

# Ionen- und Molekülbeweglichkeiten in einfachen binären Salzschnmelzen

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  $290^\circ\text{C}$  in dependence of the composition.

Eine mögliche Art der phänomenologischen Beschreibung von Bewegungsvorgängen in Salzschnmelzen ist die Diskussion der verschiedenen Beweglichkeiten. Neben den üblichen Ionenbeweglichkeiten wollen wir hier die Interdiffusionsbeweglichkeit und die Selbstdiffusionsbeweglichkeiten in „einfachen binären Salzschnmelzen“ 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  $290^\circ\text{C}$  unter Atmosphärendruck untersuchten, sind die drei Beweglichkeiten folgendermaßen definiert:

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

$$u_{\text{Na}} \equiv \left| \frac{v_{\text{Na}} - v_{\text{NO}_3}}{E} \right| = \frac{t_{\text{Na}} \kappa \bar{V}}{x_{\text{NaNO}_3} F} \quad (1)$$

Dabei ist  $v_{\text{Na}}$  die mittlere Geschwindigkeit der Natriumionen,  $v_{\text{NO}_3}$  die der gemeinsamen Anionen (Hittorfsches Bezugssystem<sup>1</sup>) und  $E$  das von außen angelegte elektrische Feld. Diese Ionenbeweglichkeit läßt sich aus der Überführungszahl  $t_{\text{Na}}$ , der spezifischen Leitfähigkeit  $\kappa$ , dem molaren Volumen  $\bar{V}$ , dem Molenbruch und der Faraday-Konstanten  $F$  berechnen. Ein analoger Ausdruck gilt für die Ionenbeweglichkeit der Silberionen,  $u_{\text{Ag}}$ , wohingegen  $u_{\text{NO}_3}$  wegen des gewählten Bezugssystems verschwindet.

2. Die Interdiffusionsbeweglichkeit  $b_{\text{AgNO}_3}$  der Komponente Silbernitrat ist gegeben durch

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

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

wobei  $v_{\text{AgNO}_3}$  mit  $v_{\text{Ag}}$  identisch und  $\mu_{\text{AgNO}_3}$  das chemische Potential des Silbernitrats ist. Für einfache binäre Salzschnmelzen vom hier diskutierten Typ sind die auf die mittlere Geschwindigkeit der gemeinsamen Anionen bezogenen Interdiffusionsbeweglichkeiten für die beiden Komponenten der Mischung identisch<sup>2</sup> ( $b_{\text{AgNO}_3} = b_{\text{NaNO}_3} = b$ ). Diese Beweglichkeit erhält man durch Messung des Interdiffusionskoeffizienten  $D$  und des thermodynamischen Anteils  $RTI$ , denn es ist

$$D = RTIb \quad (3)$$

$R$  ist die Gaskonstante und  $I$  der thermodynamische Faktor:

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

$f$  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

$$D_j = RTb_j \quad (5)$$

Im Prinzip kann man  $b_j$  bzw.  $D_j$  mit der Kernspin-echomethode 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

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

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

$$b_j = |v_{j*} / RT \text{ grad } \ln c_{j*}| \quad (7)$$

$v_{j*}$  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 Phasendiagramm<sup>10</sup> eingeschränkt.

$x_{\text{AgNO}_3}$	$\bar{V} \cdot 10^3$ $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\kappa \cdot 10^{-2}$ $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$	$\Gamma$	$\frac{D \cdot 10^9}{\text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$t_{\text{Ag}}$	$\frac{D_{\text{Na}} \cdot 10^9}{\text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_{\text{Ag}} \cdot 10^9}{\text{m}^2 \text{s}^{-1}}$	$\frac{D_{\text{NO}_3} \cdot 10^9}{\text{m}^2 \text{s}^{-1}}$
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

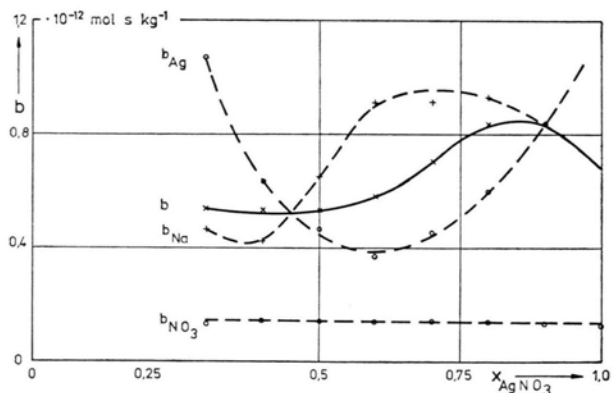
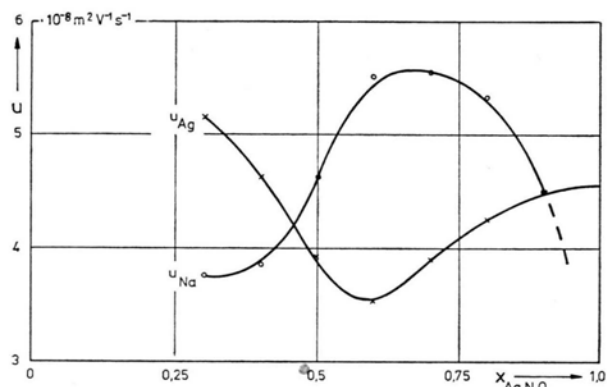


Abb. 1. Ionenbeweglichkeiten, Interdiffusionsbeweglichkeit und Selbstdiffusionsbeweglichkeiten des Systems  $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei 290 °C in Abhängigkeit vom Molenbruch des Silbernitrats.

wurden aus den Dichten berechnet, die Byrne, Fleming und Wetmore<sup>3</sup> bestimmten. Die spezifischen Leitfähigkeiten wurden von den gleichen Auto-

ren<sup>3</sup> und von de Nooijer<sup>4</sup> untersucht. In unserem Laboratorium wurden die Aktivitätskoeffizienten<sup>5</sup> gemessen, aus denen der thermodynamische Faktor berechnet wurde, ebenso die Interdiffusionskoeffizienten<sup>6</sup> und die Überführungszahlen<sup>7</sup>. Die Selbstdiffusionsbeweglichkeiten wurden aus den Ionenbeweglichkeiten und der Interdiffusionsbeweglichkeit mit Hilfe der Reibungskoeffizienten  $r_{ij}$ , wie sie von Klemm<sup>8</sup> formuliert wurden, berechnet. Dabei wurden die Ansätze

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

verwendet<sup>9</sup>, 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 Selbstreibungskoeffizienten. 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 dissoziierten 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 Nitrationskonzentration (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.

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

<sup>2</sup> J. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **78**, 972 [1974].

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

<sup>4</sup> B. de Nooijer, *Dissertation*, Amsterdam 1965.

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

<sup>6</sup> J. Richter, *Z. Naturforsch.* **28 a**, 492 [1973].

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

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

<sup>9</sup> J. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **80**, 92 [1976].

<sup>10</sup> D. J. Hissink, *Z. Phys. Chem.* **32**, 537 [1900].