

Zur Abschätzung der kritischen und reduzierten Eigenschaften von Kaliumchlorid*

Von

F. Kohler

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 23. Juli 1971)

*About the Estimation of Critical and Reduced Properties of
Potassium Chloride*

The critical temperature of KCl is estimated by a linear extrapolation of the molar free surface energy. Then the critical density is deduced from an extrapolation of the rectilinear diameter and the critical pressure from a linear extrapolation of the logarithm of the vapour pressure versus the reciprocal temperature. With the estimated data ($T_c = 3000$ K, $P_c = 220$ bar, $\rho_c = 0.193$ g cm⁻³) the reduced properties of KCl are investigated and compared with other substances. The largest deviation is in the behaviour of the reduced density: That of KCl near the triple point is larger than that of other substances by a factor of 2—3. This is caused mainly by the electrostriction in the ionic melt.

Die kritische Temperatur von KCl wird auf Grund einer linearen Extrapolation der molaren freien Oberflächenenergie abgeschätzt. Dann folgt die kritische Dichte aus einer Extrapolation des geradlinigen Durchmessers und der kritische Druck aus einer linearen Extrapolation des Logarithmus des Dampfdruckes gegen die reziproke Temperatur. Mit den abgeschätzten kritischen Daten ($T_c = 3000$ K, $P_c = 220$ bar, $\rho_c = 0,193$ g cm⁻³) werden die reduzierten Eigenschaften von KCl untersucht und mit anderen Substanzen verglichen. Die größte Abweichung tritt im Dichteverhalten auf: Die reduzierte Dichte von KCl in der Nähe des Tripelpunktes übersteigt die reduzierte Dichte anderer Substanzen um einen Faktor 2—3. Diese Besonderheit wird vor allem durch die Elektrostriktion in der Ionenschmelze verursacht.

Einleitung

Es erscheint von großem Interesse, die reduzierten thermodynamischen Eigenschaften von verschiedenen Stoffklassen miteinander zu

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *Matthias Pailer* zum 60. Geburtstag gewidmet.

vergleichen. Während ein solcher Vergleich auf der Basis des Theorems der übereinstimmenden Zustände für Flüssigkeiten, bei denen die Dispersionsenergie den Hauptanteil an zwischenmolekularer Anziehungsenergie ausmacht, schon sehr weitgehend ausgearbeitet wurde¹, sind die kritischen Daten von einigen Metallen erst seit kurzem bekannt² und diejenigen von Ionenschmelzen noch unbekannt. Um wenigstens vorläufige Aussagen über die reduzierten Eigenschaften von Ionenschmelzen machen zu können, müssen die kritischen Daten durch Extrapolation geschätzt werden. Eine solche Abschätzung ist von *McGonigal*³ für NaCl und KCl lediglich auf Grund von Dichtemessungen durchgeführt worden. In der vorliegenden Arbeit wird eine Verbesserung dieser Abschätzung für KCl versucht, wobei auch Literaturdaten der Oberflächenspannung herangezogen werden. Die Beschränkung auf KCl erfolgt, weil einerseits KCl die am besten untersuchte Ionenschmelze sein dürfte und weil andererseits der Größenunterschied zwischen Kation und Anion gering ist, so daß der Einfluß dieses Größenunterschiedes auf die reduzierten Eigenschaften nicht ins Gewicht fallen dürfte.

Die Temperaturabhängigkeit der reduzierten Oberflächenspannung

Nach *Guggenheim* ist die Oberflächenspannung σ von einfachen Flüssigkeiten durch die Beziehung

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{11/9} \quad (1)$$

gegeben, wobei die Größe $\sigma_0 V_c^{2/3} T_c^{-1} = \Sigma_0$ einen universellen Wert haben sollte* (hiebei ist V_c das kritische Molvolumen, T_c die kritische Temperatur). Die Differenz zwischen den Dichten von Flüssigkeit und koexistierendem Gas kann mit

$$\rho_{fl} - \rho_g = C \rho_c \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/3} \quad (2)$$

angesetzt werden, wobei ρ_c die kritische Dichte ist und C für Edelgase den Wert $7/2$ annimmt. Im Fall polarer und anisotroper Flüssigkeiten wächst $\rho_{fl} - \rho_g$ etwas stärker mit sinkender Temperatur an. Näherungsweise könnte man dies mit einer größeren Proportionalitätskonstante C

* Um die universelle Konstante dimensionslos zu machen, sollte man noch mit $N_L \frac{1}{3}$ multiplizieren und durch die Gaskonstante dividieren. Das wird hier unterlassen, um einerseits Anschluß an die Zahlenwerte *Guggenheims*¹ und andererseits an die bekannten Werte der *Eötvös*-Konstanten zu haben.

ausdrücken⁴. Aus Gl. (2) und Gl. (1) folgt die empirische Beziehung von *Katayama*⁵,

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho_{fl} - \rho_g} \right)^{2/3} = K (T_c - T) \tag{3}$$

in der *M* das Molekulargewicht und *K* eine Konstante darstellt, welche sich aus Gl. (1) und (2) zu

$$K = \sigma_0 M^{2/3} (C \rho_c)^{-2/3} T_c^{-1} = \Sigma_0 C^{-2/3} \tag{4}$$

ergibt. Aus Gl. (3) folgt bei Vernachlässigung von ρ_g gegenüber ρ_{fl} die Regel von *Eötvös*⁶. Aus Gl. (4) ist ersichtlich, daß die *Eötvös*-konstante durch Σ_0 und *C* bestimmt ist und nach dem Theorem der übereinstimmenden Zustände ebenfalls einen universellen Wert besitzen sollte.

Für KCl ist ρ_{fl} und σ als lineare Temperaturfunktion für einen Bereich von etwa 200 K oberhalb des Schmelzpunktes ($T_m = 1043$ K) gegeben, die Angaben von *Jaeger*⁷ gehen sogar bis 1440 K. In diesem Temperaturintervall kann ρ_g mit Sicherheit vernachlässigt werden. Tab. 1 faßt die Literaturdaten zusammen. *Van Artsdalen* und *Yaffe*⁸ geben neben der in Tab. 1 angegebenen Gleichung auch Meßpunkte zwischen 1073 und 1212 K an, *Jaeger* nur Meßpunkte, so daß für Tab. 1 eine lineare Temperaturfunktion zu Vergleichszwecken aus seinen Meßpunkten ermittelt werden mußte. Abb. 1 zeigt die Funktion $\sigma/\rho^{2/3}$ nach den Meßpunkten von *Jaeger*, welche die Abszisse bei $T_c = 2962$ K schneidet. Rechnet man aus den Gleichungen von *van Artsdalen* und *Yaffe* bzw. *Bloom*, *Davis* und *James*⁹ die Funktion $\sigma/\rho^{2/3}$ für 1100 K und 1200 K aus und extrapoliert linear zu höheren Temperaturen, so ergibt sich $\sigma/\rho^{2/3} = 0$ für $T_c = 3018$ K. Kombiniert man in analoger Weise die Dichteangaben von *van Artsdalen* und *Yaffe* mit den Werten der Oberflächenspannung nach *Peake* und *Bothwell*¹⁰, so folgt $T_c = 3040$ K.

Tabelle 1. Übersicht über die Literaturdaten bezüglich Dichte ρ (g cm⁻³) und Oberflächenspannung σ (erg cm⁻²) von KCl bei 1073 K

Autor	ρ	$-\text{d}\rho/\text{d}T$	σ	$-\text{d}\sigma/\text{d}T$
<i>Jaeger</i> ⁷	1,509	0,0006	95,8	0,071 ₃
<i>van Artsdalen</i> und <i>Yaffe</i> ⁸	1,5103	0,0005831		
<i>Bloom</i> , <i>Davis</i> und <i>James</i> ⁹			96,8	0,073
<i>Peake</i> und <i>Bothwell</i> ¹⁰	1,502	0,00058	96,2	0,072
<i>McGonigal</i> ³	1,488	0,000535		

Die kritischen Daten von KCl

Auf Grund der angeführten Resultate kann man $T_c = 3000 \pm 50$ K ansetzen. Dieser Wert liegt, wie aus Tab. 2 ersichtlich, an der unteren

Grenze der von *McGonigal* angegebenen Abschätzung. Da die Meßwerte von *Jaeger* das größte Temperaturintervall erfassen und im unteren Temperaturbereich von den modernen Messungen bestätigt wurden, wäre auf Grund der Extrapolation von $\sigma/\rho_{fl}^{1/2}$ eher ein Wert von T_c im Intervall 2950—3000 K zu erwarten.

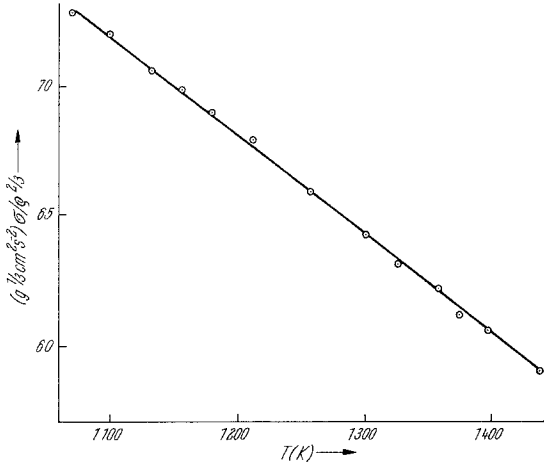


Abb. 1. Die Werte von $\sigma/\rho^{1/2}$ (in $\text{g}^{1/2} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-2}$) nach Messungen von *Jaeger*⁸ für KCl

Tabelle 2. Abschätzungen der kritischen Daten von KCl

	Diese Arbeit	<i>McGonigal</i> ³
T_c (K)	3000 ± 50	3200 ± 200
P_c (bar)	220 ± 40	$220 \begin{matrix} + 100 \\ - 70 \end{matrix}$
V_c (cm ³)	386 ± 80	$415 \begin{matrix} + 200 \\ - 100 \end{matrix}$

Extrapolation des geradlinigen Durchmessers der Koexistenzkurve (d. i. $\rho_{fl}/2$, weil ρ_g im Temperaturbereich der Meßdaten gegenüber ρ_{fl} zu vernachlässigen ist) führt mit den Werten von *van Artsdalen* und *Yaffe* auf $\rho_c = 0,193 \pm 0,029$ für $T_c = 3000 \pm 50$ K und damit auf $V_c = 386 \text{ cm}^3$. Die Unsicherheit in dem Temperaturkoeffizienten von ρ bei 1073 K, welcher $0,583 \pm 0,017 \cdot 10^{-3}$ beträgt, entspricht einem Fehler im ρ_c von $\pm 0,017$. Man kann daher ansetzen $V_c = 386 \pm 80 \text{ cm}^3$. Ernstere Fehler müßten durch eine Krümmung des Durchmessers der Koexistenzkurve bedingt sein.

Für die Abschätzung des kritischen Druckes ist in Abb. 2 $\log P/\text{Torr}$ gegen $1/T$ aufgetragen. Die Dampfdruckgleichung, welche nach *Barton* und *Bloom*¹¹ für den Bereich $650 < 10^6/T < 800$ gilt, ist ebenfalls eingetragen. Man sieht, daß die Gleichung von *Barton* und *Bloom* im angegebenen Bereich mit dem $\log P$ vs. $1/T$ -Diagramm gut übereinstimmt, sich aber bei höheren Temperaturen von der $\log P$ vs. $1/T$ -Geraden wegkrümmt. Bei den Dampfdrücken von Edelgasen und organischen

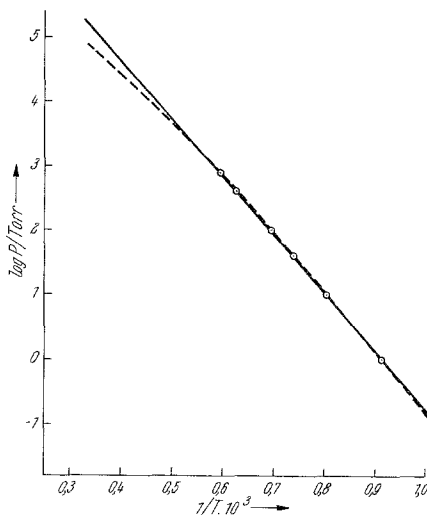


Abb. 2. $\log P/\text{Torr}$ vs. $1/T$ für KCl. Die lineare Näherung ist voll ausgezogen, die Gleichung von *Barton* und *Bloom*¹¹ strichliert

Substanzen beträgt die Abweichung der $\log P$ vs. $1/T$ -Geraden, welche auf Grund von Messungen bei tieferen Temperaturen eingetragen wird, von experimentellen Dampfdrücken in der Nähe des kritischen Punktes 1—2%. Deswegen wird hier auch für hohe Temperaturen (im Gegensatz zu *McGonigal*, welcher nach der Gleichung von *Barton* und *Bloom* extrapoliert hatte) nach der Geraden im $\log P$ vs. $1/T$ -Diagramm extrapoliert. Dies führt mit $T_c = 3000 \pm 50$ auf $P_c = 221 \pm 20$ bar. Wegen der Unsicherheit der Extrapolation nach der $\log P$ vs. $1/T$ -Geraden sind in Tab. 2 die Fehlergrenzen verdoppelt.

Die reduzierten Eigenschaften von KCl

Wenn auch die Abschätzungen von T_c , V_c und P_c mit beträchtlichen Unsicherheiten verbunden sind, so lassen sich doch für die reduzierten Eigenschaften von KCl eine Reihe interessanter Aussagen machen, welche man vom qualitativen Standpunkt aus als gesichert ansehen kann.

Zunächst ist der reduzierte Tripelpunkt $T_t/T_c = 0,348$, d. i. beträchtlich tiefer als der von den Edelgasen ($T_t/T_c = 0,56$) und auch tiefer als der von mehratomigen starren Molekülen, aber doch noch wesentlich höher als der von Metallen (z. B. ist für Hg $T_t/T_c = 0,133$). Hinsichtlich des Flüssigkeitsbereiches nimmt also KCl eine Mittelstellung zwischen den

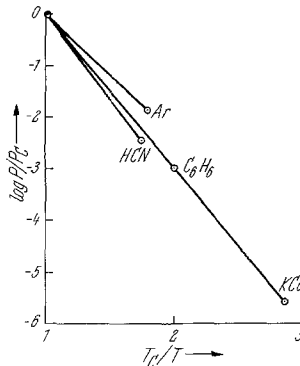


Abb. 3. Reduzierte Dampfdruckkurven zwischen kritischem Punkt und Tripelpunkt für KCl, Ar, C_6H_6 und HCN

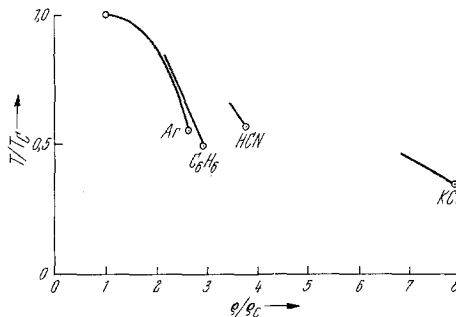


Abb. 4. Reduzierte Dichtekurven für KCl, Ar, C_6H_6 und HCN

Edelgasen und den Metallen ein, während die anderen Schmelzeigenschaften (Volumen- und Entropieänderung beim Schmelzen) weitgehend den Edelgasen entsprechen¹².

Die reduzierte Dampfdruckkurve ist im Vergleich zu anderen Substanzen¹³ in Abb. 3 aufgetragen. Hier benimmt sich KCl als ein typisch polares Molekül, ohne dramatische Abweichungen. Aus der Steigung der Dampfdruckkurve folgt ferner, daß die reduzierte Verdampfungsenthalpie $\Delta H_{\text{vap}}/RT_c$ im Bereich tiefer reduzierter Temperaturen zwar etwas, aber nicht um vieles größer ist als für Argon.

Die reduzierten Dichten sind in Abb. 4 eingetragen. Hier erweist sich eine wesentliche Verschiedenheit im Verhalten von KCl zu allen anderen

Substanzen¹³. Die reduzierte Dichte beim Tripelpunkt ist um einen Faktor 2—3 größer als diejenige der übrigen Stoffe. Diese Tatsache wird weiter unten noch diskutiert werden. Dem abnormen Dichteverhalten entspricht ein besonders großer reduzierter Ausdehnungskoeffizient¹² ($\alpha T_c = 1,15$ gegenüber einem Wert von 0,626 für Argon), während die reduzierte Kompressibilität fast derjenigen von Argon entspricht^{12, 14} ($\chi P_c = 0,00832$ gegenüber einem Wert von 0,00929 für Argon).

Schließlich soll die Oberflächenspannung ausführlicher diskutiert werden, zumal Gl. (3) zur Abschätzung von T_c benützt wurde. Tab. 3 gibt die Daten von Σ_0 , C und K für verschiedene Substanzen¹³. Dabei wurden die Gln. (1) und (2) verwendet und alle Abweichungen von dem Verhalten der Edelgase durch die Koeffizienten Σ_0 und C ausgedrückt, was sicher eine grobe Näherung darstellt. Tab. 3 zeigt deutlich, daß die in der Literatur mehrfach als abnormal klein bezeichnete *Eötvös*-konstante K [vgl. Gln. (3) und (4)] vor allem auf dem abnormalen Dichteverhalten von KCl beruht und nur zu einem geringen Teil auf Abweichungen in Σ_0 .

Tabelle 3. Die Werte von Σ_0 , C und K (Σ_0 und K in $\text{erg K}^{-1} \text{mol}^{-2/3}$) für verschiedene Substanzen (Mittelwerte für einen Temperaturbereich unterhalb des Siedepunktes)

	Ar	C ₆ H ₆	HCN	KCl
Σ_0	4,3	5,13	3,72	2,81
C	3,5	3,73	4,98	8,62
K	1,87	2,13	1,28	0,67

Abb. 5 zeigt als Beispiel einer Transporteigenschaft die reduzierte Viskosität $\eta^* = \eta V_c^{2/3} N_L^{1/2} (MRT_c)^{-1/2}$. Das Temperaturverhalten von $\ln \eta^*$ steht für die in Tab. 3 angeführten Substanzen in guter Parallele zu den Werten von Σ_0 , im Einklang mit der häufig gemachten Beobachtung, daß sich Viskosität und Oberflächenspannung ähnlich verhalten.

Diskussion des abnormalen Dichteverhaltens

Eine zwanglose Erklärung für das abnorme Ansteigen der reduzierten Dichte mit sinkender reduzierter Temperatur stellt die Elektrostriktion dar, welche durch die von den Ionenladungen herrührenden elektrischen Felder verursacht ist. Derzeit stehen leider nicht genügend Meßdaten zur Verfügung, um diese Erklärung quantitativ zu verifizieren; doch können Abschätzungen getroffen werden, welche zeigen, daß die Abweichung im Dichteverhalten mit der Größenordnung der Elektrostriktion übereinstimmt.

Die Abweichung des Molvolumens in der Nähe des Tripelpunktes entspricht etwa einer Kontraktion von 70 cm^3 . Untersuchungen von *Moesveld* und *Hardon*¹⁵ an 1M-Lösungen von komplexen Kobaltverbindungen bzw. an Lösungen von Säureamiden + Wasser einerseits, von Ammoniaksalzen andererseits zeigten Kontraktionen beim Übergang von Neutramolekülen zu entsprechenden einwertigen Ionen. Und zwar verminderte sich das Molvolumen des gelösten Stoffes (oder der gelösten Stoffe) um $7\text{--}10 \text{ cm}^3$ in wäbr. und um 17 cm^3 in alkohol. Lösung. In einer Ionenschmelze ist die mittlere lokale Feldstärke wegen der dichter

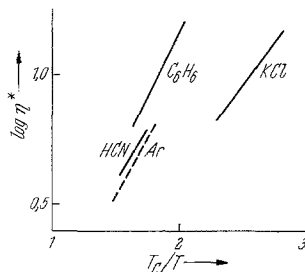


Abb. 5. Der Logarithmus der reduzierten Viskosität $\eta^* = \eta V_c^{3/2} N_L^{1/2} (MRT_c)^{-1/2}$ gegen die reziproke reduzierte Temperatur für KCl, Ar, C_6H_6 und HCN

gepackten Ladungen und der relativ geringen Dielektrizitätskonstanten¹⁶ zweifellos wesentlich höher als in den untersuchten Beispielen, so daß auch eine wesentlich größere Elektrostriktion zu erwarten ist.

Eine zweite Abschätzungsmöglichkeit ergibt sich auf Grund der thermodynamischen Beziehung für die Elektrostriktion. Das Differential der *Gibbsschen* Freien Enthalpie kann mit Einschluß eines Termes für elektrische Energie geschrieben werden:

$$dg = -s dT + v dP + (1/4\pi) \int \vec{E} \cdot d(\epsilon \vec{E}) dv + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

In unserem Fall ist \vec{E} als mittlere lokale Feldstärke aufzufassen. Integration über das Gesamtvolumen und Anwendung einer *Maxwell*-beziehung ergibt

$$\left(\frac{\partial v}{\partial (\epsilon \vec{E})} \right)_P = \frac{v \vec{E}}{4\pi} \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial P} \right)_{\epsilon \vec{E}} = - \frac{v \vec{E}}{4\pi} \frac{\vec{E}}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial P} \quad (6)$$

Über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten ϵ liegt bei Ionenschmelzen kein Material vor. Bei verschiedenen polaren Flüssigkeiten zeigte¹⁷ sich jedoch, daß $\partial \ln \epsilon / \partial P$ etwa in der Größenordnung der isothermen Kompressibilität ist, was bei Abwesenheit von einschneidenden Strukturänderungen sehr plausibel ist. Macht man nun die

Annahme, daß dies auch für KCl gilt und daher $\partial \ln \varepsilon / \partial P = 4 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ beträgt, und macht man ferner die Annahme, daß eine Änderung der inneren Feldstärke von Null auf den Endwert \vec{E}_e einem Anstieg von ε von 2 auf 20 (einem Mittelwert von untersuchten Nitratschmelzen) entspricht, so erhält man

$$\ln \frac{v_e}{v_0} = -\frac{4 \cdot 10^{-5}}{4 \pi} \int_0^{\vec{E}_e} \left(2 \vec{E} \, d\vec{E} + 36 \frac{\vec{E}^2}{\vec{E}_e} \, d\vec{E} \right) \quad (7)$$

Nun ist nur noch eine Abschätzung für das mittlere lokale Feld zu treffen. Betrachtet man den Mittelwert der Feldstärke als repräsentativ, welcher normal auf eine quadratische Fläche vom Ausmaß R^2 in der Mitte eines aus 32 Kationen und 32 Anionen aufgebauten Kristalles wirkt (R ist der Abstand Kation—Anion), so ergibt sich $\vec{E} = 1,3 e/R^2$. Einsetzen von Elementarladung und $R = 3,14 \text{ \AA}$ (für KCl) führt auf $\vec{E} = 0,64 \cdot 10^6 \text{ e.s.E.}$ oder $1,9 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$. Berücksichtigt man die Unordnung in einer Flüssigkeit, welche zu einer Verschiebung der gegenüberstehenden Netzebenen führt, so muß man einen geringeren Wert für \vec{E} , also etwa $1 \cdot 10^5 \text{ e.s.E.}$, einsetzen. Damit erhält man $\ln(v_e/v_0) = -0,6$ oder $v_e = 0,5 v_0$. Bei diesen Annahmen bewirkt also die Elektrostriktion eine Verkleinerung des Volumens auf die Hälfte.

Mit solchen Überlegungen kann man die Besonderheiten der Ionenschmelzen plausibel machen. Bei polaren Flüssigkeiten ist das Dipolmoment μ um eine Größenordnung kleiner, die lokale Feldstärke geht mit μ^2 , die Elektrostriktion daher mit μ^4 . Lediglich im Dichteverhalten von HCN, welches ein sehr großes Dipolmoment und eine extrem hohe Dielektrizitätskonstante besitzt, dürfte sich die Elektrostriktion noch bemerkbar machen.

Literatur

- ¹ E. A. Guggenheim, *J. Chem. Physics* **13**, 253 (1945); *J. S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures*, 2nd ed. London: Butterworth. 1969.
- ² F. Hensel und E. U. Franck, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 697 (1968).
- ³ P. J. McGonigal, Temple Univ. 1964, Microfilm order no. 65-1410 from Ann Arbor, Mich.
- ⁴ Wegen einer besseren Näherung vgl. *J. S. Rowlinson, Trans. Farad. Soc.* **50**, 647 (1954).
- ⁵ M. Katayama, *Sci. Rep. Tôhoku Imper. Univ.* **4**, 373 (1916).
- ⁶ R. Eötvös, *Wied. Ann.* **27**, 456 (1886).
- ⁷ F. M. Jaeger, *Z. anorg. allgem. Chem.* **101**, 1 (1917).
- ⁸ E. R. van Artsdalen und I. S. Yaffe, *J. Physic. Chem.* **59**, 118 (1955).
- ⁹ H. Bloom, F. G. Davis und D. V. James, *Trans. Farad. Soc.* **56**, 1179 (1960).

¹⁰ *J. S. Peake* und *M. R. Bothwell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 2653, 2656 (1954).

¹¹ *J. L. Barton* und *H. Bloom*, *J. Physic. Chem.* **60**, 413 (1956).

¹² Vgl. *F. Kohler*, *Advances in Molecular Relaxation Processes* (im Druck); *F. Kohler*, *Structure of Liquids*. Verlag Chemie (im Druck).

¹³ Die Eigenschaften für die anderen Substanzen sind den in ¹ zitierten Übersichten entnommen, sowie *J. Timmermans*, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Components*, Vol. I und II, Elsevier 1950 und 1965, und *K. A. Kobe* und *R. E. Lynn, Jr.*, *Chem. Rev.* **52**, 117 (1953).

¹⁴ *J. O'M. Bockris* und *N. E. Richards*, *Proc. Roy. Soc. [London]* **241 A**, 44 (1957).

¹⁵ *A. L. Th. Moesveld* und *H. J. Hardon*, *Z. phys. Chem. A* **155**, 238 (1931).

¹⁶ *A. Morabin* und *A. Tête*, *Rev. Gén. de l'Électricité* **77**, 961 (1968).

¹⁷ *L. G. Schornack* und *C. A. Eckert*, *J. Physic. Chem.* **74**, 3014 (1970).