

Thermodynamik der Transportvorgänge in Ionengemischen und ihre Anwendung auf isotonenhaltige Salze und Metalle

Von ALFRED KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 8a, 397–400 [1953]; eingegangen am 20. März 1953)

Der aus der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse folgende Ansatz

$$K_i = \sum_k^N r_{ik} \gamma_k (w_i - w_k), \quad r_{ik} = r_{ki}$$

($K_i = -\text{grad } \tilde{\mu}_i$, $\tilde{\mu}_i =$ elektrochemisches Potential, $\gamma_i =$ Molenbruch, $w_i =$ mittlere Translationsgeschwindigkeit der Komponente i) wird verwendet, um die Leitfähigkeit κ , die Selbstdiffusionskonstanten D^+ und D^- sowie die Masseneffekte der elektrolytischen Kationen- und Anionenwanderung μ^+ und μ^- als Funktionen der Reibungskoeffizienten r_{ik} darzustellen. Aus Isotopentrennversuchen ergibt sich, daß in Salzen die Reibung bei der Bewegung von zwei isotonen Kationenarten gegeneinander größer ist als bei der Bewegung der Gesamtheit der Kationen gegen die der Anionen. Quantitativ wird $z^- r^{++}/z^+ r^{+-} = 2,3$ gefunden, wobei z^+ und z^- die Wertigkeiten der Kationen und Anionen sind.

Durch die Beobachtung der Bewegungen von stabilen oder radioaktiven Isotopen in reinen Salzen und Metallen werden neue Materialkonstanten meßbar, die im Verein mit der Viskosität und der Leitfähigkeit (κ) für die Theorie der kinetischen Vorgänge in diesen Stoffen von grundlegender Bedeutung sind. Solche durch die Isotopie hinzukommenen Meßgrößen sind in erster Linie die Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen (D^+) und Anionen (D^-) sowie die Masseneffekte der elektrolytischen Kationen (μ^+) und Anionen (μ^-)-Wanderung. In der vorliegenden Arbeit soll der Versuch gemacht werden, die offensichtlich vorhandene Verwandtschaft zwischen κ , D^+ , D^- , μ^+ und μ^- näher zu bestimmen¹.

Gemäß den Gedankengängen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse² ist bei einer solchen Untersuchung zunächst die lokale Entropie-Erzeugung ϑ als bilineare Funktion von verallgemeinerten Flüssen X_i und thermodynamischen Kräften K_i darzustellen:

$$\vartheta = \frac{1}{T} \sum_i X_i K_i. \quad (1)$$

In unserem Fall handelt es sich bei den Flüssen X_i um Ströme ($\text{Mol cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$) der Komponenten i

(Molenbrüche: γ_i), aus denen die Substanz der Konzentration c (Mol cm^{-3}) besteht:

$$X_i = c \gamma_i w_i. \quad (2)$$

Die Geschwindigkeiten w_i beziehen wir auf die Geschwindigkeit der Komponente N , so daß

$$w_N = 0. \quad (3)$$

Die Kräfte lassen sich in unserem Fall als Gradienten der elektrochemischen Potentiale darstellen:

$$K_i = -\text{grad } (\mu_i + e_i \varphi). \quad (4)$$

Dabei drücken wir die chemischen Potentiale $\tilde{\mu}_i$ durch die Molenbrüche γ_i und die Aktivitätskoeffizienten f_i aus, so daß

$$\text{grad } \mu_i = RT \left(1 + \frac{\partial \ln f_i}{\partial \ln \gamma_i} \right) \text{grad } \ln \gamma_i. \quad (5)$$

— $\text{grad } \varphi$ ist die elektrische Feldstärke und e_i die effektive Ladung pro Mol, die wir in ein Produkt zerlegen:

$$e_i = \pm z_i \zeta_i f. \quad (6)$$

Das obere Vorzeichen gilt für Kationen, das untere für Anionen. f ist die Faradaysche Konstante, z_i (positiv ganzzahlig) die elektrochemische Wertigkeit und ζ_i eine Zahl, welche der unvollständigen

¹ Vergleiche auch C. Wagner, „Über den Zusammenhang zwischen Ionenbeweglichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit in festen Salzen“. Z. physik. Chem. Abt. B 11, 139 [1931].

² Zusammenfassende Darstellungen: S. R. de Groot,

Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publishing Company Amsterdam 1951; A. Sommerfeld, Vorlesungen über theoretische Physik, Band 5, § 21, Wiesbaden 1952; R. Haase, Ergebn. exakt. Naturwiss. 26, 56 [1952].



Dissoziation und der molekularen Feinstruktur des elektrischen Feldes Rechnung trägt.

Für einen mit der Komponente N bewegten Beobachter ist also die lokale Entropie-Erzeugung in unserem Fall

$$\vartheta = \frac{c}{T} \sum_k^{N-1} \gamma_i w_i K_i. \quad (7)$$

Der Haupt-Satz der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse besteht nun in den Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen. Diese besagen in unserem Fall, daß eine Koeffizienten-Matrix a_{ik} , welche die der Gl. (7) genügenden Ströme als lineare Funktionen der entsprechenden Kräfte darstellt, symmetrisch ist:

$$\gamma_i w_i = \sum_k^{N-1} a_{ik} K_k, \quad (8)$$

$$a_{ik} = a_{ki}, \quad (i, k = 1, \dots, N-1). \quad (9)$$

Statt dieser konventionellen Formulierung ist für unsere Absichten die folgende Formulierung zweckmäßiger:

$$K_i = - \sum_k^{N-1} r_{ik} \gamma_k w_k, \quad (10)$$

$$r_{ik} = r_{ki} \quad (i, k = 1, \dots, N-1). \quad (11)$$

(10) und (11) sind eine Folge von (8) und (9). Die zu a_{ik} inverse Matrix r_{ik} ist ebenfalls symmetrisch (11). Wir definieren nun die noch unbestimmten Koeffizienten r_{iN} und r_{Ni} durch die Gleichungen

$$\sum_k^N r_{ik} \gamma_k = 0, \quad (12)$$

$$r_{iN} = r_{Ni}, \quad (i = 1, \dots, N-1). \quad (13)$$

Indem wir (12) mit w_i multiplizieren und zu (10) addieren, ergibt sich:

$$K_i = \sum_k^N r_{ik} \gamma_k (w_i - w_k). \quad (14)$$

Speziell für $N = 3$ ist

$$\begin{aligned} K_1 &= r_{12} \gamma_2 (w_1 - w_2) + r_{13} \gamma_3 w_1, \\ K_2 &= r_{21} \gamma_1 (w_2 - w_1) + r_{23} \gamma_3 w_2. \end{aligned} \quad (15 \text{ a, b})$$

Aus (14) bzw. (15) erkennt man, daß der Idealfall konzentrationsunabhängiger Reibungskoeffizienten r_{ik} physikalisch möglich und plausibel ist.

Wir befassen uns nun im folgenden speziell mit Substanzen, die aus 2 isotypen Kationenarten 1 und 2 und einer Anionenart 3 bestehen. Wir schreiben demnach

$$w_1 = w^+ + \Delta w^+, w_2 = w^+, \quad (16)$$

$$z_1 = z_2 = z^+, z_3 = z^-, \quad (17)$$

$$\zeta_1 = \zeta^+ + \Delta \zeta^+, \zeta_2 = \zeta^+, \zeta_3 = \zeta^-, \quad (18)$$

$$r_{12} = r^{++}, r_{13} = r^{+-} + \Delta r^{+-}, r_{23} = r^{+-}. \quad (19)$$

Wegen der Elektronenneutralität gilt

$$\gamma_1 + \gamma_2 = \frac{z^-}{z^+ + z^-}, \quad \gamma_3 = \frac{z^+}{z^+ + z^-}. \quad (20 \text{ a, b})$$

Mit (16) bis (19) sowie (4) bis (6) wird aus (15 a, b):

$$\begin{aligned} & -RT \left(1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln \gamma_1} \right) \text{grad} \ln \gamma_1 - z^+ f \text{grad} (\zeta^+ + \Delta \zeta^+) \varphi \\ & = r^{++} \gamma_2 \Delta w^+ + (r^{+-} + \Delta r^{+-}) \gamma_3 (w^+ + \Delta w^+), \\ & -RT \left(1 + \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln \gamma_2} \right) \text{grad} \ln \gamma_2 - z^+ f \text{grad} \zeta^+ \varphi \\ & = -r^{++} \gamma_1 \Delta w^+ + r^{+-} \gamma_3 w^+. \end{aligned} \quad (21 \text{ a, b})$$

An Hand von Gl. (21 a, b) kann man κ , D^+ und μ^+ sowie durch Vertauschen der Vorzeichen und Indizes auch D^- und μ^- als Funktionen von r^{++} , r^{+-} , r^{--} und ζ darstellen.

Die Leitfähigkeit κ ist definiert durch die Gleichung

$$\kappa = -f c_{\bar{a}} (w^+)_{\gamma_i = \text{const}} / \text{grad} \varphi, \quad (22)$$

und die Äquivalentkonzentration $c_{\bar{a}}$ durch

$$c_{\bar{a}} = c z^- \gamma_3. \quad (23)$$

Andererseits folgt aus (21 b) mit $\gamma_2 = \text{const}$ und $\Delta w^+ = 0$:

$$-z^+ \zeta^+ f \text{grad} \varphi = r^{+-} \gamma_3 w^+. \quad (24)$$

Durch Vergleich von (22) mit (24) erhält man unter Verwendung von (20 b):

$$\frac{\kappa}{f^2 c_{\bar{a}}} = \frac{z^+ + z^-}{r^{+-}} \zeta. \quad (25)$$

Da sich (25) auch ergeben muß, wenn man die Kationen und Anionen vertauscht, wurde in (25) gesetzt

$$\zeta^+ = \zeta^- = \zeta. \quad (26)$$

Wir kommen nun zur Selbstdiffusionskonstanten D^+ . Sie ist definiert durch

$$D^+ = - (w^+)_{\varphi = \text{const}} / \text{grad} \ln \gamma_2. \quad (27)$$

Bei vernachlässigbarem Isotopieeffekt ist f_2 konzentrationsunabhängig, und es tritt kein Diffusionspotential auf ($\text{grad} \varphi = 0$). Auch gilt wegen der Stromlosigkeit

$$\gamma_1 (w^+ + \Delta w^+) + \gamma_2 w^+ = 0. \quad (28)$$

Man erhält damit aus (21 b):

$$-RT \text{grad} \ln \gamma_2 = [r^{++} (\gamma_1 + \gamma_2) + r^{+-} \gamma_3] w^+. \quad (29)$$

Durch Vergleich von (29) mit (27) folgt unter Berücksichtigung von (20a, b)

$$\begin{aligned}\frac{z^+ D^+}{RT} &= \frac{z^+ + z^-}{r^{+-}} \left/ \left(1 + \frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right) \right., \\ \frac{z^- D^-}{RT} &= \frac{z^+ + z^-}{r^{+-}} \left/ \left(1 + \frac{z^+ r^{--}}{z^- r^{+-}} \right) \right.\end{aligned}\quad (30a, b)$$

Der relative Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten zweier Isotope im elektrischen Feld ergibt sich, wenn man (21a) und (21b) bei verschwindenden Konzentrationsgradienten durcheinander dividiert. Man findet für diesen Isotopieffekt nach einer kleinen Zwischenrechnung in erster Näherung

$$\begin{aligned}\left(\frac{\Delta w^+}{w^+} \right)_{\gamma_i = \text{const}} &= \left(\frac{\Delta \zeta}{\zeta} - \frac{\Delta r^{+-}}{r^{+-}} \right) \left/ \left(1 + \frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right) \right.\end{aligned}\quad (31)$$

Die entsprechenden Massen-Effekte μ^+ und μ^- sind definiert durch

$$\begin{aligned}\mu^+ &= \left(\frac{m^+}{w^+} \frac{\partial w^+}{\partial m^+} \right)_{\gamma_i = \text{const}}, \\ \mu^- &= \left(\frac{m^-}{w^-} \frac{\partial w^-}{\partial m^-} \right)_{\gamma_i = \text{const}},\end{aligned}\quad (32a, b)$$

so daß sich ergibt

$$\begin{aligned}\mu^+ &= \left(\frac{m^+}{\zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial m^+} - \frac{m^+}{r^{+-}} \frac{\partial r^{+-}}{\partial m^+} \right) \left/ \left(1 + \frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right) \right., \\ \mu^- &= \left(\frac{m^-}{\zeta} \frac{\partial \zeta}{\partial m^-} - \frac{m^-}{r^{+-}} \frac{\partial r^{+-}}{\partial m^-} \right) \left/ \left(1 + \frac{z^+ r^{--}}{z^- r^{+-}} \right) \right.\end{aligned}\quad (33a, b)$$

Damit haben wir die gesuchten allgemeingültigen Beziehungen in Form von Gln. (25), (30a, b) und (33a, b) aufgestellt.

Aus (25) und (30a) ist ersichtlich, daß $(z^+ + z^-)/r^{+-}$ einen Ideal-Wert sowohl für $\kappa/f^2 c_{\bar{a}}$ als auch für $z^+ D^+/RT$ darstellt. Er wird dann erreicht, wenn einerseits $\zeta = 1$ ist, d. h. wenn die Dissoziation vollständig ist und das elektrische Feld voll zur Wirkung kommt, und wenn andererseits $r^{++}/r^{+-} = 0$ ist, d. h. wenn die Kationen völlig unabhängig voneinander diffundieren können. In diesem Idealfall gilt die Beziehung

$$\frac{z^+ D^+}{RT} = \frac{\kappa}{f^2 c_{\bar{a}}}, \quad (34)$$

welche eine der Nernst-Einsteinschen Beziehung analoge Gestalt hat. Ist zudem $r^{--}/r^{+-} = 0$, so gilt auch

$$\frac{z^- D^-}{RT} = \frac{\kappa}{f^2 c_{\bar{a}}}. \quad (35)$$

Im Realfall werden κ , D^+ und D^- herabgesetzt durch $\zeta < 1$, $r^{++}/r^{+-} > 0$ und $r^{--}/r^{+-} > 0$.

Die 5 Gln. (25), (30a, b) und (33a, b), deren linke Seiten nur meßbare Größen enthalten, genügen nicht zur Bestimmung der 8 Unbekannten r^{+-} , r^{++} , r^{--} , $\partial \ln r^{+-}/\partial \ln m^+$, $\partial \ln r^{+-}/\partial \ln m^-$, ζ , $\partial \ln \zeta/\partial \ln m^+$ und $\partial \ln \zeta/\partial \ln m^-$. Man muß vielmehr 3 weitere Gleichungen hinzunehmen, die aus atomphysikalischen Vorstellungen stammen, wenn man die 8 Unbekannten einzeln erhalten will. Wir wollen versuchen, für die Stoffklasse der gut leitenden geschmolzenen Halogenide 3 geeignete Gleichungen aufzustellen. Der Grund für die Wahl gerade dieser Stoffklasse ist der, daß die Masseneffekte μ^+ von geschmolzenem LiCl, TiCl, ZnCl₂, CdCl₂ und ZnBr₂, sowie von α -AgJ gemessen sind³.

Wegen der hohen Temperatur halten wir alle Isotopie-Effekte, die letzten Endes auf dem Unterschied der Nullpunktenergien der Isotope beruhen, bei den geschmolzenen Salzen für vernachlässigbar klein. Daraus folgen zwei der drei aufzustellenden Gleichungen unmittelbar:

$$\partial \ln \zeta / \ln m^+ = 0, \quad \partial \ln \zeta / \partial \ln m^- = 0. \quad (36a, b)$$

Die dritte Gleichung versuchen wir durch einen Vergleich der Beziehung

$$\mu^+ = - \frac{\partial \ln r^{+-}}{\partial \ln m^+} \left(1 + \frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right)^{-1} \quad (37)$$

mit der empirischen Formel³

$$\mu^+ = -0,15 \left(1 + 0,48 \frac{m^+}{m^-} \right)^{-1} \quad (38)$$

zu gewinnen. Es ist naheliegend, für r^{+-} folgenden Ansatz zu machen:

$$r^{+-} = \frac{RT}{(a^{+-})^2 \nu^{+-}} \exp \left(\frac{Q^{+-}}{RT} \right). \quad (39)$$

Aus den obengenannten Gründen sind auch die Isotopie-Effekte der Aktivierungsenergie Q^{+-} und der charakteristischen Länge a^{+-} bei geschmolzenen Salzen zu vernachlässigen. Wir führen also den Masseneffekt von r^{+-} allein auf die Massenabhängigkeit der Frequenz ν^{+-} zurück. Für ν^{+-} ist im Grenzfall kleiner Kationen- und großer Anionenmasse anzusetzen

$$\nu_0^{+-} \sim (m^+)^{-1/2}. \quad (40)$$

In diesem Grenzfall, den wir durch den Index 0 kennzeichnen, wird also aus (37) und (38)

³ A. Klemm, Z. Naturforsch. **6a**, 487 [1951]; A. Klemm, E. Lindholm u. A. Lundén, Z. Naturforsch. **7a**, 560 [1952].

$$\mu_0^+ = -\frac{1}{2} \left[1 + \left(\frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right)_0 \right]^{-1} \quad (41)$$

und

$$\mu_0^+ = -0,15. \quad (42)$$

Durch Vergleich von (41) mit (42) folgt

$$\left(\frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} \right)_0 = 2,3. \quad (43)$$

Die empirische Formel (38) ergibt sich, wenn man annimmt, daß $z^- r^{++}/z^+ r^{+-}$ für alle 6 Salze den gleichen Wert hat, und daß für r^{+-} anzusetzen ist

$$r^{+-} \sim \left(\frac{m^+ 2,1 m^-}{m^+ + 2,1 m^-} \right)^{-1/2}. \quad (44)$$

Da die Einführung einer reduzierten Masse in den Ausdruck (44) für die Frequenz physikalisch sinnvoll ist und Übereinstimmung mit (38) ergibt, glauben wir, als gesuchte dritte Gleichung einführen zu dürfen

$$\frac{z^- r^{++}}{z^+ r^{+-}} = 2,3. \quad (45)$$

(45) besagt, daß r^{++} in ein-einwertigen Salzen 2,3-mal, und in Salzen mit 2-wertigen Kationen und 1-wertigen Anionen 4,6-mal so groß ist wie r^{+-} . Dem-

nach sind die Behinderungen größer, wenn sich Kationen gegeneinander verschieben (r^{++}), als wenn sich die Gesamtheit der Kationen in der gleichen Richtung gegen die Gesamtheit der Anionen bewegt (r^{+-}). In letzterem Fall können offenbar freigewordene Kationen-Plätze von nachfolgenden Kationen besetzt werden, während dieser verhältnismäßig reibungslose Mechanismus zum ersten Fall nichts beiträgt. Selbstdiffusionsmessungen, über die in der folgenden Arbeit berichtet wird, werden es erlauben, eine Bestimmung von ζ anzuschließen.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß unsere allgemeine Theorie auch für Metalle anwendbar ist. Gl. (33a) zeigt, daß die Erscheinung der elektrolytischen Überführung von Metallen in Metallen auf dem Unterschied des elektrischen Zustandes (ζ) der beiden Metall-Komponenten und dem Unterschied der „Elektronenreibungen“ (r^{+-}) beruht⁴.

⁴ Vgl. dagegen C. Wagner, Z. physik. Chem. Abt. B **15**, 347 [1932]; Abt. A **164**, 231 [1933]; K. Schwarz, Z. physik. Chem. Abt. A **164**, 223 [1933]; Elektrolytische Wanderung in flüssigen und festen Metallen, Leipzig 1940.

Selbstdiffusion von Thallium in geschmolzenem Thalliumchlorid

Von E. BERNE* und A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **8a**, 400—403 [1953]; eingegangen am 25. März 1953)

Die Kapillarenmethode wird angewandt, um mit radioaktivem Thallium den Selbstdiffusionskoeffizienten D^+ von Tl in geschmolzenem TlCl bei Temperaturen zwischen 487° C und 577° C zu messen. Ergebnis:

$$D^+ = 76 \cdot 10^{-5} \exp (-4600/RT).$$

Dabei ist D^+ in $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$ und R in $\text{cal Mol}^{-1} \text{grad}^{-1}$ gemessen. Aus dem Ergebnis wird durch Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit und dem Masseneffekt der elektrischen Kationenwanderung gefolgert, daß bei der Elektrolyse die Kraftwirkung des elektrischen Feldes auf die Komponenten Tl und Cl nicht durch das Produkt ein Faraday mal Feldstärke gegeben ist, sondern um den Faktor 0,32 kleiner ist.

Zur Vervollständigung der Kenntnisse von den kinetischen Vorgängen in geschmolzenen Salzen ist die Messung der Selbstdiffusionskoeffizienten von Kationen und Anionen notwendig. Wir haben zu diesem Zweck die Kapillaren-Methode¹ angewandt, welche darin besteht, daß eine unten geschlossene Kapillare von bekannten Abmessungen mit radio-

aktiv indizierter Flüssigkeit gefüllt und eine Zeitlang in einem Konvektion aufweisenden, inaktiven Bad sonst gleicher Beschaffenheit belassen wird, so daß aktive Ionen aus der Kapillare mit inaktiven aus dem Bad durch Diffusion austauschen können. Der Diffusionskoeffizient wird aus dem Verhältnis der vor und nach der Diffusion in der Kapillare be-

* Als Gast in Mainz, sonst Institut für Kernchemie, Göteborg.

¹ J. S. Anderson u. K. Saddington, J. chem.

Soc. [London] **S**, 381 [1949]; J. H. Wang, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4181 [1951]; R. E. Hoffmann, J. chem. Physics **20**, 1567 [1952].