

- [4] H. R. Bronstein u. M. A. Bredig, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2077 (1958); J. Phys. Chem. 65, 1220 (1961).
- [5] T. C. Waddington: Non-Aqueous Solvent Systems. Academic Press, New York 1965.
- [6] H. Fritzsche, J. Phys. Chem. Solids 6, 69 (1958).
- [7] F. Birch, Phys. Rev. 41, 641 (1932).
- [8] F. Hensel u. E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70, 1154 (1966).
- [9] I. K. Kikoin u. A. R. Sechenkov, Phys. Metals Metallorg. 24, 5 (1967).
- [10] H. Renkert, F. Hensel u. E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 507 (1971).
- [11] W. F. Freyland u. F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 347 (1972).
- [12] R. W. Schmutzler u. F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 531 (1972).
- [13] D. R. Postill, R. G. Ross u. N. E. Cusack, Advan. Phys. 16, 493 (1967).
- [14] J. Bender, Phys. Z. 16, 246 (1915).
- [15] J. Bender, Phys. Z. 19, 410 (1918).
- [16] A. V. Grosse, J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 23 (1961).
- [17] A. V. Grosse, Rev. Hautes Temp. Refract. 3, 115 (1966).
- [18] I. G. Dillon, P. A. Nelson u. B. S. Swanson, J. Chem. Phys. 44, 4229 (1966).
- [19] R. W. Schmutzler, F. Hensel u. E. U. Franck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1194 (1968).
- [20] U. Even u. J. Jortner, Phys. Rev. Lett. 28, 31 (1972).
- [21] N. F. Mott u. H. Jones: The Theory of the Properties of Metals and Alloys. Clarendon Press, Oxford 1936.
- [22] J. M. Ziman: Principles of The Theory of Solids. Cambridge University Press, Cambridge 1964, S. 83.
- [23] N. F. Mott, Phil. Mag. 13, 989 (1966).
- [24] N. F. Mott, Advan. Phys. 16, 49 (1967).
- [25] H. Fröhlich, Proc. Roy. Soc. London A 188, 521 (1947).
- [26] N. F. Mott, Phil. Mag. 17, 1259 (1968).
- [27] M. H. Cohen, J. Non-Cryst. Solids 2, 432 (1970).
- [28] A. I. Gubanov: Quantum Electron Theory of Amorphous Semiconductors. Consultants Bureau, New York 1965.
- [29] N. F. Mott, Phil. Mag. 19, 835 (1969).
- [30] N. F. Mott u. E. A. Davis: Electron Processes in Non-crystalline Materials. Clarendon Press, Oxford 1971.
- [31] U. Even u. J. Jortner, Phil. Mag. 25, 715 (1972).
- [32] R. Erans, J. Phys. C, Metal Phys. Suppl. 2, 137 (1970).
- [33] J. M. Ziman, Phil. Mag. 6, 1013 (1961).
- [34] C. C. Bradley, T. E. Faber, E. G. Wilson u. J. M. Ziman, Phil. Mag. 7, 865 (1962).
- [35] T. E. Faber: An Introduction to the Theory of Liquid Metals. Cambridge University Press, Cambridge 1972.
- [36] L. Friedman, J. Non-Cryst. Solids 6, 329 (1971).
- [37] F. Hensel, Phys. Lett. 31 A, 88 (1970).
- [38] F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 847 (1971).
- [39] R. W. Schmutzler u. F. Hensel, Phys. Lett. 35 A, 55 (1971).
- [40] L. J. Duckers u. R. G. Ross, Phys. Lett. 38 A, 291 (1972).
- [41] V. A. Alekseev, A. A. Vedenov, Yu. F. Rizkov, V. G. Ovsharenko u. A. N. Starostin, First Soviet Conf. Metal Dielectric Transition, Moscow, USSR, 21.-23. 6. 1972.
- [42] R. W. Schmutzler u. F. Hensel, J. Non-Cryst. Solids 8, 718 (1972).
- [43] W. F. Freyland u. F. Hensel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76, 16 (1972).
- [44] I. L. Silver u. C. F. Bonilla, Fifth Symp. Thermophysical Properties, Amer. Soc. Mech. Engrs., New York 1970, 461.
- [45] J. P. Stone, C. T. Ewing, J. R. Spann, E. W. Steinkuller, D. D. Williams u. R. R. Miller, J. Chem. Eng. Data 11, 315 (1966).
- [46] G. F. Oster u. C. F. Bonilla, Fifth Symp. Thermophysical Properties, Amer. Soc. Mech. Engrs., New York 1970, 468.
- [47] V. A. Alekseev, V. G. Orcharenko, Yu. F. Ryzhkov u. A. P. Senchenkov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pisma Red. 12, 306 (1970).
- [48] H. Renkert, F. Hensel u. E. U. Franck, Phys. Lett. 30 A, 494 (1969).
- [49] H. P. Pfeifer, W. F. Freyland u. F. Hensel, Phys. Lett. 43 A, 111 (1973).
- [50] S. C. Lin, E. L. Resler u. A. Kantrowitz, J. Appl. Phys. 26, 95 (1955).
- [51] S. Chapman u. T. G. Cowling: The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases. Cambridge University Press, Cambridge 1960.
- [52] R. A. Coombe: Magnetohydrodynamic Generation of Electrical Power. Chapman and Hall, London 1964.
- [53] G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand, New York 1950.
- [54] E. J. Robbins, R. E. Leckenby u. P. Willis, Advan. Phys. 16, 739 (1967).
- [55] J. T. Waber u. D. T. Cromer, J. Chem. Phys. 42, 4116 (1965).
- [56] N. F. Mott, Proc. Phys. Soc. London A 62, 416 (1949).
- [57] N. F. Mott, Phil. Mag. 6, 287 (1961).
- [58] N. F. Mott, Rev. Mod. Phys. 40, 677 (1968).
- [59] W. Kohn, Phys. Rev. A 133, 171 (1964).
- [60] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 276, 238 (1963).
- [61] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. London A 281, 401 (1964).
- [62] H. P. Pfeifer, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1973.
- [63] H. v. Tippelskirch, Dissertation, Universität Karlsruhe 1973.
- [64] J. E. Enderby u. E. W. Collings, J. Non-Cryst. Solids 4, 161 (1970).

Gleichgewichts- und Transporteigenschaften niedrigschmelzender Salze

Von Joachim Richter^[*]

Zum Verständnis der physikalischen und chemischen Erscheinungen und der Struktur von Salzschnmelzen benötigt man neben den kinetischen und spektroskopischen Daten möglichst systematische Untersuchungen der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften einzelner Systeme. In diesem Fortschrittsbericht werden die Aktivitätskoeffizienten, Überföhrungszahlen, Selbstdiffusions- und Interdiffusionskoeffizienten für Salzschnmelzen diskutiert, und es wird über einheitliche Messungen dieser Größen berichtet.

1. Einleitung

Unter Salzschnmelzen – oder allgemeiner Elektrolytschnmelzen – versteht man anorganische Salze – bzw. Elektrolyte –, die

im geschmolzenen Zustand in ihre ionischen Bestandteile zerfallen. Man unterscheidet reine geschmolzene Salze, die nur aus einer Komponente bestehen, z.B. NaNO_3 , und Salzschnmelzen, die aus zwei oder mehr Komponenten bestehen, z.B. $\text{NaNO}_3 + \text{Ca(NO}_3)_2$.

Zu den am gründlichsten untersuchten niedrigschmelzenden Salzschnmelzen gehören die Nitratschnmelzen. Im folgenden

[*] Doz. Dr. J. Richter
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 59

werden die allgemeinen Überlegungen durch Ergebnisse an den Systemen $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ und $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ illustriert.

In den letzten Jahren ist das Interesse an Salzschnmelzen aus zwei Gründen stark gewachsen:

Zum einen erschließt sich für die Salzschnmelzen immer schneller ein großes praktisches Anwendungsgebiet, z. B. im Reaktorbau, beim Rückschnmelzen von Elektrolytschlacken und auf anderen Gebieten der Metallurgie, oder als effektive, sehr fluide Wärmeaustauscher bei hohen Temperaturen, bei der elektrolytischen Gewinnung von Metallen oder bei Brennstoffzellen; auch lassen sich immer mehr chemische Reaktionen in Salzschnmelzen mit hoher Geschwindigkeit und Ausbeute durchführen usw.

Zum anderen haben die Salzschnmelzen große Bedeutung für die Grundlagenforschung erlangt. Das Studium der thermodynamischen, kinetischen und spektroskopischen Eigenschaften dieser Flüssigkeiten verbessert das Verständnis der physikalischen und chemischen Erscheinungen und der Struktur der Schnmelzen. Noch ist die Diskussion in vollem Gange, doch hofft man mit Recht, daß man die Struktur der Salzschnmelzen eher verstehen kann als die solcher Systeme wie z. B. NaNO_3 in Wasser, also von Systemen mit einem neutralen Lösungsmittel, die weit komplizierter aufgebaut sind. Die Grundlagenforschung bemüht sich zur Zeit, den Aufbau der Salzschnmelzen zu klären; dazu werden systematische Untersuchungen der Gleichgewichtseigenschaften und Transportphänomene einzelner Systeme benötigt.

Die moderne Literatur der Salzschnmelzen geht etwa bis auf das Jahr 1960 zurück (siehe z. B. die Monographien^[1-5,8], das umfassende Tabellenwerk^[6] und die Datensammlung^[7]). Die aktuellsten Erkenntnisse und Ergebnisse werden in der Reihe „Advances in Molten Salt Chemistry“ dargestellt, deren erste Bände^[9] 1971 und 1973 erschienen sind. In neuerer Zeit wurden speziell die Transporteigenschaften von Salzschnmelzen^[10,11] referiert. Einige zusammenfassende Artikel^[12-15] runden das Bild ab.

2. Aktivitätskoeffizienten

Zur thermodynamischen Beschreibung der Salzschnmelzen benötigt man eine klare Definition der Aktivitätskoeffizienten aller in einem System vorhandenen Komponenten. Es existieren Vorschläge von *Temkin*^[16], *Förland*^[17] und *Flory*^[18], die wegen ihrer Modellvorstellungen aber zur generellen Beschreibung weniger geeignet sind. *Haase*^[19,20] führte auf allgemeine Weise den Typ einer „idealen Elektrolytschnmelze“ ein und definierte zweckmäßige Aktivitätskoeffizienten in binären Elektrolytschnmelzen durch die Gleichung

$$\ln f_j \equiv \psi_j - \psi_j^{\text{id}} \quad (1)$$

Der Aktivitätskoeffizient f_j der Komponente j ist dimensionslos und hängt, wie üblich, von der Temperatur T , dem Druck P und der Zusammensetzung ab. ψ_j ist die Abkürzung für

$$\psi_j \equiv (\mu_j - \mu_{0j})/RT$$

μ_j ist das chemische Potential der Komponente j in der Mischung, μ_{0j} das chemische Potential der reinen flüssigen Kom-

ponente j ; R ist die Gaskonstante. ψ_j^{id} bedeutet den sinngemäßen Ausdruck für die standardisierte ideale Schnmelze. Die standardisierte ideale Mischung wird dabei durch die Bedingung definiert, daß die Schnmelze vollständig dissoziiert ist, keine komplexen Ionen enthält und der Ansatz $\psi_i = \ln x_i$ (x_i : wahrer Molenbruch der Ionenart i) für jede Ionenart i gilt. Die Bezugsschnmelze läßt sich also durch meßbare Größen wie die stöchiometrischen Molenbrüche beschreiben.

Diese neuen Aktivitätskoeffizienten haben den Vorteil, daß sich mit ihnen auch das thermodynamische Verhalten komplizierter Schnmelzen, also solcher mit verschiedener Wertigkeit der einzelnen Bestandteile, beschreiben läßt. Die Logarithmen dieser Aktivitätskoeffizienten können durch Potenzreihen im Molenbruch mit *ganzzahligen* Exponenten dargestellt werden, die den allgemeinen Sätzen der Thermodynamik genügen. Damit lassen sich die Grenzesetze der Gefrierpunktniedrigung und des Dampfdrucks für Salzschnmelzen in einfacher Form angeben^[21]. Auch gelingt es, für eine große Anzahl von binären Systemen aus der bekannten analytischen Darstellung der zusätzlichen molaren Freien Enthalpie \bar{G}^E die Aktivitätskoeffizienten für die beiden Komponenten dieser Systeme (die Parameter ihrer Reihenentwicklung) zu berechnen^[22]. Die Zusatzfunktionen der molaren Freien Enthalpie, der molaren Entropie und der molaren Enthalpie lassen sich ebenfalls aus diesen Reihen ableiten.

Ketelaar und *Vos*^[23] haben die vier Definitionen der idealen Mischung von *Temkin*, *Förland*, *Flory* und *Haase* miteinander verglichen und weisen auf die Unterschiede der Modelle hin. Für die Systeme $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ und $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ sind in letzter Zeit die Aktivitätskoeffizienten im Temperaturbereich 240 bis 310°C im gesamten Konzentrationsbereich, soweit das Phasendiagramm dies zuläßt, von *Sehm*^[24] durch

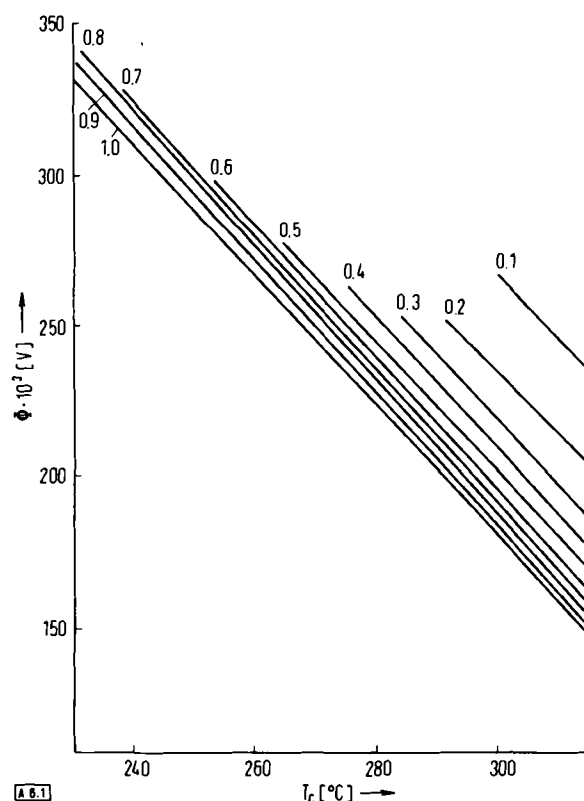


Abb. 1. EMK (Φ) in Abhängigkeit von der Temperatur T_c für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ mit dem Molenbruch x_2 des Silbernitrats als Parameter (Zahlen an den Geraden).

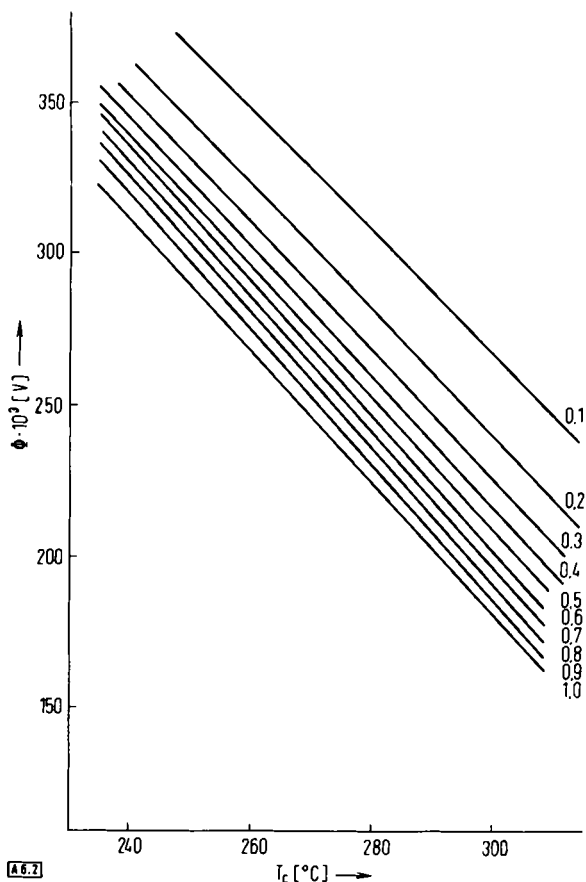


Abb. 2

Abb. 2. EMK (Φ) in Abhängigkeit von der Temperatur T_c für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ mit dem Molenbruch x_2 des Silbernitrats als Parameter (Zahlen an den Geraden).

EMK-Messungen an einer chemischen Kette bestimmt worden. Dabei wurde eine Nitratschmelzelektrode verwendet, wie sie Ketelaar und Damers-deKlerk^[25, 26] in ähnlicher Form entwickelt hatten. Die gemessene EMK (Φ) in Abhängigkeit von der Temperatur, mit dem Molenbruch des Silbernitrats als Parameter, ist für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ in Abbildung 1, für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ in Abbildung 2 wiedergegeben. Abbildung 3 zeigt die daraus berechneten Aktivitätskoeffizienten.

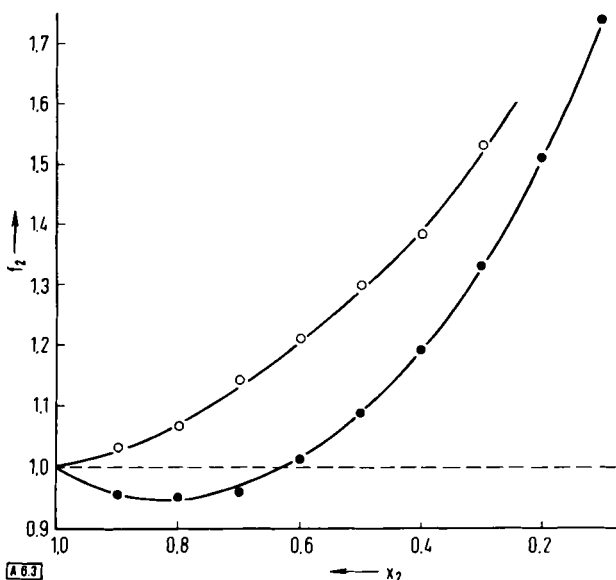


Abb. 3

Abb. 3. Aktivitätskoeffizienten f_2 in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290 °C (○ --- ○) und für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260 °C (● — ●).

zienten der beiden Systeme bei jeweils einer festen Temperatur. Bei diesen Temperaturen wurden die Interdiffusionskoeffizienten bestimmt (s. Abschnitt 5.2 und Abb. 7).

Wegen der linearen Abhängigkeit der EMK von der Temperatur können aus der analytischen Darstellung der Aktivitätskoeffizienten sechs Konstanten bestimmt werden^[27], die für die untersuchten Salzschnmelzen charakteristisch sind und die weder von der Zusammensetzung noch von der Temperatur abhängen.

Unter Zugrundelegung der Definition (1) läßt sich ein Ausdruck entwickeln, mit dessen Hilfe man die Aktivitätskoeffizienten jeder beliebig zusammengesetzten Salzschnmelze explizit angeben kann.

Für die EMK (Φ) einer chemischen (isotherm-isobaren reversiblen) Kette gilt:

$$\ln f_k = \frac{F(\Phi - \Phi_0)}{qRT} - \psi_k^d \quad (2)$$

F bedeutet die Faraday-Konstante und Φ_0 die EMK der Kette mit der reinen Komponente k , für deren Ionen die Elektroden der Kette reversibel sind. q ist der Faktor, der vor dem chemischen Potential der Komponente k steht, wenn man die Affinität der zu k gehörenden Heterogenreaktion hinschreibt.

Nun läßt sich die Funktion ψ_j^d für die einzelnen Systeme (zwei Komponenten mit einem oder keinem gemeinsamen Ion, z. B. $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bzw. $\text{NaCl} + \text{KBr}$, drei Komponenten mit einem, zwei oder keinem gemeinsamen Ion, z. B. $\text{NaNO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{Ca(NO}_3)_2$, $\text{NaCl} + \text{KCl} + \text{KBr}$ bzw. $\text{AgCl} + \text{TiNO}_3 + \text{KBr}$, usw.) nacheinander bestimmen, und man findet für die allgemeine Formulierung den etwas komplizierteren Ausdruck^[28]

$$\psi_j^d = \ln \frac{v_j^j \prod_{ja} \left[x_j + \sum_{l=1}^p (v_{l\alpha}/v_{j\alpha}) x_l \right]^{v_{ja}}}{\left(\sum_{i=1}^n v_i x_i \right)^{v_j}} \quad (3)$$

v_j ist die Summe der Zerfallszahlen für die Komponente j , x_i der Molenbruch, v_{ja} die Zerfallszahl des Ions α in der Komponente j ; l indiziert die Komponenten, die mit der Komponente j ein gemeinsames Ion haben. Dementsprechend geht das Produkt in Gl. (3) über die Ionen der Komponente j , die Summe über l über alle p Komponenten, die mit j ein gemeinsames Ion haben und die Summe über i über alle n vorhandenen Komponenten.

Dieser unübersichtliche Ausdruck (3) wird für die meisten untersuchten Systeme sehr einfach und ermöglicht zusammen mit Gl. (2), Aktivitätskoeffizienten aus EMK-Messungen für beliebig zusammengesetzte Salzschnmelzen zu bestimmen. Für sehr einfache Systeme (bei denen alle Komponenten die gleiche Zerfallszahl und ein gemeinsames Ion aufweisen, z. B. $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3 + \text{NaNO}_3$) stimmt diese Definition mit der in der Literatur üblichen überein, die von den niedermolekularen Nichtelektrolytlösungen übernommen wurde:

$$\ln a_j = \ln x_j + \ln \gamma_j$$

Dabei ist a_j die Aktivität, γ_j der Aktivitätskoeffizient der Komponente j . In allen anderen Fällen weichen die Definitionen

ab. Die neue Definition [Gl. (1)–(3)] hat den Vorteil, daß sich der Logarithmus der Aktivitätskoeffizienten für *alle* Systeme in Reihen entwickeln läßt, die für alle Grenzesetze der betrachteten Salzschnmelzen von prinzipieller Bedeutung sind.

3. Überführungszahlen

Die Überführungszahlen werden im allgemeinen nach drei Methoden bestimmt: nach der Hittorf-Methode, nach der Methode der wandernden Grenzfläche und durch EMK-Messungen an Konzentrationsketten mit Überführung. Die Hittorf-Methode verwenden für Salzschnmelzen z.B. Kawamura und Okada^[29], die sich wie Duke et al.^[30] bei der Auswertung der Formel von Aziz und Wetmore^[31] bedienen. Dabei ist die Frage der äußeren und inneren Überführungszahlen (Bezugssysteme!) und ihre Relation zueinander noch ungeklärt; die Frage wird zur Zeit von Haase^[32] untersucht. Die Methode der wandernden Grenzfläche wird auf Salzschnmelzen nur in einzelnen Fällen angewendet^[33], da es äußerst schwierig ist, solche Systeme mit optischen Methoden zu untersuchen. Wir bestimmten die Überführungszahlen der Systeme $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ und $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ mit Hilfe einer Konzentrationskette^[34].

Die Konzentrationskette mit Überführung läßt sich für ein solches System durch folgendes Phasenschema darstellen:



Die Endphasen der Kette, welche die Silberelektroden (Ag) mit den Meßinstrumenten verbinden, bestehen aus Kupfer. Der Doppelstrich symbolisiert die direkte Flüssigkeitsverbindung zwischen den beiden verschieden konzentrierten Schmelzen (x_I Molenbruch des Silbernitrats in der linken Halbzelle, x_{II} Molenbruch des Silbernitrats in der rechten Halbzelle). Aus der in Abhängigkeit von der Temperatur und Zusammensetzung gemessenen EMK werden die inneren Überführungszahlen t_{Na^+} und t_{Ag^+} ($t_{\text{NO}_3^-}$ ist Null, da die gemeinsamen Nitrat-Ionen Bezugsteilchen im Sinne des Hittorfschen Bezugssystems sind) nach folgender Formel bestimmt^[35]:

$$F\Phi = RT \int_{x_{II}}^{x_I} \frac{1}{1-x_2} t_a d \ln(x_2/f_2) \quad (4)$$

x_2 ist der Molenbruch und f_2 der Aktivitätskoeffizient des Silbernitrats; $t_a = t_{\text{Na}^+}$ oder t_{Li^+} ; $t_a + t_{\text{Ag}^+} = 1$. Gl. (4) wird mit den von Sehm^[24] bestimmten Aktivitätskoeffizienten graphisch ausgewertet (nähere Einzelheiten s.^[36]). Der ausmeßbare Konzentrationsbereich ist beim System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 240°C $0.7 \leq x_2 \leq 1.0$ bis $0.1 \leq x_2 \leq 1.0$ bei 300°C ; beim System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ $0.1 \leq x_2 \leq 1.0$ im gleichen Temperaturbereich. Als Beispiel sind die Überführungszahlen des Systems $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ (Abb. 4) und des Systems $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ (Abb. 5) bei den gleichen Temperaturen wie die Aktivitätskoeffizienten (Abb. 3) dargestellt.

In Abbildung 4 sind die von uns ermittelten Werte mit Daten verglichen, die Duke et al.^[30] mit einer Hittorf-Apparatur bestimmten. Bei den EMK-Messungen war die Temperaturregelung verbessert; eine Analyse *nach* dem Versuch ist nicht nötig, und außerdem befindet sich in der EMK-Apparatur

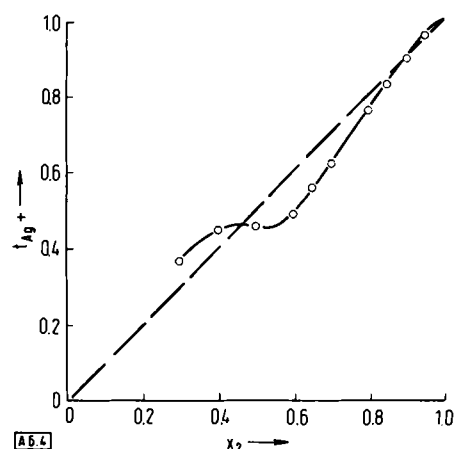


Abb. 4. Überführungszahlen t_{Ag^+} der Silber-Ionen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$. (---): bei $305 \pm 5^\circ\text{C}$ (nach [30]); (o · o): bei $290 \pm 1^\circ\text{C}$.

keine Membran wie in der von Duke et al. verwendeten Hittorf-Apparatur. Die Abweichung der Überführungszahlen von der früher gefundenen Linearität im Molenbruch scheint daher gesichert.

In Abbildung 5 sind die Überführungszahlen des Systems $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ mit den Hittorf-Messungen von Kawamura und Okada^[29] verglichen, für die das oben Gesagte gilt.

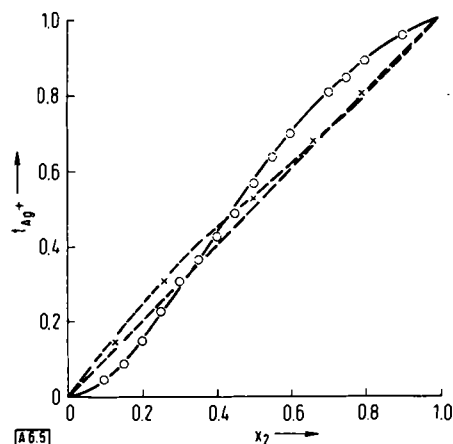


Abb. 5. Überführungszahlen t_{Ag^+} der Silber-Ionen in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$. (x — x): bei 300°C (nach [29]); (o — o): bei 260°C .

Aus diesen Überführungszahlen zusammen mit den bekannten Dichten und elektrischen Leitfähigkeiten der Systeme lassen sich die Ionenbeweglichkeiten, Äquivalentleitfähigkeit und Ionenleitfähigkeiten sowie deren Grenzwerte und Werte der idealen Schmelze berechnen, was in den Arbeiten von Timmermann und Richter^[37] bzw. Amkreutz^[36] vorgeschlagen bzw. für die hier behandelten Systeme berechnet worden ist.

4. Selbstdiffusion

4.1. Allgemeines und Definitionen

Bis jetzt untersucht man in den Salzschnmelzen ausschließlich – bis auf die wenigen Ausnahmen der Interdiffusion (s. Abschnitt 5) – das Phänomen der Selbstdiffusion. Man geht davon aus, daß bei der Selbstdiffusion, d. h. „für den Grenzfall, bei dem die Differenz zwischen zwei diffundierenden Substan-

zen einer binären Mischung verschwindet⁽³⁸⁾ (die exakte Definition der Selbstdiffusion folgt unten), die einfachsten Beziehungen zwischen den Beweglichkeiten, den Radien der Ionen und der Struktur der Schmelze zu erwarten sind, da man mit wenigen Voraussetzungen in sehr einfachen Systemen (meist Einkomponentensystemen) mißt. Außerdem sind die Selbstdiffusionsexperimente einfacher und wesentlich schneller durchzuführen als Interdiffusionsexperimente (s. Abschnitt 5). Unter Diffusion im allgemeinen versteht man jeglichen Stofftransport in einer Mischung, der durch einen Konzentrationsgradienten hervorgerufen wird. Unter dem Sammelbegriff Selbstdiffusion im besonderen, den wir im folgenden differenzieren müssen, versteht man den Transport einer markierten Ionensorte gegenüber der gleichen nichtmarkierten Ionensorte in einem Salz oder in einer Salzmischung bei einem gegen Null gehenden Konzentrationsgradienten für die markierten Teilchen.

Zur Definition der Selbstdiffusion müssen wir drei Begriffe klären, die sich in der Literatur eingebürgert haben: Tracerdiffusion, Intradiffusion und Selbstdiffusion.

Betrachten wir zunächst eine Schmelze, die aus einer Komponente bzw. aus zwei ionischen Bestandteilen besteht, z. B. geschmolzenes Natriumchlorid mit der Komponente NaCl bzw. den beiden ionischen Bestandteilen Na und Cl. Ersetzen wir nun einen Teil der Na⁺-Ionen durch markierte Na⁺-Ionen (experimentell durch Zugabe eines radioaktiven Isotops verifizierbar), so haben wir ein System vor uns, an dem wir alle drei Erscheinungen definieren können.

Die Diffusionsstromdichte, d. h. die flächen- und zeitbezogene Stoffmenge, die eine Bezugsfläche durchsetzt, läßt sich in jedem beliebigen Bezugssystem definieren. Experimentell beobachten wir den Transport des markierten gegenüber dem nichtmarkierten Bestandteil. Die Bewegungen werden also durch die Versuchsbedingungen miteinander gekoppelt. Wir beziehen aber die mittlere Geschwindigkeit des ionischen Bestandteils auf die gewählte Bezugsgeschwindigkeit. Der Einfachheit halber betrachten wir den eindimensionalen Fall der Diffusion (Ortskoordinate z) im Fickschen Bezugssystem.

Bei der *Tracerdiffusion* gilt für die Diffusionsstromdichte \bar{w}_j^* des markierten ionischen Bestandteils j^* (mit der Molarität c_j^*) im Fickschen Bezugssystem, d. h. für die mittlere Volumengeschwindigkeit \bar{w} als Bezugsgeschwindigkeit:

$$\bar{w}_j^* = c_j^*(\bar{v}_j^* - \bar{w}) \quad (5)$$

\bar{v}_j^* ist die mittlere Geschwindigkeit des markierten ionischen Bestandteils j^* .

Die Erfahrung zeigt, daß jeder unabhängige Diffusionsstrom eine homogene lineare Funktion aller unabhängigen Konzentrationsgradienten ist, wenn man extrem hohe Gradienten ausschließt⁽³⁹⁾. Für die hier betrachtete Salzschnmelze folgt daraus für die in Gl. (5) definierte Diffusionsstromdichte:

$$\bar{w}_j^* = -D_j^* \frac{\partial c_j^*}{\partial z} \quad (6)$$

Durch Gl. (6) ist der Tracerdiffusionskoeffizient D_j^* definiert. Der Operator $\partial/\partial z$ bedeutet Differentiation nach der Ortskoordinate z bei fester Zeit. Temperatur und Druck sind stets örtlich konstant (sonst würden weitere Transportphänomene wie z. B. Thermodiffusion auftreten). Die Tracerdiffusion

ist also die Diffusion der markierten ionischen Bestandteile gegenüber dem Fickschen (oder dem jeweils gewählten) Bezugssystem. Gemessen wird die Tracerdiffusion mit radioaktiven Isotopen, die sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften von den nichtmarkierten ionischen Bestandteilen unterscheiden.

Fordert man, daß die Unterschiede in den chemischen Eigenschaften bei den markierten und den nichtmarkierten ionischen Bestandteilen vernachlässigbar sind, so wird die Tracerdiffusion identisch mit der von Albright und Mills⁽⁴⁰⁾ postulierten *Intradiffusion*. Die Autoren führen den Begriff der Intradiffusion wegen der Verschiedenheit und der Zweideutigkeit der Begriffe Tracer- und Selbstdiffusion ein. Da indessen die Intradiffusion im Sinne ihrer strengen Definition experimentell nicht zu verwirklichen ist, führt m. E. der zusätzliche Begriff der Intradiffusion zu weiterer Verwirrung. Der Zahlenwert des Intradiffusionskoeffizienten ist gleich dem des Tracerdiffusionskoeffizienten, wenn die Unterschiede in den chemischen Eigenschaften der markierten und nichtmarkierten Ionen verschwinden.

Bei der Tracerdiffusion ist die Konzentration der markierten Ionen sehr klein. Die markierten Ionen üben keine direkten Wechselwirkungen aufeinander aus oder, wie Bearman⁽⁴¹⁾ formuliert, die markierten Ionen bewegen sich in einer im wesentlichen homogenen Umgebung. Der Tracerdiffusionskoeffizient ist dennoch von der Konzentration der markierten Ionen abhängig. Der hypothetische Intradiffusionskoeffizient hängt wegen der chemischen Identität beider Ionensorten nicht vom Verhältnis der Konzentrationen der markierten zu den nichtmarkierten Ionen ab, sondern nur von der Gesamtkonzentration des beobachteten ionischen Bestandteils.

Unter dem *Selbstdiffusionskoeffizienten* D_{ii} des ionischen Bestandteils i (der gleiche wie j , aber nichtmarkiert) wollen wir den Grenzwert des Tracerdiffusionskoeffizienten für verschwindende Konzentration des markierten ionischen Bestandteils j^* verstehen:

$$D_{ii} \equiv \lim_{c_j^* \rightarrow 0} D_j^* = D_{jj} \quad (7)$$

Experimentell wird dies realisiert, indem D_j^* als Funktion von c_j^* gemessen und auf $c_j^* \rightarrow 0$ extrapoliert wird. Das ist identisch mit der Aussage, daß der Unterschied in den chemischen und physikalischen Eigenschaften verschwindet.

Wir sehen, daß die Selbstdiffusion *nicht* identisch wird mit der Intradiffusion, da die Intradiffusion noch Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, d. h. vor allem in den Isotopenmassen zuläßt. Analoge Isotopieeffekte der Beweglichkeiten werden von Lundén und Ljubimov⁽⁴²⁾ am System $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ sorgfältig untersucht. Sie definieren einen Masseneffekt (relative Differenz der Beweglichkeiten dividiert durch die Differenz der Isotopenmassen) und bestimmen dessen Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Es zeigt sich, daß die Isotopieeffekte nicht vernachlässigt werden können. Im weiteren wollen wir also nur die Tracerdiffusion und die Selbstdiffusion als deren Grenzwert im oben definierten Sinn betrachten.

In wäßrigen Elektrolytlösungen und in Nichtelektrolytlösungen lauten die Definitionen der Tracerdiffusion und der Selbstdiffusion analog⁽⁴³⁾. In Nichtelektrolytlösungen muß bei unendlicher Verdünnung die Selbstdiffusion des gelösten Stoff-

fes mit der Interdiffusion (s. Abschnitt 5) physikalisch identisch werden. Bearman^[41] weist nach, daß für einfache Systeme binärer Nichtelektrolytlösungen der Interdiffusionskoeffizient bei unendlicher Verdünnung gleich dem Selbstdiffusionskoeffizienten wird. Dasselbe können wir für einfache binäre Salzschnmelzen zeigen^[44].

4.2. Experimentelle Methoden zur Messung der Selbstdiffusion

Die geeignetste Methode zur Bestimmung der Selbstdiffusion in Salzschnmelzen ist die Kapillarmethode, die bei den Untersuchungen am häufigsten angewendet wird. Die Kapillarmethode existiert in zwei Varianten: Eine an einem Ende geschlossene Kapillare, die mit markierten Ionen gefüllt ist, wird in ein Bad mit nichtmarkiertem Salz eingeführt (Methode 1); oder umgekehrt: das nichtmarkierte Salz befindet sich in der Kapillare und die markierten Ionen im Bad (Methode 2). Methode 1 („diffusion out of a capillary“) wurde von Dworkin et al.^[45] für Salzschnmelzen eingeführt; Methode 2 („diffusion into a capillary“) geht auf Bockris und Hooper^[46] zurück.

Statt der Kapillare kann man auch eine gesinterte feinporeige Platte, die mit markierten Ionen getränkt ist, in ein Bad mit nichtmarkiertem Salz einführen (Methode 3). Diese Methode („porous frit technique“) ist von Djordjevic und Hills^[47] für Salzschnmelzen entwickelt und von Sjöblom^[48] weiter ausgebaut worden.

Es gibt einige Versuche, bei denen in einer Kapillare nichtmarkiertes Salz mit markiertem überschichtet wird; die Grenzschicht liegt also im Gegensatz zur Methode 1 und 2 innerhalb der Kapillare (Methode 4). Diese Methode, die Angell und Bockris^[49] entwickelten und Wallin^[50] fortführte, wird heute nicht mehr angewendet.

Als letzte wurde die Methode der Papierelektrophorese (Methode 5) von Ketelaar und Honig^[51, 52] entwickelt, bei der Glasfaserpapier mit der Salzschnmelze getränkt und auf eine Glasplatte als Trägersubstanz gebracht wird. Die Tracerdiffusionskoeffizienten werden dann aus der Gauß-Verteilung berechnet, die sich während einer bestimmten Zeit durch die Diffusion der radioaktiven Isotope einstellt. Diese Methode wurde 1967 von Ketelaar und Kwak^[53] verbessert, indem sie das Glasfaserpapier durch Quarzglasfasern ersetzten und als Trägersubstanz eine Al₂O₃-Unterlage wählten. So wird der Austausch der Na⁺-Ionen in der untersuchten NaNO₃-Schnmelze mit den Ionen im Glas vermieden.

Zum Vergleich der fünf Methoden sind in Tabelle 1 die Selbstdiffusionskoeffizienten von Na⁺ in NaNO₃, die von sieben Autorengruppen bei 350°C gemessen wurden, wiedergegeben^[54]. Methode 4 ist für Nitratschnmelzen nicht geeignet; sie taucht daher in Tabelle 1 nicht auf. Wie auch bei Messungen an anderen Systemen beobachtet, liefert Methode 2 etwas

niedrigere Werte und Methode 3 und 5 etwas höhere als Methode 1. Wir wollen auf die Fehler der einzelnen Methoden nicht näher eingehen, sondern nur feststellen, daß sich für Salzschnmelzen die Kapillarmethode am besten bewährt.

Zur experimentellen Untersuchung der Selbstdiffusion eignet sich außerdem die Kernresonanzspektroskopie, eine Methode, die bei den Salzschnmelzen wegen der experimentellen Schwierigkeiten noch am Anfang steht.

Die erste Arbeit zur Selbstdiffusion in Salzschnmelzen veröffentlichten Klemm und Berne^[59] 1953. Die Autoren untersuchen mit der Kapillarmethode die Diffusion radioaktiver Thallium-Ionen in Thalliumchlorid. Inzwischen sind sehr viele Untersuchungen der Selbstdiffusion in Salzschnmelzen und vor allem auch in Metallen und Metallegierungen angestellt worden. (Wir erwähnen davon die Arbeiten^[45, 53, 56, 60–64], die die hier behandelten Nitratschnmelzen oder deren Komponenten betreffen.)

Die zuverlässigsten Werte des Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Na⁺} von Na⁺ in NaNO₃ scheinen die von Bockris und Nagarajan^[65] zu sein, die in Tabelle 2 in Abhängigkeit von der Temperatur T_C angegeben sind.

Tabelle 2. Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Na⁺} von Na⁺ in NaNO₃ in Abhängigkeit von der Temperatur T_C [65].

T _C [°C]	D _{Na⁺} · 10 ⁹ [m ² s ⁻¹]
350	2.14
370	2.38
390	2.61
420	3.04

5. Interdiffusion

5.1. Grundlagen

Den im wissenschaftlichen Sprachgebrauch üblicherweise als Diffusion bezeichneten Transportvorgang wollen wir im Gegensatz zur Selbstdiffusion als Interdiffusion bezeichnen. Während die Selbstdiffusion vorwiegend in Einkomponentensystemen untersucht wird, kann die Interdiffusion nur in Systemen mit zwei und mehr Komponenten ablaufen. Die Selbstdiffusion in Salzschnmelzen ist sowohl theoretisch als auch experimentell weitgehend erforscht; im Gegensatz dazu steht die Entwicklung der experimentellen Methoden zur Untersuchung der Interdiffusion noch ganz am Anfang.

Besonders einfach ist die theoretische Behandlung der Interdiffusion in solchen Salzschnmelzen, in denen zwei ionische Bestandteile unabhängig voneinander gegenüber einem dritten wandern. Im folgenden betrachten wir wieder die Systeme NaNO₃ + AgNO₃ und LiNO₃ + AgNO₃, die aus drei ionischen Bestandteilen oder aus zwei Komponenten im Sinne der Gibbsschen Phasenregel bestehen, die ein gemeinsames Anion haben. In beiden Systemen bewegen sich die Kationen der Komponente 1 (Na⁺ oder Li⁺) und die Kationen der Komponente 2 (Ag⁺) gegenüber dem gemeinsamen Anion (NO₃⁻). Dieser Sachverhalt soll durch die schematische Darstellung in Abbildung 6 veranschaulicht werden.

Meßtechnisch beobachtet man die Bewegung des einen Kations gegenüber der des anderen. Die Bewegungen der beiden Kationensorten werden also durch die Versuchsbedingungen

Tabelle 1. Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Na⁺} in NaNO₃ (geschmolzen) bei 350°C. Methoden 1, 2, 3, 5 s. Text.

Methode	D _{Na⁺} · 10 ⁹ [m ² s ⁻¹]	Lit.
1	2.33 ± 0.04	[45]
1	2.27 ± 0.07	[55]
1	2.27 ± 0.07	[56]
2	2.10 ± 0.09	[57]
2	2.13 ± 0.05	[58]
3	2.44 ± 0.1	[47]
5	2.49 ± 0.1	[52]

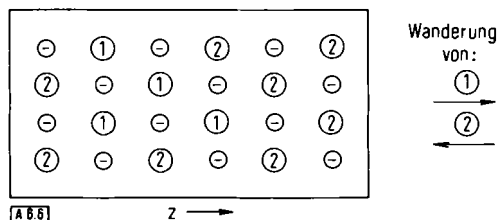


Abb. 6. Schematische Darstellung einer Salzschnmelze, die aus zwei Komponenten mit gemeinsamem Anion besteht. z = Ortskoordinate. ① bezeichnet den kationischen Bestandteil der Komponente 1, ② den der Komponente 2, \ominus den gemeinsamen anionischen Bestandteil.

miteinander gekoppelt; sie sind in diesem Sinne nicht voneinander unabhängig. Aus diesem Grund existiert nur ein Interdiffusionskoeffizient für jedes System.

Dieser Interdiffusionskoeffizient D läßt sich durch eine Verallgemeinerung des Fickschen Gesetzes^[66] definieren:

$$\omega \bar{J}_n = -D \frac{1 - \omega_n}{V(1 - x_n)} \text{grad } x_n \quad (n = 1, 2) \quad (8)$$

$\omega \bar{J}_n$ ist die Diffusionsstromdichte der Komponente n in einem beliebigen Bezugssystem mit der Bezugsgeschwindigkeit $\bar{\omega}$, ω_n sind die entsprechenden Gewichtungsfaktoren und V das molare Volumen der Schmelze. D bleibt bei dieser Art der Definition in jedem Bezugssystem erhalten. Dies ist, wie wir früher gezeigt haben^[67], nur bei Salzschnmelzen mit drei ionischen Bestandteilen möglich. [Wir haben bei dieser Wahl der Definition nicht mehr die Schwierigkeit der Umrechnung von D^V nach D^M (D^V : Diffusionskoeffizient im Fickschen Bezugssystem, D^M : Diffusionskoeffizient im Schwerpunktsystem) usw., wie sie in der angelsächsischen Literatur üblich ist.]

Für die Diffusion in Salzschnmelzen sind nur das Ficksche und das Hittorfsche Bezugssystem von wesentlicher Bedeutung.

Das Ficksche Gesetz (8) im Fickschen Bezugssystem (Index w) lautet:

$$\omega \bar{J}_2 = -D \frac{V_1}{V_2} \text{grad } x_2 \quad (9)$$

V_1 ist das partielle molare Volumen der Komponente 1. Für die entsprechende Gleichung im Hittorfschen Bezugssystem (Index $-$) mit der mittleren Geschwindigkeit des gemeinsamen anionischen Bestandteils als Bezugsgeschwindigkeit gilt^[67]:

$$-\bar{J}_2 = -\frac{D}{V} \frac{1}{x_1 + (v_2/v_1)x_2} \text{grad } x_2 \quad (10)$$

v_1 bzw. v_2 ist die Zerfallszahl des anionischen Bestandteils der Komponente 1 bzw. 2.

Bei der Mehrzahl aller Diffusionsexperimente wird das zweite Ficksche Gesetz oder ein dem zweiten Fickschen Gesetz entsprechender Zusammenhang herangezogen, der aus dem ersten Fickschen Gesetz in der Form (9) oder (10) folgt.

5.2. Experimentelle Methoden zur Messung der Interdiffusion

Bisher sind vier Methoden zur Untersuchung der Interdiffusion in Salzschnmelzen entwickelt worden, die aber alle nur einen sehr kleinen Konzentrationsbereich erfassen, so daß

sie ausschließlich zur Untersuchung der Grenzwerte der Diffusionskoeffizienten für $x_n \rightarrow 0$ geeignet sind. *Sjöblom*^[63, 68] entwickelte eine gravimetrische Methode; *Gustafsson et al.*^[69, 70] eine optische Methode; *Laity und Miller*^[71] eine Methode, die von einer Diaphragmazelle Gebrauch macht, und *Thalmayer et al.*^[72] eine chronopotentiometrische Technik. *Sjöblom*^[73] konnte inzwischen die gravimetrische Methode so verbessern, daß Messungen über den gesamten Konzentrationsbereich möglich sind.

Wir haben die Methode der Diaphragmazelle so ausgebaut, daß mit einem neuen Auswerteverfahren die Interdiffusionskoeffizienten niedrigschmelzender Salzmischungen im ganzen Konzentrationsbereich relativ genau zu bestimmen sind^[74]. Die Ergebnisse für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290 °C und für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260 °C sind in Abbildung 7 dargestellt.

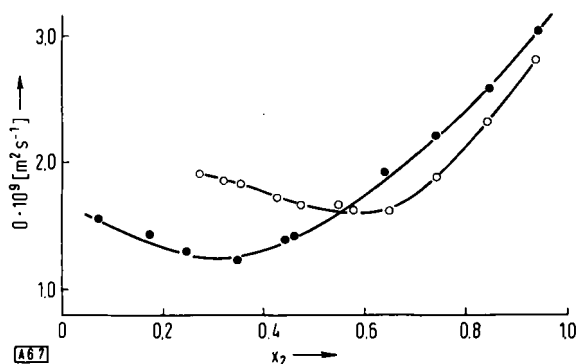


Abb. 7. Interdiffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats für das System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 290 °C ($\circ - \circ$) und für das System $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260 °C ($\bullet - \bullet$).

Zwar ist die Meßgenauigkeit dieser Untersuchungen schon relativ günstig, wahrscheinlich aber werden optische Methoden wegen ihrer prinzipiell größeren Meßgenauigkeit nach einer weiteren Entwicklungszeit die besten Verfahren zur Untersuchung der Diffusion in Salzschnmelzen sein.

6. Schlußbetrachtung

Zum vertieften Verständnis der physikalischen und chemischen Erscheinungen und der Struktur der Salzschnmelzen sind neben der Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften die spektroskopischen und vor allem die kinetischen Daten notwendig. Wir beschränken uns hier auf die thermodynamischen Daten, zu denen neben den schon besprochenen z. B. auch die Transportkoeffizienten der Schmelzen in Zentrifugal- und Gravitationsketten^[75, 76] sowie in Thermoketten^[35, 77] gehören. Die letzteren werden zur Zeit für die hier untersuchten Systeme in unserem Laboratorium bestimmt.

Eine Möglichkeit, die hier diskutierten Daten geschlossen darzustellen, bietet der Formalismus der Reibungskoeffizienten, wie ihn z. B. *Klenm*^[78] formulierte. Damit lassen sich zunächst die Interreibungskoeffizienten berechnen, die ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen ionischen Bestandteilen verschiedener Art sind. Mit einer sehr einfachen Annahme über den Zusammenhang von Selbstdiffusion und Interdiffusion^[79] schafft man eine Möglichkeit, aus diesen Interreibungskoeffizienten die Selbstreibungskoeffizienten zu berechnen, die entsprechend ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen gleichartigen ionischen Bestandteilen sind.

Insgesamt erhalten wir also bei den hier untersuchten binären Nitratschmelzen für jedes System sechs Reibungskoeffizienten. Die untersuchten Transportvorgänge werden wesentlich durch die Struktur der Salzschnmelze bestimmt. Zur Struktur einfacher Salzschnmelzen existieren mehrere Modelle, die von der experimentell begründeten Forderung ausgehen, daß eine Salzschnmelze Hohlräume enthalten muß. Die Vorstellungen unterscheiden sich in der Interpretation der Größe, Entstehungsweise und Verteilung dieser Hohlräume in der Schnmelze und führen zum Quasi-Gitter-Modell, zum Löcher-Modell, zum Kristallit- oder Polyeder-Loch-Modell und zum Modell des freien Volumens, wie sie bei Sundheim^[3] für Salzschnmelzen beschrieben sind. Diese Modelle werden heute kaum noch diskutiert, da sie wenig spezifisch sind und die Transporteigenschaften nur mit vereinfachenden Annahmen hinreichend gut beschreiben.

Die Modelle von Temkin^[16], Forland^[17] und Flory^[18] sowie die Definition von Haase^[19, 20] basieren auf rein thermodynamischen Überlegungen und formulieren die in irgendeiner Form idealisierte Bezugsschnmelze (ideales Verhalten der Schnmelze). Sie allein sind für die wahre Struktur der Salzschnmelze nicht beweisfähig.

Eine völlig neue Entwicklung zeichnet sich heute ab durch Modellrechnungen mit Hilfe der Computer-Simulationstechnik, die zu ersten guten Ergebnissen führen (vgl. z. B.^[80]).

Transport- und Reibungskoeffizienten müssen noch durch optische Messungen ergänzt werden, da sich mit thermodynamischen Messungen allein die Existenz von Verbindungen oder Komplexen in der Schnmelze nicht mit Sicherheit nachweisen läßt. Wenn auch noch die Untersuchungen der Transportkoeffizienten der Thermodiffusion abgeschlossen sind, können wir eine genauere Vorstellung von der Struktur niedrigschmelzender Salze gewinnen.

Herrn Prof. Dr. R. Haase danke ich für die großzügige Förderung der hier beschriebenen eigenen Arbeiten. Ein Teil dieser Arbeiten wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert, der ebenfalls unser Dank gilt.

Eingegangen am 7. Mai 1973 [A 6]

- [1] Y. K. Delimarskii u. B. F. Markov: *Electrochemistry of Fused Salts*. Sigma Press, Washington 1961.
- [2] M. Blander: *Molten Salt Chemistry*. Interscience, New York 1964.
- [3] B. R. Sundheim: *Fused Salts*. McGraw-Hill, New York 1964.
- [4] J. Lumsden: *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*. Academic Press, London 1966.
- [5] H. Bloom: *The Chemistry of Molten Salts*. Benjamin, New York 1967.
- [6] G. J. Janz: *Molten Salts Handbook*. Academic Press, New York 1967.
- [7] G. J. Janz, F. W. Dampier, G. R. Lakshminarayanan, P. K. Lorenz u. R. P. T. Tomkins: *Molten Salts*. US Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1968. Vol. I: NSRDS - NBS - 15, Vol. II: SSRDS - NBS - 18.
- [8] G. Mamantov: *Molten Salts*. Dekker, New York 1969.
- [9] J. Braunstein, G. Mamantov u. G. P. Smith: *Advances in Molten Salt Chemistry*. Band I. Plenum Press, New York 1971; Band II, 1973.
- [10] J. L. Copeland: *Transport Properties of Ionic Liquids*. Gordon and Breach, New York 1971.
- [11] C. T. Moynihan in S. Petrucci: *Ionic Interactions: From Dilute Solutions to Fused Salts*. Band I. Academic Press, New York 1971.
- [12] G. E. Blomgren u. E. R. Van Artsdalen, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **11**, 273 (1960).
- [13] O. J. Kleppa, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **16**, 187 (1965).
- [14] S. J. Yosim u. H. Reiss, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **19**, 59 (1968).
- [15] C. A. Angell, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **22**, 429 (1971).
- [16] M. Temkin, *Acta. Physicochim. URSS* **20**, 411 (1945).
- [17] T. Forland, *Norg. Tek. Vitenskapsakad. Ser. 2, No. 4* (1957).
- [18] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **10**, 51 (1942).
- [19] R. Haase, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **63**, 95 (1969).
- [20] R. Haase, *J. Phys. Chem.* **73**, 1160 (1969).
- [21] J. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **72**, 681 (1968).
- [22] J. Richter, *Z. Naturforsch.* **24a**, 835 (1969).
- [23] J. A. A. Ketelaar u. B. Vos, *Monatsh. Chem.* **102**, 1284 (1971).
- [24] S. Sehm, *Dissertation*. Technische Hochschule Aachen 1971.
- [25] J. A. A. Ketelaar u. A. Dammers-deKlerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 322 (1964).
- [26] J. A. A. Ketelaar u. A. Dammers-deKlerk, *Proc. Kon. Ned. Akad. Wetensch. B* **68**, 169 (1965).
- [27] J. Richter u. S. Sehm, *Z. Naturforsch.* **27a**, 141 (1972).
- [28] J. Richter, *Z. Naturforsch.* **24a**, 447 (1969).
- [29] K. Kawamura u. M. Okada, *Electrochim. Acta* **16**, 1151 (1971).
- [30] F. R. Duke, R. W. Laity u. B. Owens, *J. Electrochem. Soc.* **104**, 299 (1957).
- [31] P. M. Aziz u. F. E. W. Wetmore, *Can. J. Chem.* **30**, 779 (1952).
- [32] R. Haase, *Z. Naturforsch.* **28a**, 1897 (1973).
- [33] F. R. Duke u. J. P. Cook, *Iowa State Coll. J. Sci.* **33**, 81 (1958).
- [34] J. Richter u. E. Amkreutz, *Z. Naturforsch.* **27a**, 280 (1972).
- [35] R. Haase u. J. Richter, *Z. Naturforsch.* **24a**, 418 (1969).
- [36] E. Amkreutz, *Dissertation*. Technische Hochschule Aachen 1971.
- [37] E. O. Timmermann u. J. Richter, *Z. Naturforsch.* **26a**, 1717 (1971).
- [38] W. Jost: *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*. Academic Press, New York 1952.
- [39] R. Haase: *Thermodynamik irreversibler Prozesse*. Steinkopff, Darmstadt 1963; *Thermodynamics of Irreversible Processes*. Addison-Wesley, London (1969).
- [40] J. G. Albright u. R. Mills, *J. Phys. Chem.* **69**, 3120 (1965); **72**, 11 (1968).
- [41] R. J. Bearman, *J. Phys. Chem.* **65**, 1961 (1961).
- [42] A. Lundén u. V. Ljubimov, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1558 (1968).
- [43] H. J. V. Tyrrel: *Diffusion and Heat Flow in Liquids*. Butterworth, London 1961.
- [44] J. Richter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.
- [45] A. S. Dworkin, R. B. Escue u. E. R. Van Artsdalen, *J. Phys. Chem.* **64**, 872 (1960).
- [46] J. O'M. Bockris u. S. W. Hooper, *Disc. Faraday Soc.* **32**, 218 (1961).
- [47] S. Djordjevic u. H. J. Hills, *Trans. Faraday Soc.* **56**, 269 (1960).
- [48] C.-A. Sjöblom, *Dissertation*. Chalmers University, Göteborg 1968.
- [49] C. A. Angell u. J. O'M. Bockris, *J. Sci. Instrum.* **35**, 458 (1958).
- [50] L.-E. Wallin, *Z. Naturforsch.* **17a**, 191, 195 (1962).
- [51] E. P. Honig, *Dissertation*. Universität Amsterdam 1964.
- [52] J. A. A. Ketelaar u. E. P. Honig, *J. Phys. Chem.* **68**, 1596 (1964).
- [53] J. A. A. Ketelaar u. J. C. Kwak, *J. Phys. Chem.* **71**, 1149 (1967).
- [54] C. A. Angell u. J. W. Tomlinson, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 2312 (1965).
- [55] F. Lantelme u. M. Chemla, *Bull. Soc. Chim.* **30**, 969 (1963).
- [56] C. A. Angell u. J. W. Tomlinson, *Disc. Faraday Soc.* **32**, 237 (1961).
- [57] J. O'M. Bockris, S. V. Tricklebank u. L. Nanis, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 807 (1964).
- [58] J. O'M. Bockris, M. K. Nagarajan u. L. Nanis, *J. Phys. Chem.* **68**, 2726 (1964).
- [59] A. Klemm u. E. Berne, *Z. Naturforsch.* **8a**, 400 (1953).
- [60] E. R. Van Artsdalen, D. Brown, A. S. Dworkin u. F. J. Miller, *J. Amcr. Chem. Soc.* **78**, 1772 (1956).
- [61] C. A. Angell, *J. Phys. Chem.* **69**, 399 (1965).
- [62] J. A. A. Ketelaar u. E. P. Honig, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 190 (1966).
- [63] C.-A. Sjöblom, *Z. Naturforsch.* **20a**, 1572 (1965).
- [64] C.-A. Sjöblom u. J. Andersson, *Z. Naturforsch.* **21a**, 276 (1966).
- [65] J. O'M. Bockris u. M. K. Nagarajan, *J. Phys. Chem.* **70**, 1854 (1966).
- [66] R. Haase u. M. Stry, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **57**, 56 (1968).
- [67] J. Richter, *Z. Naturforsch.* **25a**, 373 (1970).
- [68] C.-A. Sjöblom u. A. Behn, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1774 (1968).
- [69] S. E. Gustafsson, L. E. Wallin u. T. E. G. Arvidsson, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1261 (1968).
- [70] S. E. Gustafsson, T. E. G. Arvidsson u. S. A. Afsenius, *J. Chem. Phys.* **53**, 2621 (1970).
- [71] R. W. Laity u. M. P. Miller, *J. Phys. Chem.* **68**, 2145 (1964).
- [72] C. E. Thalmayer, S. Bruckenstein u. D. M. Gruen, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 247 (1964).

- [73] C.-A. Sjöblom, D. Andreasson u. A. Behn, Z. Naturforsch. 25a, 700 (1970).
 [74] J. Richter, Z. Naturforsch. 28a, 492 (1973).
 [75] P. Duby u. E. Townsend, Jr., J. Electrochem. Soc. 115, 605 (1968).
 [76] J. Richter, Z. Naturforsch. 25a, 1757 (1970).

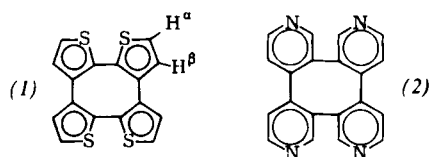
- [77] B. R. Sundheim u. J. D. Kellner, J. Phys. Chem. 69, 1204 (1965).
 [78] A. Klemm, Z. Naturforsch. 8a, 397 (1953); 17a, 805 (1962).
 [79] J. Richter, noch unveröffentlicht.
 [80] L. V. Woodcock in: The Applications of Computer Techniques in Chemical Research. The Institute of Petroleum, London W1M 8AR, 1972.

ZUSCHRIFTEN

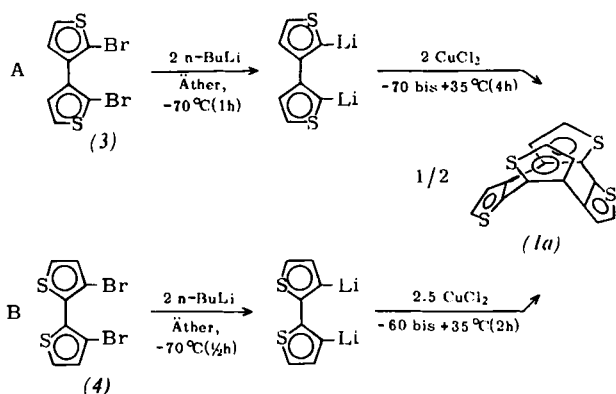
Darstellung und Eigenschaften von Cyclo-octa[1,2-b:4,3-b':5,6-b'':8,7-b''']tetrathiophen^{[1]**}

Von Bernd Greving, Annegret Woltermann und Thomas Kauffmann^[*]

Durch formales Verknüpfen von Arenen^[2] zu Makrocyclen entstehen Cyclopolyarene. Es kann kaum zweifelhaft sein, daß man im heterocyclischen Bereich dieser Substanzklasse Vertreter mit ausgeprägt nucleophiler bzw. elektrophiler Aktivität^[3] antreffen wird, wenn wie bei den Cyclotetraarenen (1) bzw. (2)^[4] ausschließlich Kerne einer Kategorie cyclisch verbunden sind. Wo dies nicht der Fall ist, kann vermutet werden, daß es zu einer gewissen Kompensation der für die Einzelkerne typischen nucleophilen bzw. elektrophilen Eigenschaften kommt^[5, 6].

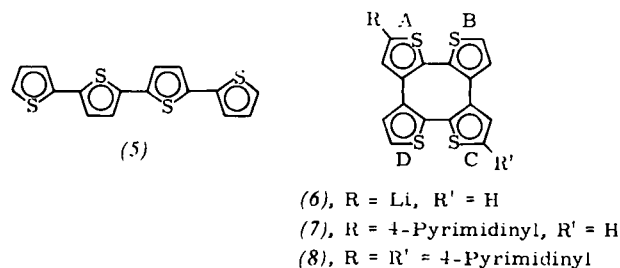


Zur Klärung der Verhältnisse haben wir zunächst das farblose Cyclotetraaren (1) [Fp=254°C (aus Chloroform/Äther 2:1)] wie angegeben aus dem Dibromid (3)^[7] (Weg A) oder (4)^[8] (Weg B) synthetisiert^[9]. Das in 25- bzw. 18proz. Ausbeute erhaltene (1) ist nach Molekülmodellen nicht eben, sondern besitzt die „Doppelwannestruktur“ (1a).



Nach dem ¹H-NMR-Spektrum [(CDCl₃, TMS, 100 MHz), 2 Dubletts bei δ=6.93 (H^β) und 7.34 (H^α) (1:1); J_{α,β}=5.2 Hz] handelt es sich bei den Kernen von (1) um typische π-Elektro-

nenüberschuß-Kerne (Thiophen: δ=7.00 bis 7.40). Sie stehen miteinander in elektronischer Wechselwirkung, denn im UV-Spektrum (10⁻⁴ M Chloroformlösung) ist das Absorptionsmaximum im Vergleich zu Thiophen bathochrom verschoben [(1): λ_{max}=278 nm (ε=18000); Thiophen: λ_{max}=239 nm (ε=5600)]. Da das Absorptionsmaximum zwischen dem des 2,2'-Bithienyls [λ_{max}=297 nm (ε=12300)] und 3,3'-Bithienyls [λ_{max}=263 nm (ε=19000)] liegt, ist anzunehmen, daß sich die Mesomerie im wesentlichen jeweils auf zwei benachbarte Kerne beschränkt. Wie bei den beiden Bithienylen findet sich im Spektrum von (1) zusätzlich eine starke Bande bei 242 nm (ε=11000), die einen separaten Elektronenübergang in den einzelnen Thiophenkernen anzeigt.



Während am vergleichbaren offenkettigen Tetraaren (5) bisher ein Wasserstoff-Lithium-Austausch nicht gelungen ist^[10], konnte (1) glatt lithiiert werden. Die Reaktion mit 1 mol Butyllithium in THF bei 0 °C (1/2 h) verlief praktisch quantitativ. Es dürfte sich hauptsächlich die Monolithiumverbindung (6) gebildet haben, denn durch anschließendes Umsetzen mit 1.2 mol Pyrimidin (3 h bei 0 °C, dann 1 h bei 65 °C) und Oxidation der hydrolysierten Reaktionsprodukte mit KMnO₄ in Aceton bei 20 °C (ein Teil des Produkts (7) ist schon vor der Oxidation nachweisbar) wurden neben unverändertem (1) (52%) als Hauptprodukte das gelbe Monopyrimidinyl-Derivat (7) [Fp=245–247 °C (aus Äthanol/Chloroform 1:1); Ausb. 79% bez. auf umgesetztes (1)] und ein ebenfalls kristallines gelbes Dipyrimidinyl-Derivat [Fp=205–207 °C (aus Äthanol); Ausb. 9% bez. auf umgesetztes (1)] isoliert. Eine sichere Entscheidung, ob im Dipyrimidinyl-Derivat der zweite Substituent gemäß (8) am Kern C oder in α-Stellung des Kerns B oder D haftet, steht noch aus. Bei zwei weiteren gelben Substanzen (vermutlich ebenfalls Dipyrimidinyl-Derivate) verhinderte ihre äußerst geringe Menge bisher die Reindarstellung.

In der Lithiumverbindung (6), in deren Pyrimidin-Addukt und in (7) ist einer der vier Thiophenkerne durch den Substituenten elektronisch modifiziert. Da Dipyrimidinyl-Derivate offenbar in weit geringerer Menge als das Monopyrimidinyl-Derivat entstanden, scheint sich diese Modifizierung elektronisch auf die übrigen drei Thiophenkerne auszuwirken und die Zweitsubstitution zu erschweren.

[*] Dipl.-Chem. B. Greving, A. Woltermann und Prof. Dr. Th. Kauffmann Organisch-Chemisches Institut der Universität 44 Münster, Orleans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.