

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

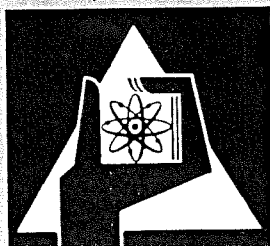
Juli 1969

KFK 1077

Institut für Kernverfahrenstechnik

Druckeinfluß auf die Mischungslücke von Natrium-Ammoniak-Lösungen

U. Schindewolf, G. Lang, K.W. Böddeker



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE

Druckeinfluß auf die Mischungslücke von Natrium-Ammoniak-Lösungen

Von

U. SCHINDEWOLF, G. LANG und K. W. BÖDDEKER

Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 24. Februar 1969)



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
FRANKFURT AM MAIN

1969

Zusammenfassung

Der Nichtmetall–Metall–Übergang der Natrium-Ammoniak-Lösungen wird – wie aus Leitfähigkeitsmessungen folgt – mit steigendem Druck zu höheren Metallkonzentrationen verschoben. In der vorliegenden Untersuchung wird gezeigt, daß die Mischungslücke der Lösungen bei Druckeinwirkung eine gleichsinnige Verschiebung erfährt. Damit wird die Hypothese von Mott gestützt, nach der die Mischungslücke ursächlich mit dem Übergang Nichtmetall–Metall zusammenhängt. Aus den Messungen folgt, daß dieser Übergang mit einer Volumenaufweitung des Systems verbunden ist.

I. Einleitung

Die Lösungen der Alkalimetalle in Ammoniak¹ erfahren bei Steigerung der Metall-Konzentration über 0,5 m einen Übergang vom nichtmetallischen zum metallischen Zustand, der sich z.B. durch einen Anstieg der Äquivalentleitfähigkeit um mehrere Zehnerpotenzen zu erkennen gibt². In den Konzentrationsbereich des stärksten Leitfähigkeitsanstiegs (1 bis 2 m, Metallmolenbruch 0,025 bis 0,05) fällt bei tiefen Temperaturen eine nach oben geschlossene Mischungslücke

¹ Vgl. G. LÉPOUTRE und M. J. SIENKO, *Solutions Métal Ammoniac*, Benjamin, New York 1964. – J. JANDER in G. JANDER, H. SPANDAU und C. C. ADDISON, *Chemie in nichtwäßrigen ionisierenden Lösungsmitteln*, Bd. 1, 1. Vieweg, Braunschweig 1966. – J. C. THOMPSON, in J. J. LAGOWSKI, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Bd. 2. Academic Press, New York 1967. – U. SCHINDEWOLF, *Angew. Chem.* **80** (1968) 165.

² C. A. KRAUS, *J. Amer. chem. Soc.* **43** (1921) 749.

(vgl. Abb. 2 oberste Kurve), in der sich die Lösungen in eine verdünnte nichtmetallische und eine konzentrierte metallische Lösung auf-trennen³. Die kritischen Werte der Mischungslücke sind z.B. für Natrium $T_K = -41,6^\circ\text{C}$ und $c_K = 1,73 \text{ m} \hat{=} \text{Molenbruch } 0,04$. In den Lösungen der anderen Alkalimetalle hat die Mischungslücke eine niedrigere kritische Temperatur, jedoch nahezu die gleiche kritische Konzentration.

Nach der Theorie von MOTT⁴ steht die Entmischungserscheinung mit dem Übergang Nichtmetall—Metall in ursächlichem Zusammen-hang. Danach wäre zu erwarten, daß die Entmischung in ähnlicher Weise von den Versuchsparametern abhängt wie z.B. die elektrische Leitfähigkeit. In einer früheren Arbeit konnten wir zeigen⁵, daß die elektrische Leitfähigkeit von Natrium-Ammoniak-Lösungen im Kon-zentrationsbereich des stärksten Leitfähigkeitsanstieges einen großen negativen Druckkoeffizienten hat. Der Steilanstieg der Leitfähigkeit und damit der Übergang zum metallischen Zustand werden also durch Druckeinwirkung zu höheren Metallkonzentrationen verschoben. In der folgenden Notiz wird über eine entsprechende Verschiebung der Mischungslücke der Natriumlösungen bei Druckeinwirkung berichtet.

II. Durchführung der Messungen

Als Indikator für die Entmischung der undurchsichtigen Lösung wurde der elektrische Widerstand benutzt, der sich bei einsetzender Entmischung momentan stark erhöht. Der erhöhte Widerstand des entmischten Systems ist durch den hohen Widerstand der verdünnten Lösung bedingt, die mit der gleichzeitig entstehenden konzentrierten Lösung dispergiert ist.

Die Messungen unter Normaldruck wurden in einer gläsernen Leitfähigkeitsmeßzelle durchgeführt, die mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und in einem Thermostaten langsam abgekühlt wurde.

Die Messungen unter Druck wurden in der früher beschriebenen Hochdruck-Leitfähigkeitszelle⁵ durchgeführt, in die die zu unter-suchende Lösung unter 2000 at eingefüllt wurde. Nach Einregeln der gewünschten Temperatur wurde der Druck langsam erniedrigt. Der Widerstand der homogenen Lösung nahm entsprechend dem Druck-

³ C. A. KRAUS und W. W. LUCASSE, J. Amer. chem. Soc. **44** (1922) 1949.

⁴ N. F. MOTT, Phil. Mag. **6** (1961) 287. — N. F. MOTT et al., Physica Status Solidi [Berlin] **21** (1967) 343.

⁵ U. SCHINDEWOLF, K. W. BÖDDEKER und R. VOGELSGESANG, Ber. Bunsen-ges. physik. Chem. **70** (1966) 1161.

koeffizienten des Widerstandes mit abnehmendem Druck ab. Im Moment der Widerstandserhöhung, also im Moment der einsetzenden Entmischung wurden der Druck und die zugehörige Temperatur, die sich während der Dekompression geringfügig erniedrigt hatte, abgelesen. Durch anschließende schnelle Druckerhöhung und die mit der Kompression verbundene Temperaturerhöhung wurde die Entmischung rückgängig gemacht. — Nur wenn die Rückvermischung so schnell erzwungen werden konnte, daß eine merkliche räumliche Trennung der beiden verschiedenen schweren Phasen nicht erfolgt war (gleiche Leitfähigkeit der Lösung unter gleichen Bedingungen vor der Entmischung und nach der Rückvermischung), wurde dieselbe Lösung erneut zu einer Messung bei veränderten Bedingungen herangezogen.

Die beschriebene Methode, den Druck bei konstanter Temperatur bis zum Erreichen des Entmischungspunktes zu erniedrigen, war günstiger als die, bei konstantem Druck die Temperatur zu erniedrigen, weil Druckänderungen schneller vorgenommen werden konnten als Temperaturänderungen.

Die Natriumkonzentration der untersuchten Lösungen, die durch Aufdestillieren von wasserfreiem Ammoniak auf gereinigtes Natrium hergestellt wurden, ergab sich einerseits aus der Einwaage, andererseits aus der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen bei $-33,5^{\circ}\text{C}$ und 1 at^2 .

III. Versuchsergebnisse

In Abb. 1 sind für zwei nacheinander in die Hochdruckeinrichtung eingefüllte Lösungen mit einer Na -Konzentration von $2,5\text{ m}$ die zueinander gehörigen Werte von Temperatur und Druck eingetragen, bei denen die Entmischung eintritt. Bei beiden Meßreihen wurde die Temperatur der Lösung zunächst erniedrigt und dann wieder erhöht. Die Darstellung zeigt, daß die Entmischungstemperatur der Lösung innerhalb der Fehlergrenze linear mit steigendem Druck abnimmt.

Aus Abb. 1 und den entsprechenden Darstellungen für Lösungen anderer Natrium-Konzentrationen ($0,85$ bis $3,3\text{ m}$) wurden die zu den Drucken 500 , 1000 , 1500 at gehörenden Entmischungstemperaturen entnommen, die in Abb. 2 über der Konzentration aufgetragen sind. Die zum Druck 1 at gehörige Entmischungskurve, die durch Messungen in der Glasapparatur erhalten wurde, stimmt mit den Literaturwerten sowie mit den durch Extrapolation auf den Druck 1 at in der Hochdruckapparatur gewonnenen Werten überein. Abb. 2 zeigt, daß die

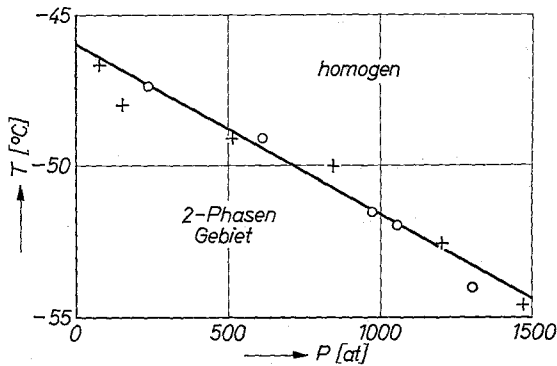


Abb. 1. Zusammengehörige Werte von Druck und Temperatur, bei denen Entmischung stattfindet. ($C_{Na} = 2,5$ m) (zwei unabhängige Meßreihen)

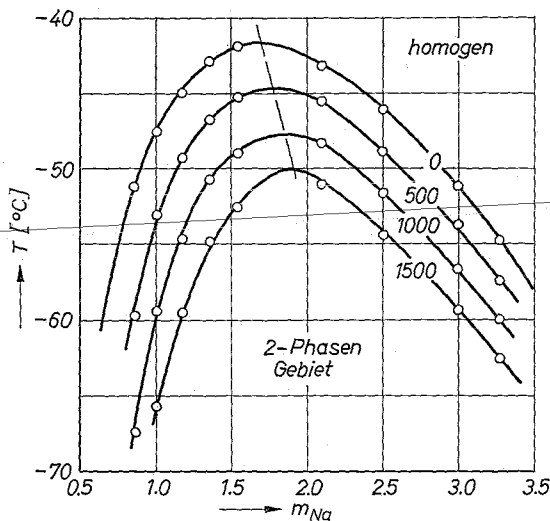


Abb. 2. Mischungslücke des Systems Natrium-Ammoniak bei verschiedenen Drücken (atm)

kritische Temperatur der Mischungslücke mit zunehmendem Druck zu kleineren Werten und die kritische Konzentration zu höheren Werten verschoben werden.

IV. Diskussion

Die Messungen ergeben also die erwartete Parallele im Einfluß des Druckes auf die Konzentration des stärksten Leitfähigkeitsanstiegs der Natrium-Ammoniak-Lösungen⁵ und auf die kritische Konzentration

ihrer Mischungslücke: beide werden je 1000 at um etwa 10% erhöht. Das Ergebnis stützt also die MOTTSCHE Annahme⁴, daß die Mischungslücke ebenso wie der steile Leitfähigkeitsanstieg mit dem Übergang zum metallischen Zustand verbunden ist.

Dieser Übergang erfolgt bei Drucksteigerung erst bei höheren Konzentrationen. A priori sollte man den umgekehrten Druckeffekt erwarten, da durch die Kompression der Lösung die Volumenkonzentration erhöht und damit der mittlere Abstand der Metallatome erniedrigt wird. Das gegenteilige Verhalten läßt sich jedoch deuten unter der Annahme, daß das gelöste Natrium im metallischen Zustand ein größeres Molvolumen hat als im nichtmetallischen Zustand, so daß das metallische System der Wirkung des Druckes durch Übergang in den nichtmetallischen Zustand auszuweichen versucht. Eine Stütze findet diese Annahme einerseits durch Dichtemessungen an Natrium-Ammoniak-Lösungen⁶, andererseits durch die beobachtete Verschiebung der kritischen Temperatur der Mischungslücke unter Druck.

Aus der Thermodynamik binärer Systeme folgt, daß die durch Druck bedingte Änderung der kritischen Temperatur der Mischungslücke eines binären Systems durch den Quotienten der zweiten Ableitungen des molaren Volumens \bar{V} und der molaren Entropie \bar{S} der Mischung nach dem Molenbruch x einer der beiden Komponenten am kritischen Punkt gegeben ist⁷:

$$dT_k/dp = \frac{(\partial^2 \bar{V}/\partial x^2)_k}{(\partial^2 \bar{S}/\partial x^2)_k} \quad (1)$$

Die Definition der beiden auf 1 Mol der Mischung mit den beiden Komponenten 1 und 2 bezogen Größen \bar{V} und \bar{S} ist:

$$\bar{V} = x_1 V_{01} + x_2 V_{02} + \Delta V(x) \quad (2)$$

$$\bar{S} = x_1 S_{01} + x_2 S_{02} + \Delta S(x) \quad (3)$$

\bar{V}_{0i} und \bar{S}_{0i} sind das molare Volumen bzw. die molare Entropie der reinen Komponente i . $\Delta V(x)$ und $\Delta S(x)$ sind die auf ein Mol der

⁶ C. A. KRAUS, E. S. CARNEY und W. C. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927) 2206. — E. HUSTER, Ann. Physik. **33** (1938) 477.

⁷ R. REHAGE, Z. Naturforsch. **10a** (1955) 316. — R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956. — I. PRIGOGINE und R. DEFAY, Chemische Thermodynamik, Leipzig 1962. — G. SCHNEIDER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **70** (1966) 497.

Mischung bezogenen Volumen- bzw. Entropieänderungen des Systems beim Mischen.

$(\partial^2 \bar{S} / \partial x^2)_k$ ist, wie die thermodynamische Behandlung zeigt⁷, bei einem binären System mit oberer kritischer Entmischungstemperatur immer negativ. Da dT_k/dp nach den mitgeteilten Messungen für die $Na-NH_3$ -Lösungen negativ ist, muß $(\partial^2 \bar{V} / \partial x^2_{Na})_k$ bzw. $(\partial^2 \Delta V / \partial x^2_{Na})_k$ nach Gleichung (1) und (2) ein positives Vorzeichen haben. Die Auftragung von \bar{V} oder ΔV gegen x_{Na} muß im Bereich des kritischen Punktes eine nach oben gekrümmte Kurve ergeben.

Da nach Dichtemessungen $\Delta V(x)$ im gesamten Konzentrationsbereich positiv ist, bedeutet dies, daß $\Delta V(x)$ stärker als linear mit der Konzentration ansteigt. Daraus folgt weiter, daß das auf ein Mol gelöstes Natrium bezogene Zusatzvolumen $[\Delta V(x)/x_{Na}]$ bzw. das scheinbare Molvolumen des gelösten Natriums $[\Delta V(x)/x_{Na} + V_{0Na}]$ im Bereich des kritischen Punktes der Mischungslücke, also im Bereich des Übergangs Nichtmetall–Metall mit der Konzentration ansteigt*.

Wir danken Herrn K. MAURER für seine Hilfe bei der Durchführung der Experimente.

Zusatz bei der Korrektur. Ergänzende Messungen haben ergeben, daß im System $Na-NH_3-ND_3$ die kritische Temperatur der Mischungslücke bei gleichbleibender kritischer Konzentration linear mit dem Deuteriumgehalt steigt ($Na-NH_3$: $-41,6^\circ C$; $Na-ND_3$: $-31,3^\circ C$). Der Deuteriumgehalt der beiden jeweils im Gleichgewicht stehenden Phasen ist innerhalb 2% gleich, d. h. die Entmischung der Lösung ist nicht mit einer Isotopenentmischung verbunden. — In $Na-K$ -Lösungen sinkt die kritische Temperatur der Mischungslücke linear mit steigendem Kaliumanteil ($K-NH_3$: $-70,2^\circ C$). — Bei Natriumhalogenidzusatz wird die Mischungslücke unter Erhöhung der kritischen Parameter aufgeweitet ($Cl^- < Br^- < J^-$); Druckerhöhung wirkt dieser Verschiebung entgegen.

* Im Gegensatz zu den $Na-NH_3$ -Lösungen haben bei allen anderen untersuchten niedermolekularen binären Mischungen mit einer oben geschlossenen Mischungslücke ΔV und $(\partial^2 V / \partial x^2)_k$ entgegengesetztes Vorzeichen, d. h. die kritische Temperatur der Mischungslücke wird bei $\Delta V > 0$ durch Druckwirkung erhöht und umgekehrt bei $\Delta V < 0$ erniedrigt?