25$ ausdehnen. Oberhalb von 290°C muß aber mit beginnender thermischer Zersetzung gerechnet werden, die die Diffusionsmessungen erheblich verfälschen kann.

Die gemessenen Diffusionskoeffizienten sind in Tab. 1 wiedergegeben. \bar{x}_2 ist das arithmetische Mittel der Molenbrüche des Silbernitrats in der inneren und äußeren Halbzelle am Ende des Diffusionsversuchs. D ist der dazugehörige Diffusionskoeffizient. In der dritten und vierten Spalte von Tab. 1 sind die interpolierten Werte aufgeführt.

Tab. 1. Interdiffusionskoeffizienten \bar{D} und D des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290°C in Abhängigkeit vom Molenbruch \bar{x}_2 bzw. x_2 des Silbernitrats.

\bar{x}_2	$\bar{D} \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	x_2	$D \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
0,272	1,91	0,25	1,94
0,320	1,86	0,30	1,87
0,356	1,83	0,35	1,80
0,426	1,72	0,40	1,75
0,471	1,67	0,45	1,70
0,548	1,67	0,50	1,65
0,577	1,63	0,55	1,62
0,647	1,62	0,60	1,60
0,741	1,89	0,65	1,63
0,841	2,32	0,70	1,77
0,938	2,82	0,75	1,94
		0,80	2,14
		0,85	2,37
		0,90	2,62
		0,95	2,88

In Abb. 2 sind die von uns gemessenen Diffusionskoeffizienten (\circ) mit Literaturdaten verglichen. Die Meßpunkte liegen gut auf einer stetigen Kurve, die bei etwa $x_2 = 0,6$ ein Minimum aufweist ($D = 1,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$) und zur Seite des reinen Silbernitrats hin stark ansteigt. Zur Seite des reinen

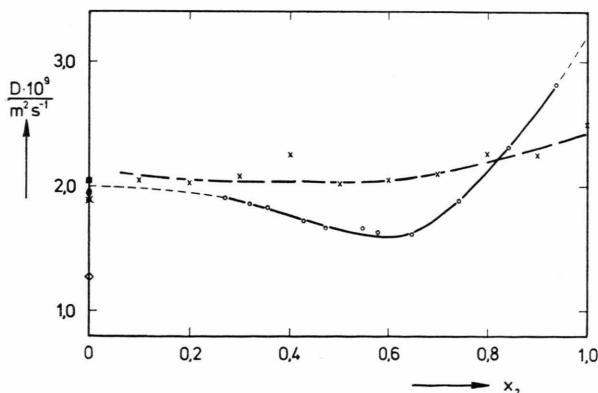


Abb. 2. Interdiffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$. (\circ) eigene Werte für 290°C . (\times) Werte von SJÖBLOM, ANDREASSON u. BEHN³.

Natriumnitrats hin verlaufen die Diffusionskoeffizienten flacher. Die Kurve schließt sich größtenteils gut an die Grenzwerte der verschiedenen Autoren an: \square von GUSTAFSSON⁴ bei 320°C gemessen mit der optischen Methode, \triangle von MILLER^{6,11} bei 310°C mit der Diaphragmazelle, ∇ von THALMAYER et al.⁷ mit der chronopotentiometrischen Methode und \otimes von GUSTAFSSON⁴ bei 310°C wie-

der mit der optischen Methode. Ganz aus dem Rahmen fällt \diamond von SJÖBLOM¹, bei 320°C mit der gravimetrischen Methode bestimmt, die in jüngster Zeit weiter entwickelt worden ist. Aber auch die Werte bei 320°C (\times) dieser verbesserten gravimetrischen Methode³ stimmen mit unseren Ergebnissen nur größtenteils gut überein. Die Werte streuen stärker und hängen nicht so sehr von der Konzentration ab. Daß sie höher liegen, ist wegen der 30°C höheren Versuchstemperatur zu erwarten. Vermutlich ist aber auch die höhere Temperatur wegen der dann auftretenden thermischen Zersetzung für die Streuung der Werte verantwortlich.

b) System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260°C

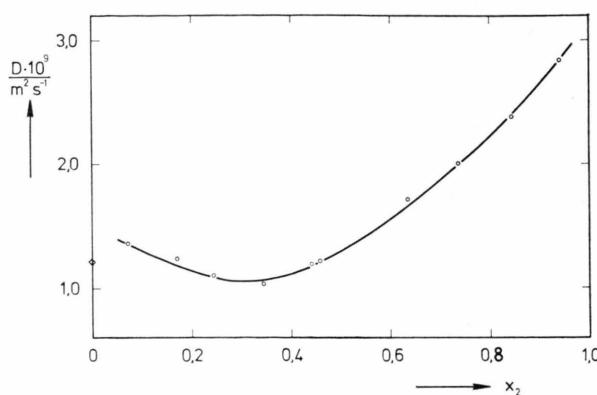
Das Phasendiagramm des Systems $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ wurde von SINISTRI und FRANZOSINI²⁰ vermessen. Danach sind für dieses System Messungen im gesamten Konzentrationsbereich bis zu einer unteren Temperatur von 240°C möglich. Mit Rücksicht auf die Zersetzungstemperatur haben wir dieses System bei einer Versuchstemperatur von 260°C im gesamten Konzentrationsbereich untersucht.

Tab. 2. Interdiffusionskoeffizienten \bar{D} und D des Systems $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260°C in Abhängigkeit vom Molenbruch \bar{x}_2 bzw. x_2 des Silbernitrats.

\bar{x}_2	$\bar{D} \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	x_2	$D \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
0,073	1,36	0,1	1,30
0,172	1,24	0,2	1,14
0,246	1,10	0,3	1,05
0,343	1,02	0,4	1,11
0,442	1,19	0,5	1,29
0,457	1,22	0,6	1,55
0,636	1,71	0,7	1,87
0,736	2,00	0,8	2,23
0,843	2,38	0,9	2,63
0,942	2,84		

Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt. \bar{x}_2 ist wieder das arithmetische Mittel der Molenbrüche des Silbernitrats in der inneren und äußeren Halbzelle am Ende des Versuchs und D der dazugehörige Interdiffusionskoeffizient. Die dritte und vierte Spalte der Tab. 4 enthält die interpolierten Werte. Vergleichswerte aus der Literatur liegen für dieses System nicht vor außer einem Grenzwert von SJÖBLOM und BEHN² für $x_2 \rightarrow 0$.

In Abb. 3 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt. Die Kurve hat einen ähnlichen Verlauf wie die des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$. Das Minimum liegt



bei etwa $x_2 = 0,3$ ($D = 1,05 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Zur Seite des reinen Silbernitrats hin steigen die Diffusionskoeffizienten stark an; zur Seite des reinen Lithiumnitrats hin verlaufen sie flacher. Der nach der gravimetrischen Methode² bestimmte Grenzwert (\diamond) liegt — wie nach dem oben Gesagten zu erwarten — etwas unter dem hier bestimmten Kurvenverlauf.

Abb. 3. Interdiffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260°C .

- ¹ C.-A. SJÖBLOM, Z. Naturforsch. **20a**, 1572 [1965].
- ² C.-A. SJÖBLOM u. A. BEHN, Z. Naturforsch. **23a**, 1774 [1968].
- ³ C.-A. SJÖBLOM, D. ANDREASSON u. A. BEHN, Z. Naturforsch. **25a**, 700 [1970].
- ⁴ S. E. GUSTAFSSON, L. E. WALLIN u. T. E. G. ARVIDSSON, Z. Naturforsch. **23a**, 1261 [1968].
- ⁵ S. E. GUSTAFSSON, T. E. G. ARVIDSSON u. S. A. AFSENius, J. Chem. Phys. **53**, 2621 [1970].
- ⁶ R. W. LAITY u. M. P. MILLER, J. Phys. Chem. **68**, 2145 [1964].
- ⁷ C. E. THALMAYER, S. BRUCKENSTEIN u. D. M. GRUEN, J. Inorg. Nucl. Chem. **26**, 347 [1964].
- ⁸ R. F. SCHWENKER u. R. K. ZUCCARELLO, J. Polymer Sci., Part C, **6**, 1 [1964].
- ⁹ G. J. JANZ, Molten Salt Handbook, Academic Press, New York 1967.
- ¹⁰ Nähere Einzelheiten siehe J. RICHTER, Habilitationsschrift, Aachen 1972.
- ¹¹ M. P. MILLER, Dissertation, Princeton 1962.
- ¹² J. RICHTER u. E. AMKREUTZ, Z. Naturforsch. **27a**, 280 [1972].
- ¹³ A. R. GORDON, Ann. N. Y. Acad. Sci. **46**, 285 [1945].
- ¹⁴ J. RICHTER, Z. Naturforsch. **25a**, 373 [1970].
- ¹⁵ J. BYRNE, H. FLEMING u. F. E. W. WETMORE, Can. J. Chem. **30**, 922 [1952].
- ¹⁶ S. BRILLANT, Commissariat à l'Énergie Atomique, Service Central de Documentation du CEA, Rapport CEA-R-3545, 1968.
- ¹⁷ D. J. HISSINK, Z. Phys. Chem. **32**, 537 [1900].
- ¹⁸ R. N. KUST u. J. D. BURKE, Inorg. Nuclear Chem. Letter, Suppl. to J. Inorg. Nuclear Chem. **6**, 333 [1970].
- ¹⁹ J. RICHTER u. S. SEHM, Z. Naturforsch. **27a**, 141 [1972].
- ²⁰ C. SINISTRI u. P. FRANZOSINI, Ric. Sci. **33(II-A)**, 419 [1963].