

Die äußere Überführung von geschmolzenem  $\text{TiCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$ 

Von W. FISCHER und A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforsch. 16 a, 563–568 [1961]; eingegangen am 10. April 1961)

Mit Hilfe einer Steighöhenmethode wurden an Korund-Diaphragmen die äußeren Überführungszahlen  $t_+$  von  $\text{TiCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  in Abhängigkeit von der im Diaphragma herrschenden Temperatur  $\vartheta$  bestimmt. Die Meßergebnisse lassen sich zu den beiden Gleichungen zusammenfassen

$$t_+ \text{TiCl} = 0,410 + 2,82 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 430), \quad 435^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 667^\circ\text{C};$$

$$t_+ \text{ZnCl}_2 = 0,716 - 3,07 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 318), \quad 325^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 670^\circ\text{C}.$$

Die Erforschung der Eigenschaften geschmolzener Salze hat sich in den letzten Jahren auch auf die Elektroendosmose dieser Elektrolyte erstreckt. Es handelt sich dabei um den durch ein elektrisches Feld hervorgerufenen Iontentransport relativ zu einem von dem Salz erfüllten Diaphragma. Der Vorgang wurde von den Autoren<sup>1</sup> ursprünglich im Sinne von HITTORFF „Überführung“ genannt, wobei sie das Diaphragma an Stelle des sonst vorhandenen Lösungsmittels als Bezugssystem definierten. Genauer sollte man „äußere Überführung“ sagen, um zu betonen, daß das Bezugssystem außerhalb des Elektrolyten liegt und daß die Eigenschaften der Grenzschicht flüssig – fest mitwirken<sup>2</sup>.

Es ist z. B. durchaus möglich, daß das Wandmaterial eine Rolle spielt. Ein solcher Einfluß wurde beim  $\text{AgCl}$  festgestellt, wo die äußere Überführung verschieden ausfiel, je nachdem ob Fritten aus Pyrex oder Quarz verwandt wurden<sup>3</sup>. Die Porengröße der Diaphragmen spielt bis herab zu einer kritischen Porengröße keine Rolle; darunter ist ein Einfluß zu erwarten, denn die Ionenbeweglichkeiten in Wandnähe differieren von den Ionenbeweglichkeiten im Inneren der Flüssigkeit. Es ist noch nicht bekannt, wo diese kritische Porengröße liegt. Sie scheint selbst bei den feinsten verwendeten Fritten noch nicht erreicht worden zu sein<sup>4</sup>.

Für unsere Messungen haben wir dennoch relativ grobkörnige, langgestreckte, ungesinterte Diaphragmen gewählt, weil bei ihnen die Porengröße sicher über dem kritischen Wert liegt und weil sich die Temperatur bei dieser Geometrie durch Anlegen eines Thermoelements zuverlässig messen läßt. Bei plattenförmigen, feinporigen Fritten ist die Tempe-

raturbestimmung schwierig, denn dann fließt die im Diaphragma entwickelte JOULEsche Wärme nicht nur in radialer Richtung ab. Außerdem wird die Durchlässigkeit der Fritten durch das Einschmelzen unter Umständen beeinträchtigt.

## Versuchsanordnung

## Apparatur

Wir benutzten Apparaturen aus Supremaxglas nach Abb. 1. Das Diaphragmapulver bestand aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Splintern mit Korngrößen bis zu 0,2 mm. Es wurde durch zwei grobkörnige Fritten (gesintert aus Supremaxglassplintern der Korngröße 0,3 mm) im U-Rohr gehalten.

An den beiden Enden des U-Rohres waren zwei senkrechte Rohre angeschmolzen. Die in ihrem unteren Teil eingeschmolzenen Wolframstifte waren von flüssigem, dem Kation des Salzes entsprechenden Metall umgeben. Der übrige Teil der Apparatur war bis etwa zur Mitte der engen Steigrohre mit geschmolzenem Salz gefüllt. Der Querschnitt der Steigrohre wurde vor dem Anschmelzen durch Kalibrieren mit Quecksilber ermittelt. Der Höhenunterschied  $h$  der Salzmenisken in den beiden Steigrohren wurde mit einem Kathetometer gemessen.

Die Rohre der Apparatur nach Abb. 1 lagen in Wirklichkeit nicht in einer Ebene, um sie besser in dem senkrecht ste-

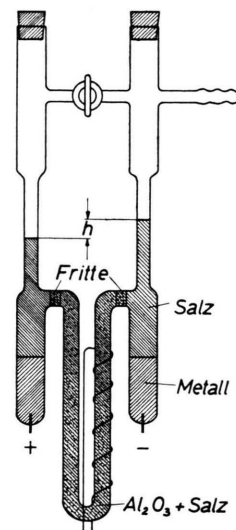


Abb. 1. Apparatur zur Messung der äußeren Überführungszahlen geschmolzener Salze.

<sup>1</sup> S. KARPACHEV u. S. PAL'GUEV, Zhur. Fiz. Khim. 23, 942 [1949]. — F. R. DUKE u. R. W. LAITY, J. Amer. Chem. Soc. 76, 4046 [1954].

<sup>2</sup> A. KLEMM, Z. Naturforsch. 15 a, 173 [1960].

<sup>3</sup> F. R. DUKE, A. L. BOWMAN, E. WOLF u. H. GARFLINGER, Ann. New York Acad. Sci. 79, 1023 [1960].

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



henden zylindrischen Ofen unterbringen zu können. Der Ofen war aus zwei coaxialen Supremaxglasrohren gebaut, zwischen denen parallel zur Achse Heizdrähte gespannt waren.

Die Dimension der U-Rohre wurde so gewählt, daß das in ihnen befindliche Diaphragma einen geeigneten Strömungswiderstand darstellte. Er mußte für die Anfangsströmungsmessung nach Gl. (3) groß, für die Enddruckmessung nach Gl. (4) dagegen klein sein. Die verwendeten U-Rohre hatten einen inneren Durchmesser zwischen 0,3 und 0,8 cm und eine Länge zwischen 22 und 70 cm.

#### Füllvorgang

Die Apparatur wurde gefüllt, indem man das Metall und das einseitig eingefüllte Salz unter Vakuum bis über die Schmelzpunkte erhitzte, das geschmolzene Salz durch einseitiges Einlassen von Argon in den anderen Schenkel drückte und schließlich in beiden Schenkeln Atmosphärendruck herstellte. Der gewünschte Meniskensstand konnte durch Einschmelzen von Salz, durch Entnahme von Schmelze mittels einer Pipette oder durch einseitiges Evakuieren stets schnell hergestellt werden. Alle Messungen wurden bei Atmosphärendruck ausgeführt, wobei der die beiden Schenkel verbindende Hahn offen war.

#### Meßtechnisches

An die beiden Elektroden konnte über einen vorge-schalteten Regelwiderstand entweder die Hausbatterie von 220 oder 440 Volt gelegt werden, oder eine durch Transformation, Gleichrichtung und Glättung aus dem Netz erzeugte Gleichspannung bis 1200 Volt. Die Temperatur im Diaphragma wurde mit einem Platin-Platinrhodium Thermoelement ermittelt, welches so um das U-Rohr gewickelt war, daß die Lötstelle möglichst engen Kontakt mit dem U-Rohr hatte. Der Ofenstrom wurde über einen vorgeschalteten Regelwiderstand einem Spannungsstabilisator entnommen. Die mit einem zweiten Thermoelement gemessene Ofentemperatur konnte auf diese Weise auf einige Grade genau konstant gehalten werden.

#### Chemikalien

Es wurden Messungen an  $\text{TlCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  durchgeführt. Sowohl Thalliumchlorid als auch Thalliummetall enthielten weniger als 0,02% Verunreinigungen. Das Zinkchlorid wurde zur Vermeidung von Feuchtigkeit aus den Elementen durch Verbrennen von Zn im  $\text{Cl}_2$ -Strom bei 700° hergestellt. Es wurde aus dem Verbrennungsrohr mit der Flamme in eine Ampulle getrieben und diese vom Herstellungsgefäß abgezogen und bis zur Benutzung aufbewahrt. Zum Füllen der Apparatur schlug man die Spitze der Ampulle ab, steckte sie sofort in einen Schenkel der bereits über den Schmelzpunkt von  $\text{ZnCl}_2$  erhitzten Apparatur und bewältigte den übrigen Einfüllprozeß wie bereits beschrieben. Das als Elektroden und für die Herstellung von  $\text{ZnCl}_2$  benutzte Zink enthielt weniger als 0,03% Verunreinigungen.

#### Meßmethode

Es ist bereits dargelegt worden<sup>2</sup>, daß man bei äußeren Überführungsmessungen durchaus einen gewissen Transport des Salzes durch Druckunterschiede zulassen kann, wenn nur diese Druckunterschiede unter Kontrolle stehen. Dies geschieht hier durch Beobachtung der Höhendifferenz  $h$  der Salzmenisken in den beiden Steigrohren. Bei stationärer Stromstärke ändert sich  $h$  nach der Gleichung

$$h = h_{t \rightarrow \infty} [1 - \exp(-t/\tau)] \quad (1)$$

Dabei ist  $t$  die Zeit und  $\tau$  die Relaxationszeit der Anordnung. Die zu messenden äußeren Überführungszahlen der Anionen und Kationen sind

$$t_- = [-z_- J_- / (z_+ J_+ - z_- J_-)]_{h=0}$$

$$\text{und } t_+ = 1 - t_- \quad (2)$$

wo  $z_+$  und  $z_-$  die Wertigkeiten und  $J_+$  und  $J_-$  die Flüsse (mol/s) der Ionen relativ zum Diaphragma sind.

Die äußere Überführung kann durch Messung von  $(dh/dt)_{t \rightarrow 0}$  (Anfangsströmungsmessung) bestimmt werden nach<sup>2</sup>

$$t_- = z_- \frac{c}{c_M} - \frac{F z_+ z_- c s}{2 I} \left( \frac{dh}{dt} \right)_{t \rightarrow 0} \quad (3)$$

oder durch Messung von  $h_{t \rightarrow \infty}$  (Enddruckmessung) nebst  $(d \ln h / dt)_{I=0}$  (Strömungswiderstandsmessung) nach<sup>2</sup>

$$t_- = z_- \frac{c}{c_M} + \frac{F z_+ z_- c s}{2 I} \left( \frac{d \ln h}{dt} \right)_{I=0} h_{t \rightarrow \infty} \quad (4)$$

Dabei sind  $I$  die Stromstärke und  $F$  die FARADAYsche Konstante.  $s$  ist der Querschnitt der Steigrohre.  $c$  und  $c_M$  sind die Molkonzentrationen von Salz und Metall bei der Temperatur, die in den Seitenschenkeln der Apparatur herrscht. Die Überführungszahlen, die man nach (3) und (4) erhält, entsprechen der Temperatur im Diaphragma. Da bei der Ableitung von (3) und (4) von zwei Temperaturen nicht die Rede war<sup>2</sup>, sei hierzu folgendes bemerkt:

Nach Gl. (2) ist die Überführungszahl eine Funktion von Ionenflüssen (Mol/s). Ionenflüsse ergeben sich durch Multiplikation von Konzentrationen mit Geschwindigkeiten und Querschnitten. Da sich die in (3) und (4) auftretenden Geschwindigkeiten und Querschnitte auf die Seitenschenkel beziehen, müssen auch die Konzentrationen dort genommen werden.

Der Elektrolysestrom wurde so eingestellt, daß die Temperaturerhöhung am U-Rohr nicht zu hoch und die Größe  $(dh/dt)_{t \rightarrow 0}$  bzw.  $h_{t \rightarrow \infty}$  gut meßbar wurde. Der Strom konnte auf 1% genau eingestellt und konstant gehalten werden.

Bei den Anfangsströmungsmessungen nach Gl. (3) war  $\tau \geq 14$  Stunden.  $dh/dt$  wurde bei  $h=0$  in einer Zeit  $\leq \tau/20$  gemessen. Die Abweichungen von  $(dh/dt)_{t \rightarrow 0}$  waren also kleiner als 2,5%. Dieser Fehler wurde gegen den Ablesefehler vernachlässigt.

Bei den Enddruckmessungen nach Gl. (4) war  $\tau \approx 40$  Minuten. Es wurde nach einer Zeit  $> 5\tau$  gemessen, so daß  $h$  besser als 1% mit  $h_{t \rightarrow \infty}$  übereinstimmte und deshalb innerhalb des Ablesefehlers gleich  $h_{t \rightarrow \infty}$  gesetzt werden durfte.  $(d \ln h/dt)_{I=0}$  wurde bestimmt, indem man eine Höhendifferenz von einigen cm künstlich herstellte und das zeitliche Absinken von  $h$  während einer Zeit  $\tau$  beobachtete. Dabei wurde, um die gleichen Temperaturverhältnisse herzustellen wie bei der Messung von  $h_{t \rightarrow \infty}$ , durch die Apparatur ein Wechselstrom geschickt, der dem vorher eingestellten Gleichstrom entsprach.

### Meßergebnisse

Die Meßresultate sind in Tab. 1 ( $\text{TiCl}$ ) und Tab. 2 ( $\text{ZnCl}_2$ ) zusammengestellt.

In der zweiten Spalte stehen die Querschnitte der mit Quecksilber kalibrierten Steigrohre.

Die dritte Spalte enthält Größenangaben der als Diaphragma verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Splitter. Das Diaphragma wurde gesiebt. Die Zahlenangaben beziehen sich auf die Maschenweite der Siebe. Um Anschluß an die Messungen anderer Autoren zu gewinnen, wurde bei den Versuchen 6 und 7 der Tab. 1 und bei dem Versuch 5 der Tab. 2 eine Fritte als Strömungswiderstand in die Apparatur eingebaut. Die Fritte wurde in ein Supremaxglasrohr eingeschmolzen und nahm die Stelle des mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Splittern gefüllten U-Rohres ein (Abb. 1). Die zylindrischen Fritten (Länge 2 cm, Durchmesser 0,8 cm) wurden aus Supremaxglassplittern der Korngröße 0,047–0,055 mm gesintert.

Die in Spalte 7 enthaltenen Werte für  $-(dh/dt)_{t \rightarrow 0}$  sind Mittelwerte von zwei Messungen, wobei die zweite Messung mit umgekehrter Polung der Elektroden durchgeführt wurde. Der zeitliche Anstieg von  $h$  wurde aus mindestens 10 kathetometrischen Höhenmessungen gewonnen. Die Fehler sind die Abweichungen der Einzelresultate vom Mittelwert.

$-h_{t \rightarrow \infty}$  wurde aus mehreren Einzelmessungen gemittelt. Nach Umkehrung der Polung ergab sich ein zweiter Mittelwert. Die in den Tabellen angegebenen Werte sind das Mittel der Mittelwerte verschiedener Polung. Der Fehler ist die mittlere Abweichung vom Mittelwert bei festgehaltener Polung.

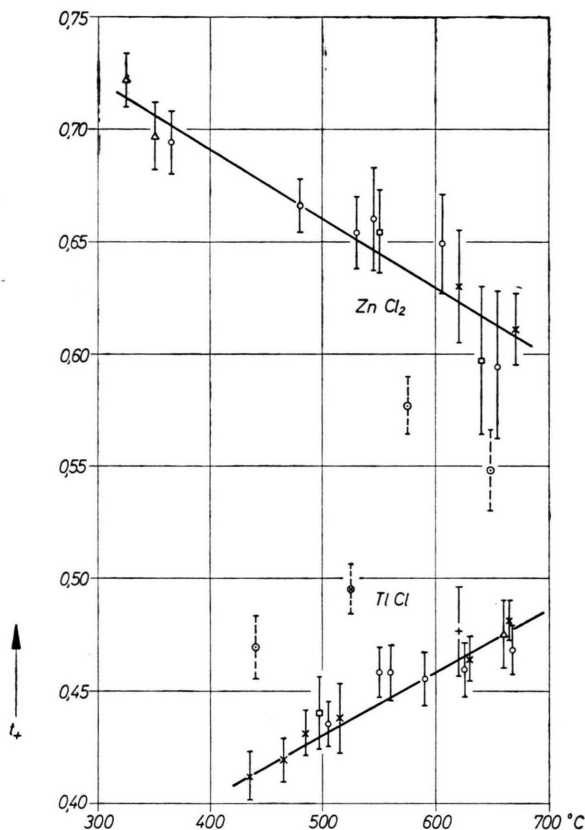


Abb. 2. Äußere Überführungszahlen von  $\text{TiCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  in Abhängigkeit von der am Diaphragma gemessenen Temperatur. Ausgezogene Fehlergrenzen: U-Rohr mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Pulver. Gestrichelte Fehlergrenzen: Fritte statt U-Rohr. Mit gleichen Zeichen markierte Meßpunkte entsprechen bei gleicher Salzfüllung gleichen Apparaturen.

$-(d \ln h/dt)_{I=0}$  wurde vor und nach jeder Bestimmung von  $-h_{t \rightarrow \infty}$  gemessen, und zwar so, daß der Meniskus einmal im linken Schenkel, das andere Mal im rechten Schenkel höher stand. In den Tabellen sind die Mittelwerte aufgeführt. Der Fehler ist die Abweichung vom Mittelwert.

Für die Berechnung von  $t_+$  wurden die Molkonzentrationen  $c$  und  $c_M$  bei der Ofentemperatur eingesetzt, denn die Temperatur an den Elektrodenstellen zeigte keine meßbare Temperaturerhöhung, wie Testmessungen mit einem Thermoelement ergaben.

Ver- such	$s$ [cm <sup>2</sup> ]	Diaphragma Korndurch- messer [mm]	$I$ [A]	[°C]		$-\left(\frac{dh}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ [cm · s <sup>-1</sup> ]		$t_+$
				Ofen	U- Rohr	$-h_{t \rightarrow \infty}$ [cm]	$-\left(\frac{d \ln h}{dt}\right)_{I=0}$ [s <sup>-1</sup> ]	
1	$0,233 \pm 0,002$	0,10 — 0,12	0,50	560	660	$0,087 \pm 0,009$	$(2,25 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$0,475 \pm 0,015$
2	$0,190 \pm 0,001$	0,066 — 0,075	0,30	450	497	$0,293 \pm 0,009$	$(6,03 \pm 0,36) \cdot 10^{-4}$	$0,440 \pm 0,016$
3	$0,140 \pm 0,003$	< 0,075	0,40	445	620	$0,45 \pm 0,02$	$(5,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$0,476 \pm 0,020$
4	$0,120 \pm 0,002$	< 0,075	0,25	455	560	$(2,00 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$		$0,458 \pm 0,012$
			0,15	455	505	$0,257 \pm 0,003$	$(5,25 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$0,435 \pm 0,010$
			0,15	500	550	$0,255 \pm 0,005$	$(4,82 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$0,458 \pm 0,011$
			0,15	555	590	$0,259 \pm 0,005$	$(5,17 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$0,455 \pm 0,012$
			0,15	600	625	$0,253 \pm 0,005$	$(5,43 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$0,459 \pm 0,012$
			0,15	655	667	$0,210 \pm 0,006$	$(6,39 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$0,468 \pm 0,011$
			0,15	655	667	$0,210 \pm 0,006$	$(6,39 \pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$0,468 \pm 0,011$
5	$0,146 \pm 0,001$	0,047 — 0,055	0,10	430	465	$(8,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$		$0,419 \pm 0,010$
			0,10	455	485	$(8,50 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$		$0,431 \pm 0,010$
			0,10	490	515	$(8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$		$0,438 \pm 0,015$
			0,10	620	630	$(7,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$		$0,464 \pm 0,010$
			0,20	620	665	$(1,25 \pm 0,03) \cdot 10^{-4}$		$0,481 \pm 0,009$
			0,05	430	435	$(4,50 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$		$0,412 \pm 0,011$
6	$0,146 \pm 0,001$	Fritte	0,30	425	440	$0,086 \pm 0,005$	$(2,01 \pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$0,469 \pm 0,014$
7	$0,148 \pm 0,002$	Fritte	0,20	425	525	$(8,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$		$0,495 \pm 0,011$

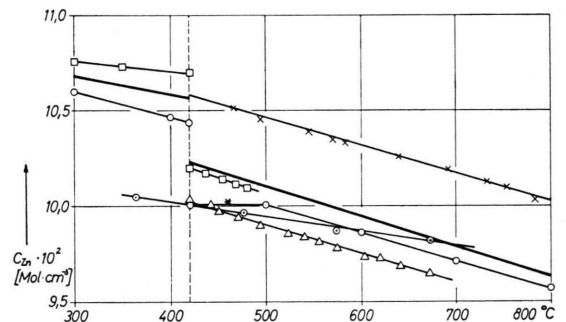
Tab. 1. Versuche mit TiCl<sub>4</sub>.

Die Molkonzentrationen  $c_{Ti}$ <sup>5,6</sup>,  $c_{TiCl}$ <sup>7</sup> und  $c_{ZnCl_2}$  (s. Anm. 7–10) sind in Abhängigkeit von der Temperatur  $\vartheta$  (in °C):

$$\begin{aligned} c_{Ti} &= 5,53 \cdot 10^{-2} - 7,45 \cdot 10^{-6} (\vartheta - 301), \\ c_{TiCl} &= 2,346 \cdot 10^{-2} - 7,50 \cdot 10^{-6} (\vartheta - 430), \\ c_{ZnCl_2} &= 1,852 \cdot 10^{-2} - 3,70 \cdot 10^{-6} (\vartheta - 318). \end{aligned}$$

Die Meßpunkte der verschiedenen Autoren stimmen bei  $c_{Ti}$  und  $c_{TiCl}$  auf 0,2%, bei  $c_{ZnCl_2}$  auf 0,3% mit den aus den Gleichungen errechneten Werten überein.

Die in der Literatur vorhandenen Dichteangaben für flüssiges Zink<sup>11–16</sup> weichen stark voneinander ab. Die daraus berechneten Molkonzentrationen sind in Abb. 3 zusammengestellt. Für die Berechnung der Überföhrungszahlen von ZnCl<sub>2</sub> oberhalb 420 °C wurden die der dick ausgezogenen Linie entsprechenden Werte von  $c_{Zn}$  mit einem Fehler von 3% eingesetzt.

Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Molkonzentration von Zink (Schmelzpunkt: 420 °C), Kreise<sup>11</sup>, Dreiecke<sup>12, 13</sup>, Vierecke<sup>14</sup>, Kreuze<sup>15</sup>, Sterne<sup>16</sup>.

Der Schmelzpunkt von Zn liegt bei 420°, der von ZnCl<sub>2</sub> bei 318°. Die Elektrolyse von ZnCl<sub>2</sub> zwischen 2 Zn-Elektroden wird unterhalb 420° durch die Bildung von Dentriten erschwert oder unmöglich gemacht, da diese von der Kathode aus in das Dia-

<sup>5</sup> G. PACHER, Nuovo Cim. (4) **2**, 154 [1895].<sup>6</sup> A. SCHNEIDER u. G. HEYMER, Z. Anorg. Chem. **286**, 118 [1956].<sup>7</sup> W. KLEMM, Z. Anorg. Chem. **152**, 235 [1926].<sup>8</sup> A. WACHTER u. J. H. HILDEBRAND, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4655 [1930].<sup>9</sup> S. P. PAVLENKO, Izvestija Sektora Fiz.-Chim. Anal. **17**, 220 [1949].<sup>10</sup> J. D. MACKENZIE u. W. K. MURPHY, J. Chem. Phys. **33**, 366 [1960].<sup>11</sup> C. M. SAAGER u. E. J. ASH, Bur. Stand. J. Res. **8**, 37 [1932].<sup>12</sup> Y. MATSUYAMA, Bull. Inst. Phys. Chem. Res., Tokyo **1**, 102 [1928].<sup>13</sup> Y. MATSUYAMA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. I, **18**, 19 [1929].<sup>14</sup> W. E. GOODRICH, Trans. Faraday Soc. **25**, 546 [1929].<sup>15</sup> M. MAJIMA, Rigwagaku-kenkyû-jo Jhō **3**, 65 [1924].<sup>16</sup> C. GAMERTSFELDER, J. Chem. Phys. **9**, 450 [1941].



Ver- such	$s$ [cm <sup>2</sup> ]	Diaphragma Korndurch- messer [mm]	$I$ [A]	[°C]		$-\left(\frac{dh}{dt}\right)_{t \rightarrow 0}$ [cm · s <sup>-1</sup> ]		$t_+$
				Ofen	U- Rohr	$-h_{t \rightarrow \infty}$ [cm]	$-\left(\frac{d \ln h}{dt}\right)_{I=0}$ [s <sup>-1</sup> ]	
1	$0,309 \pm 0,003$	0,15 — 0,20	0,10	510	550	$0,298 \pm 0,003$	$(1,03 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$0,654 \pm 0,018$
			0,20	610	640	$0,205 \pm 0,016$	$(4,09 \pm 0,16) \cdot 10^{-4}$	$0,597 \pm 0,033$
2	$0,301 \pm 0,002$	0,066 — 0,075	0,10	430	480	$(2,88 \pm 0,09) \cdot 10^{-5}$		$0,666 \pm 0,012$
			0,15	500	545	$(4,56 \pm 0,45) \cdot 10^{-5}$		$0,660 \pm 0,023$
			0,20	565	605	$(6,46 \pm 0,60) \cdot 10^{-5}$		$0,649 \pm 0,022$
			0,20	630	655	$(9,27 \pm 0,70) \cdot 10^{-5}$		$0,594 \pm 0,032$
			0,15	480	530	$(4,69 \pm 0,22) \cdot 10^{-5}$		$0,654 \pm 0,016$
			0,03	330	365	$(6,99 \pm 0,35) \cdot 10^{-6}$		$0,694 \pm 0,014$
3	$0,298 \pm 0,006$	0,047 — 0,055	0,10	520	620	$(3,64 \pm 0,25) \cdot 10^{-5}$		$0,630 \pm 0,025$
			0,10	580	670	$(4,02 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$		$0,611 \pm 0,016$
4	$0,316 \pm 0,003$	0,047 — 0,055	0,03	320	350	$(6,50 \pm 0,04) \cdot 10^{-6}$		$0,697 \pm 0,015$
			0,01	320	325	$(1,75 \pm 0,09) \cdot 10^{-6}$		$0,722 \pm 0,012$
5	$0,268 \pm 0,003$	Fritte	0,10	480	575	$(5,11 \pm 0,05) \cdot 10^{-5}$		$0,577 \pm 0,013$
			0,10	597	648	$(5,86 \pm 0,18) \cdot 10^{-5}$		$0,548 \pm 0,018$

Tab. 2. Versuche mit  $\text{ZnCl}_2$ .

phragma vordringen. Die Messungen unterhalb 420° wurden deshalb mit geschmolzenem Cd als Kathode durchgeführt. Das sich im flüssigen Cd lösende Zn erniedrigt den Schmelzpunkt des Metalls an der Kathode. Das Zink an der Anode war bei diesen Versuchen erstarrt.

Für  $c_{\text{Zn}}$  wurde unterhalb 420°C der Wert  $\frac{1}{2}(c_{\text{Zn}}^1 + c_{\text{Zn}}^2)$  eingesetzt, wobei  $c_{\text{Zn}}^1$  die Molkonzentration nach Abb. 3 ist, die man auf der dick ausgezogenen Linie bei der betreffenden Temperatur abliest,  $c_{\text{Zn}}^2$  der sich durch Verlängerung der Gerade für hohe Temperaturen bei gleicher Temperatur ergebende Wert.

Die in der letzten Spalte der Tab. 1 und 2 angegebenen äußeren Überföhrungszahlen  $t_+$  wurden nach (3) und (4) unter Berücksichtigung von  $t_+ = 1 - t_-$  mit Hilfe der in den gleichen Tabellen angegebenen Meßwerte und den der Literatur entnommenen Molkonzentrationen berechnet.

### Diskussion

In Abb. 3 sind die von uns gemessenen Kationen-Überföhrungszahlen von  $\text{TiCl}$  und  $\text{ZnCl}_2$  gegen die an der Außenwand des Diaphragmas gemessene Temperatur aufgetragen. Die Meßergebnisse lassen sich in linearer Näherung durch die beiden Gleichungen darstellen:

$$t_{+ \text{TiCl}} = 0,410 + 2,82 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 430),$$

$$t_{+ \text{ZnCl}_2} = 0,716 - 3,07 \cdot 10^{-4} (\vartheta - 318).$$

Bei den Messungen mit ungesinterten Diaphragmen kann die Temperatur im Diaphragma gleich der außen am Diaphragmarohr gemessenen Temperatur gesetzt werden. Dies wird durch folgende Überlegungen gerechtfertigt:

Die an der Innenwand des Diaphragmarohres auftretende Temperatur  $\vartheta_1$  läßt sich aus der Wärmeleitung des Glases nach der Formel<sup>17</sup>

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{I^2}{2 \alpha \lambda r_1^2 \pi^2} \ln \frac{r_2}{r_1} \quad (5)$$

abschätzen, da die Temperatur  $\vartheta_2$  an der Außenwand bekannt ist. Dabei ist  $\alpha = \frac{1}{2} = \text{Salz-Volumen} / \text{Salz-} + \text{Diaphragmavolumen}$ ,  $\lambda = \text{spez. elektr. Leitfähigkeit des Salzes}$ ,  $\lambda = 0,012 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \text{ grad}^{-1} = \text{Wärmeleitfähigkeit des Glases}$ ,  $r_{1,(2)} = \text{innerer (äußerer) Durchmesser des U-Rohres}$ . Mit den der Literatur entnommenen Werten für  $\kappa_{\text{TiCl}}$ <sup>18</sup> bzw.  $\kappa_{\text{ZnCl}_2}$ <sup>10, 19</sup> berechnet man nach (5) Temperaturerhöhungen  $\vartheta_1 - \vartheta_2$ , die 4° in keinem Falle übersteigen. Im Diaphragma selbst variiert die Temperatur wegen der großen Wärmeleitfähigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  noch weniger. Diese Korrekturen fallen also gegen den Meß-

<sup>17</sup> W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **13 a**, 7 [1958].

<sup>18</sup> C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. physik. Chem. **87**, 513 [1914].

<sup>19</sup> W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. physik. Chem. **110**, 318 [1924].

fehler der Temperatur von etwa  $20^\circ$  nicht ins Gewicht.

Die bei den Versuchen mit  $\text{ZnCl}_2$  im Diaphragma herrschenden Temperaturen wurden außerdem über die Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes der Zinkchloridschmelze bestimmt. Die so gewonnenen Temperaturen stimmten mit den außen am Diaphragmarohr gemessenen Temperaturen auf  $10^\circ$  oder besser überein.

Die Versuche wurden mit Diaphragma verschiedener Korngröße durchgeführt (vgl. Tab. 1 und 2). Trotzdem fügen sich die gemessenen Überföhrungszahlen in Abb. 3 in das Bild ein. Sie hängen also zwischen 0,05 und 0,2 mm Korndurchmesser nicht von der Korngröße des Diaphragmas ab.

Die mit Fritten (gesintert aus Supremaxglas der Korngröße 0,05 mm) gemessenen Überföhrungszahlen (in Abb. 3 mit gestrichelten Fehlergrenzen eingezeichnet) liegen nicht auf den eingezeichneten Geraden. Da eine Veränderung der Überföhrungszahl zu erwarten ist, sobald die kritische Porenweite des Diaphragmas unterschritten wird, könnte man die Abweichung durch die engen Poren der Fritten erklären.

Die Abweichungen von der Geraden sind jedoch in allen Fällen so, daß die entsprechenden Überföhrungszahlen durch eine Verschiebung nach höheren Temperaturen wieder auf die Gerade fallen. Wahrscheinlich treten in den engen Poren der Fritte große

Temperaturerhöhungen auf, so daß die Überföhrungszahl einer wesentlich höheren Temperatur entspricht als der, die an der Außenwand des Glasrohres gemessen wurde, in welches die Fritte eingeschmolzen war.

LAITY und DUKE<sup>20</sup> fanden bei  $475^\circ$  bzw.  $525^\circ$  Ofentemperatur für  $\text{TlCl}$   $t_+ = 0,496$  bzw.  $t_+ = 0,493$ . Es muß jedoch angenommen werden, daß in den von den Autoren verwendeten Fritten wesentlich höhere Temperaturen herrschten, nämlich nach unseren Messungen etwa  $750^\circ$ .

Der von LUNDÉN<sup>21</sup> gefundene Wert für Zinkchlorid  $t_+ = 0,6 \pm 0,1$  paßt zu unseren Messungen. Er ist jedoch zu ungenau, um Rückschlüsse auf die Temperatur in der Fritte zuzulassen. Eine Abhängigkeit der Überföhrungszahl von der Temperatur ist bereits an  $\text{AgCl}$  in Quarz ( $650^\circ$ :  $t_+ = 0,85 \pm 0,03$ ,  $925^\circ$ :  $t_+ = 0,81 \pm 0,03$ )<sup>3</sup> und  $\text{PbBr}_2$  in Pyrex ( $500^\circ$ :  $t_+ = 0,347 \pm 0,013$ ,  $600^\circ$ :  $t_+ = 0,326 \pm 0,003$ )<sup>20</sup> nachgewiesen worden. Auch diesen Überföhrungszahlen sind aber vermutlich höhere Temperaturen als die angegebenen Ofentemperaturen zuzuordnen.

Die Arbeit ist mit Mitteln des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft ausgeführt worden. Der Duisburger Kupferhütte danken wir für die Überlassung von  $\text{Tl}$  und  $\text{TlCl}$  und Herrn G. JOSTEN für seine gewissenhafte Mitarbeit bei den Versuchen.

<sup>20</sup> R. W. LAITY u. F. R. DUKE, J. Electrochem. Soc. **105**, 97 [1958].

<sup>21</sup> A. LUNDÉN, A. Rep., IS-114 [1960].