

Ionen- und Molekülbeweglichkeiten in einfachen binären Salzschmelzen

Joachim Richter

Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. 31 a, 1436—1438 [1976]; eingegangen am 1. August 1976)

Ionic and Molecular Mobilities in Simple Binary Molten Salt Mixtures

For additive binary molten salt mixtures the ionic mobilities, the interdiffusion mobility and the self diffusion mobilities are defined. Values of these mobilities are given for the system $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ at 290 °C in dependence of the composition.

Eine mögliche Art der phänomenologischen Beschreibung von Bewegungsvorgängen in Salzschmelzen ist die Diskussion der verschiedenen Beweglichkeiten. Neben den üblichen Ionenbeweglichkeiten wollen wir hier die Interdiffusionsbeweglichkeit und die Selbstdiffusionsbeweglichkeiten in „einfachen binären Salzschmelzen“ untersuchen, das sind Mischungen, die aus zwei Komponenten mit drei ionischen Bestandteilen bestehen. Die Zusammensetzung und der Zustand der Mischung werden durch den Molenbruch x_i der Komponente i , den Druck P und die Temperatur T beschrieben.

Im System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$, das wir bei 290 °C unter Atmosphärendruck untersuchten, sind die drei Beweglichkeiten folgendermaßen definiert:

1. Die Ionenbeweglichkeit u_j des ionischen Bestandteils j ist für Na gegeben durch

$$u_{\text{Na}} \equiv \left| \frac{\mathbf{v}_{\text{Na}} - \mathbf{v}_{\text{NO}_3}}{\mathbf{E}} \right| = \frac{t_{\text{Na}} \propto \bar{V}}{x_{\text{NaNO}_3} F}. \quad (1)$$

Dabei ist \mathbf{v}_{Na} die mittlere Geschwindigkeit der Natriumionen, \mathbf{v}_{NO_3} die der gemeinsamen Anionen (Hittorf'sches Bezugssystem¹⁾) und \mathbf{E} das von außen angelegte elektrische Feld. Diese Ionenbeweglichkeit lässt sich aus der Überführungszahl t_{Na} , der spezifischen Leitfähigkeit \propto , dem molaren Volumen \bar{V} , dem Molenbruch und der Faraday-Konstanten F berechnen. Ein analoger Ausdruck gilt für die Ionenbeweglichkeit der Silberionen, u_{Ag} , wohingegen u_{NO_3} wegen des gewählten Bezugssystems verschwindet.

2. Die Interdiffusionsbeweglichkeit b_{AgNO_3} der Komponente Silbernitrat ist gegeben durch

$$b_{\text{AgNO}_3} \equiv \left| \frac{\mathbf{v}_{\text{AgNO}_3} - \mathbf{v}_{\text{NO}_3}}{\text{grad } \mu_{\text{AgNO}_3}} \right|, \quad (2)$$

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Richter, Institut für Physikalische Chemie der RWTH Aachen, Templergraben 59, D-5100 Aachen.

wobei $\mathbf{v}_{\text{AgNO}_3}$ mit \mathbf{v}_{Ag} identisch und μ_{AgNO_3} das chemische Potential des Silbernitrats ist. Für einfache binäre Salzschmelzen vom hier diskutierten Typ sind die auf die mittlere Geschwindigkeit der gemeinsamen Anionen bezogenen Interdiffusionsbeweglichkeiten für die beiden Komponenten der Mischung identisch² ($b_{\text{AgNO}_3} = b_{\text{NaNO}_3} = b$). Diese Beweglichkeit erhält man durch Messung des Interdiffusionskoeffizienten D und des thermodynamischen Anteils $R T \Gamma$, denn es ist

$$D = R T \Gamma b. \quad (3)$$

R ist die Gaskonstante und Γ der thermodynamische Faktor:

$$\Gamma = 1 + \partial \ln f / \partial \ln x. \quad (4)$$

f und x sind auf die gleiche Komponente zu beziehen.

3. Zwischen der Selbstdiffusionsbeweglichkeit b_j und dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_j eines ionischen Bestandteils j ($j = \text{Na}, \text{Ag}, \text{NO}_3$) besteht die Beziehung

$$D_j = R T b_j. \quad (5)$$

Im Prinzip kann man b_j bzw. D_j mit der Kernspinmethode in der homogenen Schmelze messen. Bisher geschah die Messung aber stets anhand des Konzentrationsausgleichs zwischen Isotopen des betreffenden ionischen Bestandteils. Dabei wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Selbstdiffusion mit der Konzentration eines Isotops des untersuchten ionischen Bestandteils in guter Näherung gemessen werden kann, wenn sich die Massen und damit die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Isotope nur geringfügig unterscheiden. Es gilt dann

$$\text{grad } \mu_{j*} = R T \text{ grad } \ln c_{j*}, \quad (6)$$

wo μ_{j*} bzw. c_{j*} das chemische Potential bzw. die Konzentration des betreffenden Isotops ist, und die Selbstdiffusionsbeweglichkeiten der drei ionischen Bestandteile sind gegeben durch

$$b_j = |\mathbf{v}_{j*} / R T \text{ grad } \ln c_{j*}|. \quad (7)$$

\mathbf{v}_{j*} ist die mittlere Geschwindigkeit des Isotops relativ zur Apparatur.

Wenn der Massenunterschied der Isotope nicht vernachlässigbar ist, dann hat jedes Isotop eine andere, von der Konzentration der Isotope abhängige Selbstdiffusionsbeweglichkeit, die sich im Prinzip mit der Kernspin-Methode messen lässt. Nur im Grenzfall verschwindender Konzentration des betreffenden Isotops lässt sie sich auch mit der Methode des Konzentrationsausgleichs messen.

In Tab. 1 sind die Daten zusammengestellt, die zur Berechnung der sechs hier betrachteten Beweglichkeiten notwendig sind. Die molaren Volumina

Tab. 1. Daten zur Berechnung der Beweglichkeiten im System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290 °C. Der Konzentrationsbereich der geschmolzenen Phase ist entsprechend dem Phasendiagramm¹⁰ eingeschränkt.

x_{AgNO_3}	$\bar{V} \cdot 10^3$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$z \cdot 10^{-2}$ $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	Γ	$D \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	t_{Ag}	$D_{\text{Na}} \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{Ag}} \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$D_{\text{NO}_3} \cdot 10^9$ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
1,0	43,740	1,0032	1,0000	3,18	1,00	3,18	—	0,57
0,9	43,804	0,9900	0,6736	2,62	0,90	3,90	3,90	0,63
0,8	43,876	0,9768	0,5483	2,14	0,76	4,34	2,79	0,65
0,7	43,930	0,9615	0,5423	1,77	0,62	4,24	2,12	0,66
0,6	43,990	0,9482	0,5927	1,60	0,49	4,25	1,74	0,65
0,5	44,036	0,9345	0,6561	1,65	0,46	3,00	2,17	0,65
0,4	44,106	0,9219	0,7084	1,75	0,45	1,97	2,96	0,65
0,3	44,186	0,9115	0,7449	1,87	0,37	2,15	5,02	0,61

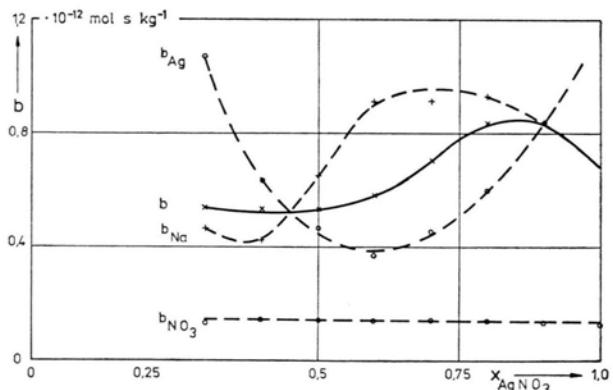
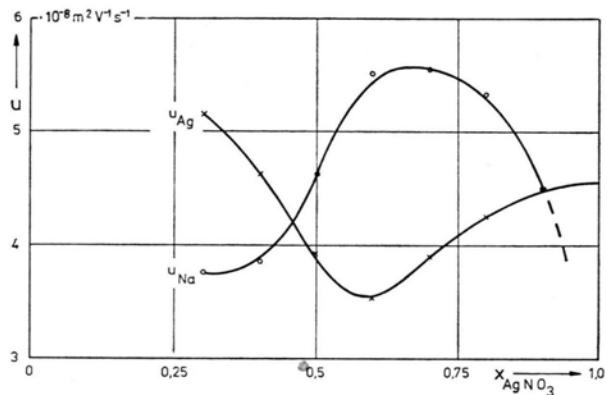


Abb. 1. Ionenbeweglichkeiten, Interdiffusionsbeweglichkeiten und Selbstdiffusionsbeweglichkeiten des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290 °C in Abhängigkeit vom Molenbruch des Silbernitrats.

wurden aus den Dichten berechnet, die Byrne, Fleming und Wetmore³ bestimmten. Die spezifischen Leitfähigkeiten wurden von den gleichen Auto-

ren³ und von de Nooijer⁴ untersucht. In unserem Laboratorium wurden die Aktivitätskoeffizienten⁵ gemessen, aus denen der thermodynamische Faktor berechnet wurde, ebenso die Interdiffusionskoeffizienten⁶ und die Überführungszahlen⁷. Die Selbstdiffusionsbeweglichkeiten wurden aus den Ionenbeweglichkeiten und der Interdiffusionsbeweglichkeit mit Hilfe der Reibungskoeffizienten r_{ij} , wie sie von Klemm⁸ formuliert wurden, berechnet. Dabei wurden die Ansätze

$$\begin{aligned} r_{11} + r_{22} &= 2 r_{12}, \\ r_{11} + r_{33} &= 2 r_{13}, \\ r_{22} + r_{33} &= 2 r_{23} \quad (1 = \text{Na}, 2 = \text{Ag}, 3 = \text{NO}_3) \end{aligned} \quad (8)$$

verwendet⁹, die für die Kationen die Gültigkeit der Darkenschen Relation zur Folge haben.

In Abb. 1 sind die nach den Gln. (1), (3) und (5) berechneten Beweglichkeiten dargestellt. Man erkennt zwei Zusammensetzungen der Schmelze ($x_{\text{AgNO}_3} = 0,46$ und $x_{\text{AgNO}_3} = 0,90$), bei denen sich die kationischen Ionenbeweglichkeiten schneiden. Daß sich auch die drei kationischen Diffusionsbeweglichkeiten bei diesen Zusammensetzungen schneiden, ist eine Folge der obigen Ansätze (8) für die Selbstdiffusionskoeffizienten. An den Schnittpunkten sind die Überführungszahlen gleich dem Molenbruch ($t_{\text{Ag}} = x_{\text{AgNO}_3}$). Die zunächst beweglicheren Silberionen sind zwischen $x_{\text{AgNO}_3} = 0,46$ und $x_{\text{AgNO}_3} = 0,90$ weniger beweglich als die Natriumionen. Da der Konzentrationsverlauf der Kationenbeweglichkeiten nicht symmetrisch zur Verbindungslinie der beiden hier diskutierten Schnittpunkte ist, muß man daraus folgern, daß nicht die vollständig dissozierten Ionen ihre Plätze wechseln, sondern Assoziate bzw. Komplexe, die in Abhängigkeit von der Konzentration ihre Struktur ändern.

Die Selbstdiffusionsbeweglichkeit der Nitrationen ist konzentrationsunabhängig. Dies ist leicht zu verstehen, da sich die partiellen molaren Volumina der

Komponenten nicht ändern und näherungsweise gleich sind (lineare Änderung mit der Konzentration um 1%). Das bedeutet, daß die Nitrationenkonzentration (wahrer Molenbruch des anionischen

Bestandteils) örtlich und zeitlich praktisch konstant ist, so daß sowohl bei der Ionenleitung als auch bei der Selbstdiffusion im Bruttoeffekt nur die Kationen ihre Plätze ändern.

¹ R. Haase, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Addison-Wesley Publishing Company, London 1973.

² J. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 972 [1974].

³ J. Byrne, H. Fleming u. F. E. W. Wetmore, *Can. J. Chem.* **30**, 922 [1952].

⁴ B. de Nooijer, *Dissertation*, Amsterdam 1965.

⁵ J. Richter u. S. Sehm, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 141 [1972].

⁶ J. Richter, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 492 [1973].

⁷ J. Richter u. E. Amkreutz, *Z. Naturforsch.* **27 a**, 280 [1972].

⁸ A. Klemm, *Z. Naturforsch.* **8 a**, 397 [1953]; **17 a**, 805 [1962].

⁹ J. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 92 [1976].

¹⁰ D. J. Hissink, *Z. Phys. Chem.* **32**, 537 [1900].