

# Zur Phänomenologie der Transporteigenschaften reiner geschmolzener Salze

Von ALFRED KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforsch. 15 a, 173—179 [1960]; eingegangen am 8. Januar 1960)

Die Transportvorgänge in reinen geschmolzenen Salzen werden durch die Bewegungen von Komponenten beschrieben, deren Zusammensetzung zunächst unbestimmt bleibt. Für die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten lassen sich Reibungskoeffizienten, Wirkungsquerschnitte und Elektrolisierbarkeiten definieren, mit denen die Diffusionskoeffizienten, das Leitvermögen, die Viskosität, die äußeren Überführungszahlen und die Relaxationslänge darstellbar sind. Für einfache Modelle mit wenigen Komponenten können die Koeffizienten empirisch bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte der Koeffizienten geben Hinweise auf die Naturtreue der betreffenden Modelle.

Abgesehen von bekannten Methoden lassen sich die äußeren Überführungszahlen auch aus dem Strömungswiderstand eines Diaphragmas und der maximalen elektrokinetischen Steighöhe am selben Diaphragma ermitteln.

Eine früher entworfene Phänomenologie der Transporteigenschaften leitfähiger Schmelzen (geschmolzene Salze<sup>1,2</sup>, flüssige Metalle<sup>3</sup>) soll in der vorliegenden Arbeit verallgemeinert und so erweitert werden, daß auch die Zähigkeit und die äußere Überführung mit erfaßt werden können. Das experimentelle Material gestattet es, bei  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{TlCl}$  und  $\text{PbCl}_2$  die Koeffizienten einiger spezieller Modelle zu berechnen und aus den Zahlen die Naturtreue der Modelle zu beurteilen. Den Schluß der Arbeit bilden einige Bemerkungen über Methoden zur Messung der äußeren Überführung.

## Allgemeine Phänomenologie

Geschmolzene Salze sind gemäß ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung binäre Gemische aus Kationen und Anionen mit den Wertigkeiten  $z_+$  und  $z_-$  und den Molenbrüchen  $\gamma_+$  und  $\gamma_-$  ( $\gamma_+ + \gamma_- = 1$ ). Wegen der Elektronenneutralität der Salze ist

$$\gamma_+ z_+ = \gamma_- z_- = \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-}. \quad (1)$$

Bei den zu betrachtenden Transportvorgängen bewegen sich aus Kationen und Anionen zusammengesetzte Komponenten  $i$  mit den Geschwindigkeiten  $u_i$ . Die auf die Komponenten entfallenden Anteile der Ionen, Kationen und Anionen bezeichnen wir mit  $\gamma_i$ ,  $\gamma_{i+}$  und  $\gamma_{i-}$  ( $\gamma_{i+} + \gamma_{i-} = \gamma_i$ ,  $\sum \gamma_{i+} = \gamma_+$ ,  $\sum \gamma_{i-} = \gamma_-$ ). Die Ladungszahlen der Komponenten

(Zahl der FARADAYS pro Mol Ionen der Komponente) sind

$$\varepsilon_i = \frac{\gamma_{i+} z_+ - \gamma_{i-} z_-}{\gamma_i} = \frac{z_+ z_-}{(z_+ + z_-) \gamma_i} \left( \frac{\gamma_{i+}}{\gamma_+} - \frac{\gamma_{i-}}{\gamma_-} \right). \quad (2)$$

Wegen (1) ist  $\sum \gamma_i \varepsilon_i = 0$ . (3)

Die Komplexe bestehen aus  $\nu_i$  Ionen.

## 1. Reibungskräfte

Da die Reibungskräfte in langsam bewegten Flüssigkeiten lineare Funktionen der Geschwindigkeiten sind, kann bei räumlich konstanten Konzentrationen die von der Komponente  $k$ , soweit sie sich im Volumenelement  $d^3r_k$  befindet, auf ein bei  $r_i$  befindliches Mol Ionen der Komponente  $i$  ausgeübte Reibungskraft durch den Ansatz

$$d^3R_{ik\mu}(r_i, r_k) = \gamma_k \sum_{\nu} \varphi_{ik\nu\mu}(r_k - r_i) \cdot [u_{k\nu}(r_k) - u_{i\nu}(r_i)] d^3r_k, \quad (4)$$

dargestellt werden, wo  $\mu, \nu$  ( $= x, y, z$ ) die drei Raumrichtungen eines kartesischen Koordinatensystems und  $r_{i,k}$  die Ortsvektoren der Komponenten  $i, k$  bezeichnen. Für unsere Zwecke genügt es, eine planparallele Strömung

$$u_{ix}(r_i) = u_i(z_i), \quad u_{iy}(r_i) = u_{iz}(r_i) = 0 \quad (5)$$

zu betrachten. Dann vereinfacht sich (4) zu

$$dR_{ikx}(z_i, z_k) = dR_{ik}(z_i, z_k) = \gamma_k f_{ik}(z_k - z_i) [u_k(z_k) - u_i(z_i)] dz_k. \quad (6)$$

Wegen der Gleichheit von Kraft und Gegenkraft ist

$$f_{ik}(z) = f_{ik}(-z), \quad f_{ik}(z) = f_{ki}(z). \quad (7)$$

Durch Entwicklung von  $u_k(z_k)$  bis zum in  $(z_k - z_i)$

<sup>1</sup> A. KLEMM, Z. Naturforsch. 8 a, 397 [1953].

<sup>2</sup> R. W. LAITY, J. Chem. Phys. 30, 682 [1959].

<sup>3</sup> A. KLEMM, Z. Naturforsch. 9 a, 1031 [1954].



quadratischen Gliede erhält (6) die Form

$$dR_{ik} = \gamma'_k f_{ik}(z_k - z_i) \left[ u_k(z_i) + (z_k - z_i) \left( \frac{du_k}{dz} \right)_{z=z_i} + \frac{1}{2} (z_k - z_i)^2 \left( \frac{d^2 u_k}{dz^2} \right)_{z=z_i} - u_i(z_i) \right] dz. \quad (8)$$

Nach (8) ist die gesamte von der Komponente  $k$  auf ein Mol Ionen der Komponente  $i$  ausgeübte Reibungskraft

$$R_{ik} = \gamma'_k r_{ik} \left( u_k + \sigma_{ik} \frac{d^2 u_k}{dz^2} - u_i \right), \quad (9)$$

$$\text{wo} \quad r_{ik} = 2 \int_0^\infty f_{ik}(z) dz \quad (10)$$

$$\text{und} \quad r_{ik} \sigma_{ik} = \int_0^\infty z^2 f_{ik}(z) dz. \quad (11)$$

Andererseits ist nach (8) die von der Komponente  $k$ , soweit sie sich bei positiven  $z$  befindet, auf die Komponente  $i$ , soweit sie sich bei negativen  $z$  befindet, ausgeübte Kraft pro Flächeneinheit

$$p_{ik} = c(z_+ + z_-) \gamma'_i \gamma'_k r_{ik} \sigma_{ik} \frac{du}{dz}, \quad (12)$$

$$\text{wo} \quad r_{ik} \sigma'_{ik} + \int_{z'=-\infty}^0 \int_{z=0}^\infty (z - z') f_{ik}(z - z') dz dz' \quad (13)$$

und  $c$  = Molkonzentration des Salzes. Da  $f_{ik}(z)$  nur vom Betrag von  $z$  abhängt, folgt aus (13):

$$r_{ik} \sigma'_{ik} = \int_0^\infty \int_{z'}^\infty z' f_{ik}(z') dz' dz. \quad (14)$$

Durch zweimalige partielle Integration ergibt sich aus (11)

$$r_{ik} \sigma_{ik} = -z^2 \int_z^\infty f_{ik}(z') dz' \Big|_{z=0}^{z=\infty} - 2z \int_z^\infty \int_{z'}^\infty f_{ik}(z'') dz'' dz' \Big|_{z=0}^{z=\infty} + 2 \int_0^\infty \int_z^\infty \int_{z'}^\infty f_{ik}(z'') dz'' dz' dz \quad (15)$$

und aus (14)

$$r_{ik} \sigma'_{ik} = - \int_0^\infty z' \left[ \int_{z'}^\infty f_{ik}(z'') dz'' \right]_{z'=\infty} dz - z \int_z^\infty \int_{z'}^\infty f_{ik}(z'') dz'' dz' \Big|_{z=0}^{z=\infty} + 2 \int_0^\infty \int_z^\infty \int_{z'}^\infty f_{ik}(z'') dz'' dz' dz. \quad (16)$$

Nur das letzte Glied auf den rechten Seiten von (15) und (16) ist für physikalisch sinnvolle Abstandsfunktionen  $f_{ik}(z)$  von Null verschieden, und somit ist

$$\sigma_{ik} = \sigma'_{ik}. \quad (17)$$

Der Vergleich von (7) mit (10) und (11) liefert die Reziprozitätsbeziehungen

$$r_{ik} = r_{ki}, \quad \sigma_{ik} = \sigma_{ki} \quad (18)$$

für die Reibungskoeffizienten  $r_{ik}$  und Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{ik}$ .

Im folgenden werden wir die Diffusionskoeffizienten, das Leitvermögen, die Zähigkeit, das äußere Überführungsverhältnis und die Relaxationslänge geschmolzener Salze mittels der Gln. (9), (12), (17) und (18) durch Molenbrüche, Reibungskoeffizienten und Wirkungsquerschnitte darstellen.

## 2. Diffusionsvermögen

Wir betrachten markierte (') und unmarkierte (") Kationen mit den Molenbrüchen  $\gamma_+'$  und  $\gamma_+''$  ( $\Sigma \gamma_{i+}' = \gamma_+'$ ,  $\Sigma \gamma_{i+}'' = \gamma_+''$ ,  $\gamma_+' + \gamma_+'' = \gamma_+ \approx \gamma_+''$ ), die gegeneinander diffundieren. Der Kationenaustausch zwischen den Komponenten erfolge so rasch,

daß stets

$$\gamma_{i+}' / \gamma_{i+} = \gamma_{i+}' / \gamma_{i+} = \gamma_+' / \gamma_+. \quad (19)$$

Im Mittel ruhen die Kationen, die Anionen und die Komponenten  $i$ ,  $k$ . Der Diffusionskoeffizient  $D_+$  der Kationen ist mit den Geschwindigkeiten  $u_k'$  der markierten Komponenten durch die Beziehung

$$-D_+ d \ln \gamma_+' / dz = u_+' = \sum_k \gamma_{k+}' u_k' / \gamma_+ \quad (20)$$

verknüpft. Für jede markierte Komponente  $i$  besteht Gleichgewicht zwischen den Reibungskräften und der chemischen Kraft  $-RT d \ln \gamma_+' / dz$ . Durch Einsetzen von (9) (mit  $d^2 u_k / dz^2 = 0$ ) und (20) in die Kräftebilanz der Komponente  $i'$  ergibt sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Komponenten  $i$ ,  $k$  im Mittel ruhen:

$$\frac{RT}{D_+ \gamma_+} \sum_k \gamma_{k+}' u_k' - v_i \sum_k \gamma_k r_{ik} u_i' = 0. \quad (21)$$

Die Determinante der in dem Gleichungssystem (21) den  $u_i'$  zugeordneten Koeffizienten-Matrix  $A$  muß verschwinden:

$$\text{Det } A = 0, \quad \text{wo} \quad A_{ij} = \frac{\gamma_{i+}'}{v_i \sum_k \gamma_k r_{ik}} - \left( \frac{\gamma_+ D_+}{RT} \right) \delta_{ij}. \quad (22)$$

Da sich der Wert einer Determinante nicht ändert, wenn man zu einer Zeile alle übrigen addiert, folgt aus (22):

$$\frac{D_+}{R T} = \frac{z_+ + z_-}{z_-} \sum_i \frac{\gamma_{i+}}{v_i \sum_k \gamma_k r_{ik}}. \quad (23)$$

Für die Anionen sind in (23) die Indizes + und - zu vertauschen.

### 3. Leitvermögen

Das Äquivalentleitvermögen  $\Lambda$  ist durch die Gl.

$$\Lambda/F = (u_+ - u_-)/E \quad (24)$$

definiert, wo  $F$  = FARADAYSche Konstante,  $E$  = elektrische Feldstärke und

$$u_+ - u_- = \sum_i \left( \frac{\gamma_{i+}}{\gamma_+} - \frac{\gamma_{i-}}{\gamma_-} \right) u_i. \quad (25)$$

Unter Verwendung von (2) und (3) erhält man

$$\frac{\Lambda}{F^2} = \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \sum_i \gamma_i \varepsilon_i \frac{u_i - u_1}{E F}. \quad (26)$$

Wenn die Schmelze Strom führt, greift nach (2) am Mol Ionen der Komponente  $i$  die elektrische Kraft  $E F \varepsilon_i$  an. Durch Einsetzen von (9) (mit  $d^2 u_k / dz^2 = 0$ ) in die mit  $\gamma_i$  multiplizierte Kräftebilanz der Komponente  $i$  ergibt sich

$$\sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} (u_k - u_1) - \sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} (u_i - u_1) + E F \gamma_i \varepsilon_i = 0. \quad (27)$$

Aus (27) folgt

$$(u_i - u_1)/E F = -\text{Det } B_i / \text{Det } B, \quad (28)$$

$$B_{lm} = \gamma_l \gamma_m r_{lm} - \left( \sum_k \gamma_l \gamma_k r_{lk} \right) \delta_{lm}, \quad (29)$$

$$B_{ilm} = B_{lm} + (\gamma_l \varepsilon_l - B_{li}) \delta_{mi}, \quad (30)$$

$$k = 1, 2, \dots; \quad i, l, m = 2, 3, \dots$$

(28) in (26) eingesetzt ergibt

$$\frac{\Lambda}{F^2} = - \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \sum_i \gamma_i \varepsilon_i \frac{\text{Det } B_i}{\text{Det } B}. \quad (31)$$

### 4. Fließvermögen

Die Viskosität  $\eta$  ist durch die Gleichung

$$\eta \frac{du}{dz} = \sum_i \sum_k p_{ik} \quad (32)$$

definiert. Aus (12), (17) und (32) folgt

$$\left[ c/\eta = (z_+ + z_-) \sum_i \sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} \sigma_{ik} \right]^{-1}. \quad (33)$$

### 5. Äußeres Überführungsverhältnis

Das äußere Überführungsverhältnis ist

$$\left( \frac{t_+}{t_-} \right)_{\text{außen}} = - \frac{v_+}{v_-} = - \frac{z_+}{z_-} \frac{\sum \gamma_{i+} v_i}{\sum \gamma_{i-} v_i}, \quad (34)$$

wo  $v_i$  die Geschwindigkeiten sind, nach denen die Geschwindigkeiten  $u_i$  der Komponenten für große Abstände  $z$  von einer bei  $z=0$  befindlichen Wand konvergieren, wenn die Schmelze und ein homogenes tangential zur Wand gerichtetes elektrisches Feld den ganzen Halbraum  $z \geq 0$  erfüllen, wenn der Druck konstant ist und wenn die  $du_i/dz$  für große  $z$  verschwinden.  $t_+, -$  sind die äußeren Überführungszahlen der Kationen und Anionen ( $t_+ + t_- = 1$ ). Wenn die Zusammensetzung und die Transporteigenschaften der Schmelze in der Nähe der Wand ungeändert bleiben ( $\gamma_i$ ,  $r_{ik}$  und  $\sigma_{ik}$  unabhängig von  $z$ ) und wenn die Komponenten an der Wand haften ( $u_i = 0$  für  $z=0$ ), dann entsteht das ideale äußere Überführungsverhältnis. Dieses wollen wir berechnen.

Wir gehen in die mit  $\gamma_i$  multiplizierte Kräftebilanz für die Komponente  $i$

$$\sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} \left( u_k + \sigma_{ik} \frac{d^2 u_k}{dz^2} - u_i \right) + E F \gamma_i \varepsilon_i = 0 \quad (35)$$

$$\text{mit dem Ansatz} \quad u_i = [1 - \exp(-z/l)] v_i \quad (36)$$

ein und erhalten

$$\sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} \left\{ v_k - v_i - \left[ \left( 1 + \frac{\sigma_{ik}}{l^2} \right) v_k - v_i \right] \exp(-z/l) \right\} + E F \gamma_i \varepsilon_i = 0. \quad (37)$$

Aus (37) folgt

$$\sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} (v_k - v_i) + E F \gamma_i \varepsilon_i = 0, \quad (38)$$

$$\sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} \left[ \left( 1 + \frac{\sigma_{ik}}{l^2} \right) v_k - v_i \right] = 0 \quad (39)$$

und durch Subtraktion von (38) und (39)

$$\sum_k \gamma_i \gamma_k r_{ik} \sigma_{ik} v_k - l^2 E F \gamma_i \varepsilon_i = 0. \quad (40)$$

Die Lösung des linearen Gleichungssystems (40) heißt

$$\frac{v_i}{E F} = l^2 \frac{\text{Det } C_i}{\text{Det } C}, \quad (41)$$

$$\text{wo} \quad C_{lm} = \gamma_l \gamma_m r_{lm} \sigma_{lm}, \quad (42)$$

$$C_{ilm} = C_{lm} + (\gamma_l \varepsilon_l - C_{li}) \delta_{mi}. \quad (43)$$

Durch Vergleich mit (34) folgt

$$\left( \frac{t_+}{t_-} \right)_{\text{ideal}} = - \frac{z_+}{z_-} \frac{\sum \gamma_{i+} \text{Det } C_i}{\sum \gamma_{i-} \text{Det } C_i}. \quad (44)$$

### 6. Relaxationslänge

Als ideale Relaxationslänge bezeichnen wir die durch den Ansatz (36) eingeführte Länge  $l$ . Man erhält sie durch Vergleich von (28) mit (41):

$$\frac{v_i - v_i}{EF} = \frac{\text{Det } B_i}{\text{Det } B} = l^2 \frac{\text{Det } C_1 - \text{Det } C_i}{\text{Det } C}. \quad (45)$$

Der Wert der Gln. (44) und (45) wird dadurch eingeschränkt, daß die vorausgesetzte Idealität der äußeren Überführung physikalisch unwahrscheinlich ist. Einige Messungen haben zwar ergeben, daß die äußere Überführung unabhängig vom Wandmaterial (Glas, Asbest, Porzellan) ist<sup>4</sup>, aber das ist kein Beweis für die Idealität, sondern nur für den unspezifischen Charakter des Wandeinflusses. Im allgemeinen ist mit einer Verminderung der Fluidität in der Nähe der Wand zu rechnen. Nur wenn alle Transportkoeffizienten ungefähr gleichmäßig von dieser Erscheinung erfaßt werden und wenn die Komponenten wirklich an der Wand heften, dann kann den für den Idealfall gültigen Ausdrücken (44) und (45) eine allgemeinere Gültigkeit zukommen.

### Spezielle Modelle

#### 1. Zwei nicht komplexe Komponenten

Die Kationen werden als Komponente 1 und die Anionen als Komponente 2 aufgefaßt ( $1 = +$ ,  $2 = -$ ). Dann ist nach (23), (31), (33), (44) und (45)

$$D_+/RT = (z_+ + z_-)/(z_+ r_{+-} + z_- r_{++}), \quad (46)$$

$$D_-/RT = (z_+ + z_-)/(z_- r_{+-} + z_+ r_{--}), \quad (47)$$

$$\Lambda/F^2 = (z_+ + z_-)/r_{+-}, \quad (48)$$

$$\frac{c}{\eta} = \frac{z_+ + z_-}{z_-^2 r_{++} + \sigma_{++} + 2z_+ z_- r_{+-} + \sigma_{+-} + z_+^2 r_{--} + \sigma_{--}}, \quad (49)$$

$$\left(\frac{t_+}{t_-}\right)_{\text{außen}} = \frac{z_+^2 r_{--} + \sigma_{--} + z_+ z_- r_{+-} + \sigma_{+-}}{z_-^2 r_{++} + \sigma_{++} + z_+ z_- r_{+-} + \sigma_{+-}}, \quad (50)$$

$$l^2 = \frac{z_+ z_- (r_{++} + \sigma_{++} + r_{--} + \sigma_{--} - r_{+-}^2 - \sigma_{+-}^2)}{r_{+-} (z_-^2 r_{++} + \sigma_{++} + 2z_+ z_- r_{+-} + \sigma_{+-} + z_+^2 r_{--} + \sigma_{--})}. \quad (51)$$

Aus den 6 Meßgrößen  $D_+/T$ ,  $D_-/T$ ,  $\Lambda$ ,  $c/\eta$ ,  $t_+/t_-$  und  $l$  können die sechs elementaren Koeffizienten  $r_{++}$ ,  $r_{+-}$ ,  $r_{--}$ ,  $\sigma_{++}$ ,  $\sigma_{+-}$  und  $\sigma_{--}$  berechnet werden. Insbesondere ist

$$\frac{1}{r_{++}} = \frac{z_-}{z_+ + z_-} \left( \frac{RT}{D_+} - \frac{z_+ F^2}{\Lambda} \right)^{-1}, \quad (52)$$

<sup>4</sup> F. R. DUKE u. R. W. LAITY, J. Phys. Chem. **59**, 549 [1955].

$$\frac{1}{r_{+-}} = \frac{\Lambda}{(z_+ + z_-) F^2}, \quad (53)$$

$$\frac{1}{r_{--}} = \frac{z_+}{z_+ + z_-} \left( \frac{RT}{D_-} - \frac{z_- F^2}{\Lambda} \right)^{-1}. \quad (54)$$

#### 2. Drei Komponenten, eine Komponente komplex

Es wird  $\gamma_1 = \gamma_{1+}$ ,  $\gamma_2 = \gamma_{2+} + \gamma_{2-}$  und  $\gamma_3 = \gamma_{3-}$  gesetzt. Dann ist gemäß (23 und (31)

$$\frac{D_+}{RT} = \frac{z_+ + z_-}{z_-} [\gamma_1 (\sum \gamma_i r_{1i})^{-1} + \gamma_{2+} (\nu_2 \sum \gamma_i r_{2i})^{-1}], \quad (55)$$

$$\frac{D_-}{RT} = \frac{z_+ + z_-}{z_+} [\gamma_3 (\sum \gamma_i r_{3i})^{-1} + \gamma_{2-} (\nu_2 \sum \gamma_i r_{2i})^{-1}], \quad (56)$$

$$\frac{\Lambda}{F^2} = \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \frac{\gamma_1 \varepsilon_1^2 r_{23} + \gamma_2 \varepsilon_2^2 r_{13} + \gamma_3 \varepsilon_3^2 r_{12}}{\gamma_1 r_{12} r_{13} + \gamma_2 r_{21} r_{23} + \gamma_3 r_{31} r_{32}}. \quad (57)$$

Durch Einsetzen von (55), (56) und (57) in (52), (53) und (54) ergibt sich

$$r_{++} = \frac{(\sum \gamma_i r_{1i}) (\nu_2 \sum \gamma_i r_{2i})}{\gamma_1 (\nu_2 \sum \gamma_i r_{2i}) + \gamma_{2+} (\sum \gamma_i r_{1i})} - \frac{z_+}{z_-} r_{+-}, \quad (58)$$

$$r_{+-} = z_+ z_- \frac{\gamma_1 r_{12} r_{13} + \gamma_2 r_{21} r_{23} + \gamma_3 r_{31} r_{32}}{\gamma_1 \varepsilon_1^2 r_{23} + \gamma_2 \varepsilon_2^2 r_{13} + \gamma_3 \varepsilon_3^2 r_{12}}, \quad (59)$$

$$r_{--} = \frac{(\sum \gamma_i r_{3i}) (\nu_2 \sum \gamma_i r_{2i})}{\gamma_3 (\nu_2 \sum \gamma_i r_{2i}) + \gamma_{2-} (\sum \gamma_i r_{3i})} - \frac{z_-}{z_+} r_{+-}. \quad (60)$$

Die elementaren Koeffizienten  $r_{++}$  und  $r_{--}$  können demnach trotz positiver  $r_{ik}$  negative Werte annehmen, insbesondere wenn die komplexe Komponente 2 häufig ist ( $\gamma_1 \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon_2 \rightarrow 0$ ,  $\gamma_3 \rightarrow 0$ ).

Als inneres Überführungsverhältnis definieren wir den Ausdruck

$$\left(\frac{t_+}{t_-}\right)_{\text{innen}} = - (u_+ - u_2)/(u_- - u_2). \quad (61)$$

Mittels (28) erhält man

$$\left(\frac{t_+}{t_-}\right)_{\text{innen}} = - \frac{z_+ \gamma_1 (\varepsilon_1 r_{23} - \varepsilon_2 r_{13})}{z_- \gamma_3 (\varepsilon_3 r_{12} - \varepsilon_2 r_{13})}. \quad (62)$$

#### 3. Drei Komponenten, eine Komponente kristallin, Elektrolysierbarkeiten

Anpassungsfähige Modelle mit verhältnismäßig wenig Parametern erhält man durch Einführung der Elektrolysierbarkeiten  $\zeta_i$ . Dies geschieht, indem man in (27) für die elektrische Kraft  $EF \zeta_i \varepsilon_i$  statt  $EF \varepsilon_i$  setzt ( $\sum \gamma_i \zeta_i \varepsilon_i = 0$ ).

Beim Dreikomponentenmodell mit einer quasi-kristallinen Komponente 2 ( $r_{22}$  groß gegen die an-

deren  $r_{ik}$ ,  $\gamma_2 \rightarrow 1$ ,  $\varepsilon_2 \rightarrow 0$ ) konvergieren (55), (56), (57) und (62) unter Einführung der Elektrolysierbarkeiten  $\zeta_i$  nach folgenden Gleichungen:

$$D_+/RT = (z_+ + z_-) \gamma_1 / z_- r_{12}, \quad (63)$$

$$D_-/RT = (z_+ + z_-) \gamma_3 / z_+ r_{32}, \quad (64)$$

$$\frac{A}{F^2} = (z_+ + z_-) \left( \frac{z_+ \gamma_1 \zeta_1}{z_- r_{12}} + \frac{z_- \gamma_3 \zeta_3}{z_+ r_{32}} \right), \quad (65)$$

$$\left( \frac{t_+}{t_-} \right)_{\text{innen}} = \frac{z_+^2 \gamma_1 \zeta_1 r_{32}}{z_-^2 \gamma_3 \zeta_3 r_{12}}. \quad (66)$$

Aus (63), (64), (65) und (66) folgt:

$$\gamma_1 / r_{12} = z_- D_+ / (z_+ + z_-) RT, \quad (67)$$

$$\gamma_3 / r_{32} = z_+ D_- / (z_+ + z_-) RT, \quad (68)$$

$$\zeta_1 = \frac{RT A}{z_+ D_+ F^2 (1 + t_- / t_+)_{\text{innen}}}, \quad (69)$$

$$\zeta_3 = \frac{RT A}{z_- D_- F^2 (1 + t_+ / t_-)_{\text{innen}}}. \quad (70)$$

Wegen des großen Reibungskoeffizienten  $r_{22}$  ruht die Komponente 2 relativ zur Gefäßwand, d. h. das innere ist gleich dem äußeren Überführungsverhältnis.

#### 4. Eine häufige starre Komponente, mehrere seltene Komponenten

In einer quasikristallinen Grundkomponente 1 ( $r_{11}$  groß gegen die anderen Reibungskoeffizienten,  $\gamma_1 \rightarrow 1$ ,  $\varepsilon_1 \rightarrow 0$ ) seien in geringer Konzentration beliebig zusammengesetzte und geladene andere Komponenten vorhanden. Dann ist nach (23) und (31)

$$\frac{D_+}{RT} = \frac{z_+ + z_-}{z_-} \sum_i \frac{\gamma_i}{v_i r_{1i}}, \quad (71)$$

$$\frac{D_-}{RT} = \frac{z_+ + z_-}{z_+} \sum_i \frac{\gamma_i}{v_i r_{1i}}, \quad (72)$$

$$\frac{A}{F^2} = \frac{z_+ + z_-}{z_+ z_-} \sum_i \frac{\gamma_i \varepsilon_i^2}{r_{1i}}. \quad (73)$$

Für das innere Überführungsverhältnis ergibt sich nach (28)

$$\left( \frac{t_+}{t_-} \right)_{\text{innen}} = - \frac{z_+ \sum_i \gamma_i + \frac{\varepsilon_i}{r_{1i}}}{z_- \sum_i \gamma_i - \frac{\varepsilon_i}{r_{1i}}}. \quad (74)$$

Auch in diesem Modell ist das innere gleich dem äußeren Überführungsverhältnis.

Wenn die komplexen seltenen Komponenten neu-

tral sind, gilt die Beziehung

$$\left( \frac{t_+}{t_-} \right)_{\text{innen}} = \frac{\frac{D_+}{RT} + \frac{A}{z_- F^2} - \frac{D_-}{RT}}{\frac{D_-}{RT} + \frac{A}{z_+ F^2} - \frac{D_+}{RT}}. \quad (74a)$$

Sind insbesondere drei seltene Komponenten 2, 3, 4 vorhanden, von denen Komponente 2 aus Kationen, Komponente 3 aus neutralen Komplexen und Komponente 4 aus Anionen besteht ( $\gamma_{2+} = \gamma_2$ ,  $\gamma_{3+} = \gamma_3$ ,  $\gamma_{4-} = \gamma_4$ ,  $\varepsilon_2 = z_+$ ,  $\varepsilon_3 = 0$ ,  $\varepsilon_4 = -z_-$ ), so folgt aus (71), (72) und (73)

$$\frac{\gamma_2}{r_{12}} = \frac{z_-^2 \left( \frac{D_+}{RT} + \frac{A}{z_- F^2} - \frac{D_-}{RT} \right)}{(z_+ + z_-)^2}, \quad (75)$$

$$\frac{\gamma_3}{r_{13}} = \frac{z_+ \frac{D_+}{RT} + z_- \frac{D_-}{RT} - \frac{A}{F^2}}{z_+ + z_-}, \quad (76)$$

$$\frac{\gamma_4}{r_{14}} = \frac{z_+^2 \left( \frac{D_-}{RT} + \frac{A}{z_+ F^2} - \frac{D_+}{RT} \right)}{(z_+ + z_-)^2}. \quad (77)$$

#### Vergleich mit der Erfahrung

Tab. 1 enthält Ergebnisse von Diffusions-, Leitfähigkeits-, Zähigkeits- und Überführungsmessungen. Alle Werte sind in CGS-Einheiten angegeben. Mit den Werten der Tab. 1 und den Gln. (52), (53), (54), (67), (68), (69), (70), (74a), (75), (76) und (77) wurden die in Tab. 2 verzeichneten Koeffizienten einiger Modelle berechnet.

Die Größenordnung der Wirkungsquerschnitte  $\sigma_{ik}$  und der Relaxationslänge  $l$  läßt sich folgendermaßen abschätzen: Nach Tab. 1 ist  $c/\eta \approx 1$ , nach Tab. 2  $r_{ik} \approx 10^{16}$ , nach (33)  $\sigma_{ik} \approx \eta/c r_{ik}$  und nach (45)  $l^2 \approx \sigma_{ik}$ . Folglich ist größenordnungsmäßig

$$\sigma_{ik} \approx 10^{-16} \text{ cm}^2, \quad l \approx 10^{-8} \text{ cm}.$$

Die negativen Reibungskoeffizienten in Tab. 2 sind z. B. im Sinne von Gl. (58) durch Komplexbildung zu verstehen.

Für  $\text{NaNO}_3$  und  $\text{TlCl}$  stimmen die inneren Überführungszahlen der Tab. 2 einigermaßen mit den äußeren Überführungszahlen der Tab. 1 überein, wodurch bei diesen Salzen die Modelle mit einem quasikristallinen Gitter eine gewisse Bestätigung erhalten.

Im ganzen ist es noch ungewiß, welche Modelle für die einzelnen Salze am besten geeignet sind, um die für die makrophysikalischen Transporterscheinungen wesentlichen mikrophysikalischen Transportmechanismen darzustellen.



	$\frac{D_+}{RT} \cdot 10^{16}$	$\frac{D_-}{RT} \cdot 10^{16}$	$\frac{A}{F^2} \cdot 10^{16}$	$\frac{c}{\eta}$	$\left(\frac{t_+}{t_-}\right)_{\text{außen}}$
NaNO <sub>3</sub> (350°)	4,48 <sup>5</sup>	2,85 <sup>5</sup>	5,60 <sup>6</sup>	0,926 <sup>6,7</sup>	2,45 <sup>8</sup>
NaCl (935°)	15,2 <sup>9</sup>	8,30 <sup>9</sup>	16,8 <sup>10</sup>	2,89 <sup>10,7</sup>	—
TlCl (500°)	5,92 <sup>11</sup>	6,85 <sup>12</sup>	6,21 <sup>13,14</sup>	—	1,03 <sup>15</sup>
PbCl <sub>2</sub> (600°)	3,72 <sup>12</sup>	3,72 <sup>12</sup>	6,13 <sup>16,17</sup>	0,566 <sup>17,18</sup>	0,32 <sup>4</sup> 1,62 <sup>19</sup>

	$\zeta=1, 2$ Komponenten: + = Kationen, - = Anionen			3 Komponenten: 1 = Kationen, 2 = Gitter, 3 = Anionen				$\zeta_i=1$ Gitter, Komplexe neutral	$\zeta_i=1, 4$ Komponenten: 1 = Kationen, 2 = neutr. Komplexe, 3 = Anion., 4 = Gitter		
	$\frac{1}{r_{++}} \cdot 10^{16}$	$\frac{1}{r_{+-}} \cdot 10^{16}$	$\frac{1}{r_{--}} \cdot 10^{16}$	$\frac{\gamma_1}{r_{12}} \cdot 10^{16}$	$\frac{\gamma_3}{r_{32}} \cdot 10^{16}$	$\zeta_1$	$\zeta_3$	$\left(\frac{t_+}{t_-}\right)_{\text{innen}}$	$\frac{\gamma_1}{r_{14}} \cdot 10^{16}$	$\frac{\gamma_2}{v_2 r_{24}} \cdot 10^{16}$	$\frac{\gamma_3}{r_{34}} \cdot 10^{16}$
NaNO <sub>2</sub> (350°)	11,2	2,80	2,90	2,24	1,42	0,89	0,57	1,82	1,81	0,865	0,99
NaCl (935°)	79,5	8,40	8,18	7,60	4,15	—	—	2,39	5,93	3,35	2,48
TlCl (500°)	63,3	3,11	—33,3	2,96	3,42	0,53	0,45	0,74	1,32	3,28	1,79
PbCl <sub>2</sub> (600°)	—5,82	2,04	6,29	1,24	2,48	0,20 0,51	1,25 0,63	2,00	0,68	1,68	1,36

Tab. 1 und 2.

### Methoden zur Messung der äußeren Überführung

Alle Apparaturen zur Messung der äußeren Überführung enthalten als wesentlichen Bestandteil ein Diaphragma. Dies ist ein zwischen dem Kathoden- und dem Anodenraum liegender Strömungswiderstand (Kapillare, poröser Pfropf) aus nichtleitendem Material. Wir setzen voraus, daß die Porenweite des Diaphragmas groß gegen die Relaxationslänge  $l$  der Schmelze sei. Dann ist das elektrische Feld in Wandabständen der Größenordnung  $l$  praktisch tangential zur Wand gerichtet, und die Geschwindigkeiten  $v_+$  und  $v_-$  der Kationen und Anionen sind diesem Wandabstand

$$(v_+)_l = \frac{t_+ A}{F} (-\text{grad } \varphi)_l, \quad (78)$$

$$(v_-)_l = -\frac{t_- A}{F} (-\text{grad } \varphi)_l, \quad (79)$$

( $\varphi$  = elektrisches Potential). Bei der Betrachtung des Gesamttransports ist der Transport in den wandnahen Schichten zu vernachlässigen, und die Gln. (78)

und (79) sind als Randbedingungen der Strömung aufzufassen. Im Inneren der Schmelze gilt

$$\eta \text{ div grad } v = \text{grad } p, \quad (80)$$

$$\text{div grad } \varphi = 0, \quad (81)$$

wo  $\eta$  die Viskosität,  $p$  der Druck und  $v$  eine Linearkombination von  $v_+$  und  $v_-$  ist:

$$v = \beta v_+ + (1 - \beta) v_-. \quad (82)$$

Im Fall  $\text{grad } p = 0$  folgt aus (78), (79), (80), (81) und (82)

$$v_+ = -\frac{t_+ A}{F} \text{grad } \varphi, \quad (83)$$

$$v_- = \frac{t_- A}{F} \text{grad } \varphi, \quad (84)$$

so daß für das äußere Überführungsverhältnis gilt

$$\frac{t_+}{t_-} = -\left(\frac{z_+ J_+}{z_- J_-}\right)_{p=\text{const}}, \quad (85)$$

wo  $J_+$  und  $J_-$  die Ionenströme (Mol/s) sind. Der elektrische Strom ist

$$I = F(z_+ J_+ - z_- J_-). \quad (86)$$

<sup>5</sup> E. R. VAN ARTSDALEN, D. BROWN, A. S. DWORKIN u. F. J. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1772 [1956].

<sup>6</sup> F. M. JAEGER u. B. KAPMA, Z. anorg. Chem. **113**, 27 [1920].

<sup>7</sup> R. S. DANTUMA, Z. anorg. Chem. **175**, 1 [1928].

<sup>8</sup> F. R. DUKE u. B. OWENS, J. Electrochem. Soc. **105**, 548 [1958].

<sup>9</sup> A. Z. BORUCKA, J. O'M. BOCKRIS u. J. A. KITCHENER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **241**, 554 [1957].

<sup>10</sup> E. R. VAN ARTSDALEN u. I. S. YAFFE, J. Phys. Chem. **59**, 118 [1955].

<sup>11</sup> E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8a**, 400 [1953].

<sup>12</sup> Eigene, noch nicht ganz gesicherte Messung.

<sup>13</sup> C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. physik. Chem. **87**, 513 [1914].

<sup>14</sup> W. KLEMM, Z. anorg. Chem. **252**, 235 [1926].

<sup>15</sup> R. W. LAITY u. F. R. DUKE, J. Electrochem. Soc. **105**, 97 [1958].

<sup>16</sup> R. LORENZ u. H. T. KALMUS, Z. physik. Chem. **59**, 17 [1907].

<sup>17</sup> R. LORENZ, H. FREI u. A. JABS, Z. physik. Chem. **61**, 468 [1908].

<sup>18</sup> R. LORENZ u. H. T. KALMUS, Z. physik. Chem. **59**, 244 [1907].

<sup>19</sup> H. BLOOM u. N. J. DOULL, J. Phys. Chem. **60**, 620 [1956].

Auch zwischen einer am Diaphragma liegenden Druckdifferenz  $\Delta p$  und den Ionenströmen besteht eine lineare Beziehung:

$$-\Delta p = a_+ z_+ J_+ + a_- z_- J_- . \quad (87)$$

Nach (85) und (87) ist

$$t_+ = \frac{a_-}{a_+ + a_-}, \quad t_- = \frac{a_+}{a_+ + a_-} . \quad (88)$$

Die Überföhrungszahlen können durch Messungen von  $a_+$  und  $a_-$  bestimmt werden, wie im folgenden gezeigt werden soll.

### 1. Anordnung mit Gaselektroden

Die Schmelze befindet sich in einem das Diaphragma enthaltenden U-Rohr. Beiderseits tauchen zwei nicht angreifbare Elektroden ein, und das Salz wird an der Kathode durch Zufuhr des Anodengases ständig regeneriert. Man beobachtet die Niveaudifferenz

$$h = \Delta p / g \varrho \quad (89)$$

der Menisken ( $g$  = Erdbeschleunigung,  $\varrho$  = Dichte des Salzes) und ihre zeitliche Änderung

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{s} \frac{J_+}{c_+} . \quad (90)$$

( $s$  = Meniskenquerschnitt,  $c_+$  = Molkonzentration der Kationen). Durch Einsetzen von (89) und (90) in (87) ergibt sich

$$-g \varrho h = (a_+ + a_-) z_+ c_+ \frac{s}{2} \frac{dh}{dt} - a_- \frac{I}{F} . \quad (91)$$

Die Integration von (91) mit der Anfangsbedingung  $h = 0$  für  $t = 0$  liefert

$$h = \frac{a_- I}{g \varrho F} \left\{ 1 - \exp \left( - \frac{2 g \varrho t}{(a_+ + a_-) z_+ c_+ s} \right) \right\} . \quad (92)$$

Für kleine  $t$  ist nach (92)

$$\frac{a_-}{a_+ + a_-} = \frac{F z_+ z_- c s}{2 I} \left( \frac{dh}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} . \quad (93)$$

Mittels (93) erhält man die Überföhrungszahl der Kationen (88) unmittelbar. Andererseits ist für große  $t$  nach (92)

$$a_- = \frac{g \varrho F}{I} (h)_{t \rightarrow \infty} . \quad (94)$$

Die Messung bei ausgeschaltetem Strom ergibt nach (91)

$$a_+ + a_- = - \frac{2 g \varrho}{s z_+ z_- c} \left( \frac{dt}{d \ln h} \right)_{I=0} . \quad (95)$$

$t_+$  kann also auch mittels (94) und (95) bestimmt werden.

### 2. Anordnung mit unterschichteten Metallelektroden

Statt der Gaselektroden ragen von unten beiderseits des Diaphragmas zwei Elektroden in zwei am U-Rohr angebrachte Vertiefungen. Die Elektroden sind mit demselben geschmolzenen Metall umgeben, das die Kationen des Salzes bildet. Man beobachtet wieder  $h$  und  $dh/dt$ , wo bei dieser Anordnung

$$\frac{dh}{dt} = \frac{2}{s} \left[ \frac{J_+}{c_+} + \frac{I}{F z_+} \left( \frac{1}{c_M} - \frac{1}{c_+} \right) \right] \quad (96)$$

( $c_M$  = Molkonzentration des geschmolzenen Metalls). Einsetzen von (89) und (96) in (87) ergibt

$$-g \varrho h = (a_+ + a_-) z_+ c_+ \frac{s}{2} \frac{dh}{dt} - \left[ (a_+ + a_-) \frac{c_+}{c_M} - a_+ \right] \frac{I}{F} . \quad (97)$$

(97) hat mit der Anfangsbedingung  $h = 0$  für  $t = 0$  die Lösung

$$h = \frac{\left[ (a_+ + a_-) \frac{c_+}{c_M} - a_+ \right] I}{g \varrho F} \cdot \left\{ 1 - \exp \left( - \frac{2 g \varrho t}{(a_+ + a_-) z_+ c_+ s} \right) \right\} . \quad (98)$$

Aus (98) folgt für den Anfang

$$\frac{a_-}{a_+ + a_-} = 1 - \frac{z_- c}{c_M} + \frac{F z_+ z_- c s}{2 I} \left( \frac{dh}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (99)$$

und für das Ende nebst (95)

$$\frac{a_-}{a_+ + a_-} = 1 - \frac{z_- c}{c_M} - \frac{F z_+ z_- c s}{2 I} \left( \frac{d \ln h}{dt} \right)_{I=0} (h)_{t \rightarrow \infty} . \quad (100)$$

(99) oder (100) ergibt gemäß (88) die Überföhrungszahl  $t_+$ .

Die zitierten Überföhrungsversuche<sup>4, 8, 15, 19</sup> sind mit Apparaturen ausgeföhrte worden, bei denen sich die Menisken in horizontaler Richtung verschieben konnten ( $\Delta p = 0$ ). Divergierende Meßergebnisse<sup>4, 19</sup> hat man damit zu erklären versucht, daß die Bedingung  $\Delta p = 0$  in Wirklichkeit manchmal nicht erfüllt gewesen sei<sup>20</sup>. Wir haben gezeigt, daß es auch Methoden gibt, bei denen  $\Delta p$  von Null verschieden ist und ständig unter Kontrolle steht, so daß die Unsicherheit bezüglich der Größe von  $\Delta p$  entfallen würde. Über entsprechende Experimente soll demnächst berichtet werden.

Am Schluß dieser Arbeit möchte ich besonders den Herren J. O'M. BOCKRIS (Philadelphia), F. R. LAITY (Princeton) und B. R. SUNDHEIM (New York) für die anregenden Gespräche im Sommer 1959 danken, die mich zur Niederschrift der vorliegenden Abhandlung veranlaßt haben.

<sup>20</sup> M. R. LORENZ u. G. J. JANZ, J. Phys. Chem. **61**, 1683 [1957].