

# Die Temperaturabhängigkeit des Beweglichkeitsunterschiedes der Thalliumisotope in geschmolzenem TlCl

Von W. FISCHER \*, K. HEINZINGER, W. HERZOG \*\* und A. KLEMM

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

(Z. Naturforschg. 17 a, 799–805 [1962]; eingegangen am 14. Juni 1962)

Für die Wanderung der Tl-Ionen in geschmolzenem TlCl wurde der Masseneffekt im Temperaturbereich  $470^{\circ}\text{C} \leq \vartheta \leq 680^{\circ}\text{C}$  gemessen. In linearer Näherung ergab sich

$$\mu_+ = -0,045 \{1 - 0,001(\vartheta - 470)\}.$$

Der Temperatureffekt läßt sich sowohl durch einen mit der Temperatur wachsenden Beitrag von Komplexen zum Transport, als auch durch eine Zunahme der relativen Häufigkeit gekoppelter Sprünge mit steigender Temperatur erklären.

Für Ionenschmelzen entspricht die Temperaturabhängigkeit der den Ionentransport betreffenden Koeffizienten nur annähernd einfachen theoretischen Vorstellungen. Zum Beispiel wird die Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit geschmolzener Salze durch eine ARRHENIUS-Gleichung nicht richtig wiedergegeben, wenn man die Aktivierungsenergie als konstant ansieht<sup>1</sup>. Die NERNST-EINSTEINSche Beziehung zwischen der Leitfähigkeit und den Selbstdiffusionskoeffizienten ist nicht erfüllt<sup>2</sup>. Die relative Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten der Chlorisotope in bezug auf Tl in geschmolzenem TlCl zeigt eine Abnahme mit steigender Temperatur<sup>3</sup>.

In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage, wie die Temperaturabhängigkeit der Masseneffekte mit der Temperaturabhängigkeit der äußeren Überführungszahlen<sup>4</sup> zusammenhängt. Sowohl der Masseneffekt als auch die Überführungszahl der Chlorionen in geschmolzenem TlCl nimmt ja mit wachsender Temperatur ab. Interessante Aufschlüsse waren deshalb von der Messung der Temperaturabhängigkeit des Masseneffektes der Tl-Ionen in geschmolzenem TlCl zu erwarten.

## Durchführung der Versuche

Die für Temperaturen oberhalb  $613^{\circ}\text{C}$  (Schmelzpunkt von LiCl) verwendete Versuchsapparatur aus Supremaxglas ist in Abb. 1 rechts schematisch dargestellt. Zur Unterdrückung der Konvektion war das Trennrohr (Länge 20 cm, innerer Durchmesser 0,4 cm)

zwischen den beiden Fritten mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Splittern (Korngröße 0,1 mm) gefüllt. Das TlCl wurde im linken Schenkel unter Vakuum niedergeschmolzen. Nachdem es durch das Trennrohr bis einige mm oberhalb der Fritte im rechten Schenkel vorgedrungen war, wurde es dort mit  $\text{ZnCl}_2$  und auf der linken Seite mit LiCl überschichtet. (Das LiCl gewährleistet eine gute Chlorierung an der Kathode.) Der Elektrolysestrom wurde über zwei Kohleelektroden (links Kathode, rechts Anode) zugeführt. Während der Elektrolyse reicherte sich das schwere Thalliumisotop an der Grenzfläche  $\text{TlCl}/\text{ZnCl}_2$  an. In den Kathodenschenkeln wurde Chlor eingeleitet, mit dem das entstehende Li zu LiCl reagierte. Die Kathode war in einem seitlichen Rohr untergebracht, welches durch ein engeres U-Rohr mit dem mittleren Rohr verbunden war. Dadurch wurde verhindert, daß schwarze Schleier, die manchmal an der Kathode entstanden, in das Trennrohr gelangten. Im mittleren Rohr zeigte sich einige Zeit nach Einschalten des Versuchs infolge Bildung von  $\text{TlCl}_2$  eine Braunkärbung, die durch eine kleine Menge metallischen Thalliums in der Vertiefung vor der unteren Fritte am Vordringen in das Trennrohr gehindert wurde. Wegen der starken Verdampfung des  $\text{ZnCl}_2$  (Siedepunkt  $732^{\circ}\text{C}$ ) mußte das sich im rechten seitlichen Ansatz kondensierende  $\text{ZnCl}_2$  etwa alle zwei Tage mit der Flamme zurückgeschmolzen werden.

Bei Versuchstemperaturen unterhalb  $613^{\circ}\text{C}$  wurde das Tl mangels eines geeigneten Salzes zur kathodenseitigen Überschichtung an einer eingeschmolzenen Wolframelektrode abgeschieden. (Versuchsapparatur siehe Abb. 1, links). Der Meniskus des TlCl stand bei diesen Versuchen an einer Stelle des Kathodenschenkels, an welcher der Querschnitt besonders groß war. Das Absinken des Meniskus infolge der Salzzersetzung durch die Elektrolyse betrug deshalb pro Tag nur einige mm. Der Volumenverlust wurde durch ein- oder zweimaliges Nachfüllen von TlCl pro Tag wieder aus-

<sup>2</sup> J. O'M. BOCKRIS u. G. W. HOOPER, Disc. Faraday Soc. **32**, 218 [1961]. — A. Z. BORUCKA, J. O'M. BOCKRIS u. J. A. KITCHENER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **241**, 554 [1957].

<sup>3</sup> W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **13 a**, 7 [1958].

<sup>4</sup> W. FISCHER u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **16 a**, 563 [1961].



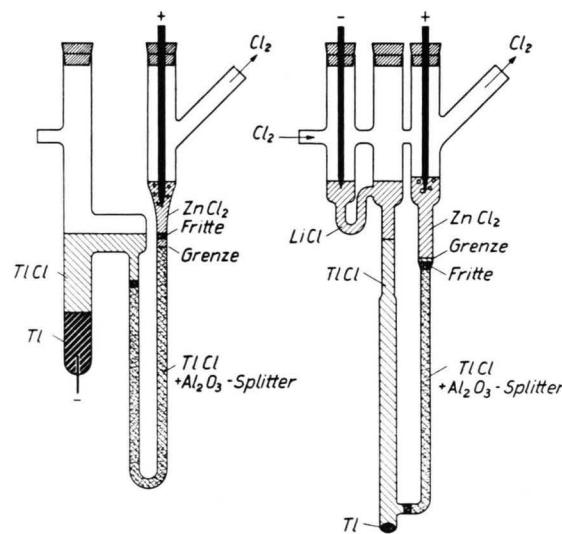


Abb. 1. Elektrolysezellen zur Anreicherung des schweren Thalliumisotops an der Grenzfläche  $ZnCl_2/TlCl$ .

geglichen. Auf diese Weise gelang es, die Grenzfläche  $TlCl/ZnCl_2$  bis auf Schwankungen von einigen mm an einem Ort zu halten.

Die Apparaturen steckten bis zu den seitlichen Ansätzen in einem aus 2 koaxialen Supremaxglasrohren gebauten Ofen, von denen das innere mit einer Heizwicklung versehen war. Sämtliche Vorgänge konnten durch den Ofen beobachtet werden.

Im Ofen befand sich ein Nickel-Nickelchrom-Thermoelement, dessen Thermospannung zur Regelung des Ofenstromes benutzt wurde. Die Ofentemperatur  $\vartheta_0$  konnte so auf  $\pm 3^\circ$  konstant gehalten werden. Um das Trennrohr war ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement so gewickelt, daß die Lötstelle möglichst engen Kontakt mit dem Glas hatte. Damit wurde die Temperatur am Trennrohr  $\vartheta_R$  gemessen.

Im Elektrolysestromkreis befand sich ein Widerstand zur Regelung der Stromstärke, ein Milliampèremeter und ein elektrolytischer Ampèrestundenzähler, mit dem die transportierte Ladungsmenge auf 1% genau bestimmt werden konnte.

Da die Fehlergröße des zu bestimmenden Masseneffektes sehr stark von der Genauigkeit der Isotopenanalyse und damit von der Höhe der Isotopenanreicherung abhängt, wurden die Versuche mit einer möglichst großen Elektrolysestromdichte (etwa  $5 \text{ A/cm}^2$ ) und möglichst lange betrieben. Die Versuche wurden abgebrochen, ehe die Anreicherung bis in den Kathodenraum vorgedrungen war, d. h. nach etwa einer Woche (vgl. Tab. 1). Lediglich bei Versuch V, bei dem die Stromdichte wesentlich kleiner war — die Temperaturerhöhung mußte möglichst klein gehalten werden, um den Masseneffekt nahe am Schmelzpunkt von  $TlCl$  bestimmen zu können —, wurde der Versuch erst nach 3 Wochen abgebrochen. Wegen der tieferen Temperatur und wegen der Verwendung eines feineren Diaphragmapurvers drang die Anreicherung auch hier nicht bis zum Kathodenraum vor.

Die Grenze  $ZnCl_2/TlCl$  stand bei den Versuchen I, II und III 2 bis 5 mm oberhalb der Fritte. Wegen der kleinen Leitfähigkeit von  $ZnCl_2$  und wegen der hohen Stromdichte bei diesen Versuchen war es nicht möglich,  $ZnCl_2$  in der Fritte und im Diaphragma zu halten, ohne daß Überhitzung, Blasenbildung und Funkenbildung auftrat. Bei den Versuchen IV und V konnte die Grenze wegen der kleineren Stromdichte 1 bis 2 cm unterhalb der Fritte gehalten werden.

Nach Beendigung des Versuchs und Erkalten der Apparatur wurde das Trennrohr vom Anodenschinkel beginnend in 6 bis 10 Stücke zerlegt. Die einzelnen Proben wurden sofort gewogen und einer chemischen und massenspektrometrischen Analyse unterzogen.

#### Chemische Analyse

Die Proben wurden in heißem Wasser gelöst. Das Gewicht der Salzmenge ergab sich als Differenz von Einwaage und Auswaage (Einwaage: Volles Trennrohr-Stück, Auswaage:  $Al_2O_3$  und Glas). Die Bestimmung des Tl-Gehaltes erfolgte durch Ausfällen als  $TlJ$  in essigsaurer Lösung, die des Zn-Gehaltes als  $Zn_2P_2O_7$ . Bei jeder Probe lieferte die Summe der Gewichte des in  $TlCl$  bzw.  $ZnCl_2$  umgerechneten  $TlJ$  bzw.  $Zn_2P_2O_7$  innerhalb des Analysefehlers von  $\pm 1\%$  das vorher durch Wägung bestimmte Gewicht der Probe.

Zusätzlich wurde der Chlorgehalt durch Ausfällen des Chlors als  $AgCl$  bestimmt. Aus der Übereinstimmung der aus der Tl- und Zn-Bestimmung stöchiometrisch berechneten Chlormenge mit der aus der Cl-Bestimmung (Genauigkeit 1%) wurde geschlossen, daß sich das zu Beginn des Versuchs in der Apparatur befindliche  $TlCl$  nicht in  $TlCl_2$  oder  $TlCl_3$  verwandelt hatte.

#### Isotopen-Analyse

Ein kleiner Teil der Proben wurde als Chlorid in die Ionenquelle eines Massenspektrometers der A t l a s - W e r k e Bremen, Typ IS, gebracht, aus einem Kohleriegel verdampft, an einem Wolframfaden ionisiert und als  $Tl^+$  gemessen. Die Proben konnten mit einem Teil der Ionenquelle, der nach jeder Messung ausgekocht wurde, mittels einer Vakuumschleuse ein- und ausgefahren werden. Dadurch wurde der Memory-Effekt unter 1% herabgedrückt.

#### Meßergebnisse

Die Ergebnisse aus 5 Versuchen sind in Tab. 1 zusammengestellt. In der ersten Spalte stehen nacheinander folgende Versuchsdaten: Die im Ofen herrschende Temperatur  $\vartheta_0$  und die am Trennrohr gemessene Temperatur  $\vartheta_R$  in  $^\circ C$ ; der mittlere, während des Versuchs durch die Apparatur geflossene Elektrolysestrom und die mittlere Stromdichte (Raumerfüllung des Diaphragmas 50%); die transportierte Ladungsmenge und die Versuchszeit in Tagen; die Korngröße der  $Al_2O_3$ -Splitter.

Versuch		Probe	$^{203}\text{Tl}$ (%)	TlCl (g)	ZnCl <sub>2</sub> (g)	$-\mu_+$
I	$\theta_O = 630^\circ$ , 325 mA, 32,1 Ah, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	28,53 $\pm$ 0,01	0,096	24,379	
		2	28,53 $\pm$ 0,01	0,543	2,180	
		3	28,61 $\pm$ 0,03	0,431	0,095	$0,0353 \pm 0,0043$
		4	28,86 $\pm$ 0,04	0,799	—	
		5	29,51 $\pm$ 0,04	1,895	—	
		6	29,48 $\pm$ 0,04	2,215	—	
		0	29,59 $\pm$ 0,03			
II	$\theta_O = 615^\circ$ , 380 mA, 55,3 Ah, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	—	—	22,166	
		2	28,25 $\pm$ 0,02	1,655	0,312	
		3	28,42 $\pm$ 0,04	0,660	?	$0,0366 \pm 0,0031$
		4	28,93 $\pm$ 0,08	1,300	—	
		0	29,55 $\pm$ 0,03			
III	$\theta_O = 435^\circ$ , 325 mA, 31,8 Ah, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	27,70 $\pm$ 0,02	0,020	1,932	
		2	27,70 $\pm$ 0,02	0,052	0,802	
		3	27,86 $\pm$ 0,02	0,614	0,051	$0,0411 \pm 0,0012$
		4	28,68 $\pm$ 0,02	1,255	—	
		0	29,62 $\pm$ 0,02			
IV	$\theta_O = 435^\circ$ , 200 mA, 44,0 Ah, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	—	—	5,806	
		2	26,28 $\pm$ 0,01	0,266	0,750	
		3	27,56 $\pm$ 0,01	0,895	—	$0,0419 \pm 0,0011$
		4	28,87 $\pm$ 0,01	1,087	—	
		5	29,37 $\pm$ 0,01	1,064	—	
V	$\theta_O = 430^\circ$ , 100 mA, 45,8 Ah, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	26,59 $\pm$ 0,01	0,205	0,699	
		2	27,30 $\pm$ 0,01	0,697	—	
		3	28,28 $\pm$ 0,01	0,767	—	$0,0459 \pm 0,0015$
		4	29,12 $\pm$ 0,01	0,862	—	
		5	29,37 $\pm$ 0,01	1,722	—	
		6	29,47 $\pm$ 0,01	1,000	—	
		0	29,54 $\pm$ 0,01	—	—	

Tab. 1. Meßergebnisse.

In der zweiten Spalte steht die Probenummer. Probe 1 ist bei jedem Versuch der Anodenraum, der in einer Entfernung von 0,5 – 1 cm von der am oberen Ende des Trennrohres sitzenden Fritte abgetrennt wurde. Probe 2 enthält jedes Mal die Fritte. Die anderen Proben schließen sich in Richtung Kathode an. Probe 0 bezieht sich auf die in die Apparatur eingeschmolzene Ausgangssubstanz.

Die 3. Spalte enthält die massenspektrometrisch gemessenen Häufigkeiten von  $^{203}\text{Tl}$  in den einzelnen Proben in %. Von jedem Versuch wurden je zwei weitere Proben mit den nächst höheren Probennummern massenspektrometrisch analysiert. Sie waren innerhalb der Fehlertgrenzen mit der Normalprobe 0 identisch, wurden in die Tabelle nicht aufgenommen und bei der Berechnung des Masseneffektes nicht berücksichtigt. An jeder Probe wurden 2 zeitlich getrennte, voneinander unabhängige Messungen durchgeführt.

Die 4. und 5. Spalte enthalten die durch chemische Analyse ermittelten Gewichte von TlCl und ZnCl<sub>2</sub>.

Die Gewichte von ZnCl<sub>2</sub> wurden hinzugefügt, um zu zeigen, daß die Grenze zwischen ZnCl<sub>2</sub> und TlCl, die sich bei allen Versuchen in Probe 2 befand, ziemlich scharf war.

Der in der letzten Spalte stehende Masseneffekt wurde berechnet nach der Formel

$$\mu = C \sum_i G_i (p_i - p_0) \quad (1)$$

$$\text{mit } C = \frac{F}{M_{\text{TlCl}}} \frac{m}{\Delta m} \frac{1}{p_0 (1 - p_0)}.$$

Sie folgt aus einer früher angegebenen Formel<sup>5</sup> zur Berechnung der relativen Differenz der Wanderungsgeschwindigkeiten, wenn man die dort vorkommenden Molmengen durch die chemisch bestimmten Gewichte und die massenspektrometrisch ermittelten Isotopenhäufigkeiten ersetzt.  $p_i$  und  $p_0$  sind die relativen Anteile an  $^{203}\text{Tl}$  nach bzw. vor der Elektrolyse,  $G_i$  die TlCl-Gewichte in g.  $i$  bedeutet die Probenummer.  $M_{\text{TlCl}}$  ist das Molekulargewicht

<sup>5</sup> A. KLEMM, Z. Naturforschg. **1a**, 252 [1946].

von  $\text{TiCl}_3$ ,  $\Delta m/m = 2/204$  die relative Massendifferenz und  $Q$  (A sec) die transportierte Ladungsmenge. Die Fehler der Masseneffekte  $\Delta\mu$  sind berechnet nach der Formel

$$\Delta\mu = C \left\{ \sum_i G_i (\Delta p_i + \Delta p_0) + \sum_i G_i (p_i - p_0) \left( \frac{\Delta G_i}{G_i} + \frac{2 p_0 - 1}{1 - p_0} \frac{\Delta p_0}{p_0} \right) \right\} \quad (2)$$

mit

$$\Delta G_i/G_i = 0,01.$$

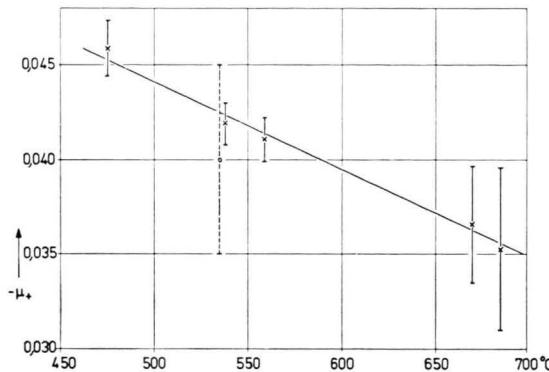


Abb. 2. Masseneffekte  $\mu_+$  der  $\text{Ti}^+$ -Ionen in geschmolzenem  $\text{TiCl}_3$  bei verschiedenen Temperaturen. Der Meßwert bei  $535^\circ\text{C}$  (gestrichelte Fehlergrenzen) wurde einer früheren Arbeit<sup>6</sup> entnommen.

Die gemessenen Masseneffekte sind in Abb. 2 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Temperaturerhöhung im Trennrohr gegenüber der Trennrohräußenwand wurde mit einer früher beschriebenen Wärmeleitungstheorie<sup>3</sup> abgeschätzt. Sie betrug bei den Versuchen I und II  $5^\circ$ , bei Versuch III  $4^\circ$ , bei Versuch IV  $3^\circ$  und bei Versuch V  $0^\circ$ . In die graphische Darstellung ist ein Versuch mit aufgenommen worden (gestrichelte Fehlergrenzen), der von KLEMM, HINTENBERGER und SEELMANN-EGGEBERT<sup>6</sup> ausgeführt wurde und dessen Trennrohrtemperatur später abgeschätzt wurde<sup>3</sup>.

In linearer Näherung ergibt sich für den Masseneffekt im Temperaturbereich  $470^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 680^\circ\text{C}$

$$\mu_+ = -0,045 \{1 - 0,001(\vartheta - 470)\}. \quad (3)$$

## Diskussion

Die erste Untersuchung über die Temperaturabhängigkeit eines Masseneffektes (Definition:  $\mu_{\pm} = m_{\pm} \Delta b_{\pm} / (b_{\pm} - b_{\mp}) \Delta m_{\pm}$ ) betraf die Wanderung der Chlorionen in geschmolzenem  $\text{TiCl}_3$ . Das

Ergebnis war<sup>3</sup>

$$\mu_- = -0,077 \{1 - 0,0019(\vartheta - 565)\} \quad (4)$$

im Temperaturbereich  $565^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 730^\circ\text{C}$ . In jener Arbeit findet sich auch eine eingehende Betrachtung über mögliche Ursachen der Temperaturabhängigkeit von  $\mu$ . Es wurde dargelegt, daß quantenmechanische Isotopie-Effekte wegen der hohen Temperaturen nicht ins Gewicht fallen können und vorgeschlagen, für die Diskussion von einem Ausdruck der Form

$$\mu_{\pm} = t_{\pm} \sum_i \frac{c_{i\pm} b_{i\pm}}{c_{\pm} b_{\pm}} \frac{\Delta b_{i\pm}}{b_{i\pm}} \frac{m_{\pm}}{\Delta m_{\pm}} \quad (5)$$

auszugehen. Dabei ist die Existenz eines quasikristallinen Gitters in der Flüssigkeit vorausgesetzt, auf das sich die Überführungszahlen ( $t$ ) und die Beweglichkeiten ( $b$ ) der Kationen (+) und Anionen (-) beziehen. Weiter ist angenommen, daß sich die Ionen in verschiedenen aktiven Zuständen  $i$  befinden können, in denen sie die Molkonzentrationen  $c_i$  und die Beweglichkeiten  $b_i$  besitzen ( $\sum_i c_{i\pm} = c_{\pm}$ ,  $\sum_i c_{i\pm} b_{i\pm} = c_{\pm} b_{\pm}$ ).  $\Delta b_{i\pm}/b_{i\pm}$  ist als temperaturunabhängig anzusehen. Ist  $i$  z. B. ein aktiver Zustand eines einzelnen Ions, so ist  $b_i$  der Wurzel einer entsprechenden effektiven oder reduzierten Masse  $m_i$  umgekehrt proportional, und man hat

$$\Delta b_i/b_i = -\frac{1}{2} \Delta m_i/m_i. \quad (6)$$

Für die Temperaturabhängigkeit von  $\mu$  kann demnach nur  $t$  oder  $c_i b_i/c b$  verantwortlich gemacht werden.

In diesem Zusammenhang sind neue Messungen der äußeren Überführungszahl  $t_+'$  von geschmolzenem  $\text{TiCl}_3$  interessant<sup>4</sup>. Es ergab sich

$$t_+ ' = 0,410 \{1 + 0,00069(\vartheta - 430)\} \quad (7)$$

im Temperaturbereich  $435^\circ\text{C} \leq \vartheta \leq 667^\circ\text{C}$ . Wenn auch die auf die Gefäßwand bezogene äußere Überführungszahl  $t_+'$  nicht mit der auf das Quasi-Gitter bezogenen inneren Überführungszahl  $t_+$  identisch zu sein braucht, denn das Gitter könnte sich relativ zur Wand bewegen, so ist doch die Annahme, daß beide Überführungszahlen voneinander nicht allzu verschieden sind, immerhin plausibel. Dann würde also die Temperaturabhängigkeit der inneren Überführung zum Temperaturlauf von  $\mu_-$  beitragen und dem Temperaturlauf von  $\mu_+$  entgegenlaufen, weshalb die Faktoren  $c_{i+} b_{i+}/c_+ b_+$  nur um so stärker von der Temperatur abhängen müßten.

<sup>6</sup> A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. W. SEELMANN-EGGEBERT, Z. Naturforschg., 3a, 622 [1948].

Über die Natur und Zahl der Zustände  $i$  weiß man nichts Bestimmtes. Sicher ist, daß zur Deutung temperaturabhängiger Masseneffekte mindestens zwei Zustände  $i$  mit von Null verschiedener Beweglichkeit  $b_i$  vorhanden sein müssen, damit sich die Formel (5) nicht auf  $\mu_{\pm} = t_{\pm}(\Delta b_{i\pm}/b_{i\pm})/(\Delta m_{\pm}/m_{\pm})$  reduziert. Das Modell von BOCKRIS et al.<sup>2</sup>, wonach außer Einzellöchern (Beweglichkeit  $b_i$ ) nur ungeladene Löcherpaare (Beweglichkeit Null) und das unbewegliche Gitter vorhanden sind, reicht also zur Deutung temperaturabhängiger Masseneffekte nicht aus.

Ein einfaches Modell mit zwei beweglichen Zuständen  $i$  wurde früher schon diskutiert<sup>3</sup>: Im einen Zustand sollen die Ionen spontan springen und eine Isotopieabhängigkeit der Beweglichkeit nach Gl. (6) liefern. Dem anderen Zustand sollen induzierte Sprünge mit der Eigenschaft  $\Delta b_i/b_i = 0$  entsprechen. Aus der negativen Temperaturabhängigkeit von  $\mu_+$  wäre dann zu entnehmen, daß die induzierten Sprünge mit wachsender Temperatur relativ zu den spontanen Sprüngen häufiger werden.

Statt der Einteilung in spontane und induzierte Sprünge kann man auch eine Unterscheidung in Einzelsprünge und gekoppelte Sprünge machen. Für die gekoppelten Sprünge ist  $\Delta b_i/b_i$  sicher kleiner als für die Einzelsprünge, und ihre relative Häufigkeit müßte auf Grund der Befunde über den Masseneffekt mit der Temperatur zunehmen. Als Beispiel für gekoppelte Sprünge sei der von LIDIARD und Mitarbeitern beschriebene indirekte Zwischengittermechanismus angeführt, bei dem jeweils zwei Ionen springen<sup>7</sup>. Zur Erklärung der Kleinheit der Masseneffekte wäre es notwendig, gekoppelte Sprünge von mehr als zwei Ionen in Betracht zu ziehen.

Nun haben derartige Mechanismen gekoppelter Sprünge gleichnamiger Ionen die Eigenschaft, die Ionenleitung im Vergleich zur Selbstdiffusion zu begünstigen, so daß die Äquivalentleitfähigkeit  $\Lambda$  größer wird als der nach der NERNST-EINSTEINSchen Beziehung

$$\frac{\Lambda}{F^2} = \frac{z_+ D_+}{R T} + \frac{z_- D_-}{R T} \quad (8)$$

aus den Selbstdiffusionskoeffizienten berechnete Wert

<sup>7</sup> A. B. LIDIARD, Handbuch der Physik **20**, S. 246, Verlag Springer, Berlin 1957.

<sup>8</sup> W. D. COMPTON, Phys. Rev. **101**, 1209 [1956].

<sup>9</sup> R. I. FRIAUF, Phys. Rev. **105**, 843 [1957].

<sup>10</sup> K. E. ZIMEN, G. JOHANSSON u. M. HILLERT, J. Chem. Soc. (Lond.) Suppl. **1949**, p. 392.

( $z_+, z_-$  = Wertigkeiten). Dies ist bei festen Silberhalogeniden tatsächlich der Fall<sup>8-10</sup> und spricht dort für die gekoppelten Sprünge gleichnamiger Ionen. Dagegen ist bei geschmolzenen Salzen die Äquivalentleitfähigkeit stets kleiner, als sie sich aus Diffusionsmessungen nach der NERNST-EINSTEINSchen Beziehung ergibt<sup>2</sup>. In geschmolzenen Salzen hat man deshalb gekoppelte Sprünge ungleichnamiger Ionen anzunehmen. Auch für derartige gemischt gekoppelte Sprünge wäre der Isotopie-Effekt  $\Delta b_i/b_i$  sicher kleiner als für Einzelsprünge, und es ergibt sich so wieder die Möglichkeit zur Deutung der Temperaturabhängigkeit des Masseneffektes: Die gemischt gekoppelten Sprünge müßten Ladung transportieren, und ihre relative Häufigkeit müßte mit der Temperatur zunehmen.

Statt den Zuständen  $i$  die Bedeutung zu geben, daß die Ionen Glieder mehr oder weniger langer Ketten von gekoppelten Sprüngen sind, kann man die Zustände  $i$  auch als Zuordnungen zu verschiedenen Ionen-Komplexen deuten. Derartige Komplexe sollten sich strukturell zu erkennen geben etwa bei spektroskopischen und RÖNTGEN-Untersuchungen. Hinweise dafür sind bei geschmolzenen Nitraten vorhanden<sup>11, 12</sup>, fehlen aber bei geschmolzenen Halogeniden.

Daß der Kopplungsgrad ungleichnamiger Ionen bei den meisten geschmolzenen Salzen mit der Temperatur zunimmt, geht aus Leitfähigkeits- und Selbstdiffusionsmessungen hervor. Zunächst sei an die Salze  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$  und  $\text{HgJ}_2$  erinnert, bei denen die Temperaturabhängigen der Äquivalentleitfähigkeiten negativ<sup>13</sup> und diejenigen der Selbstdiffusionskoeffizienten vermutlich positiv sind. Bei den typischen Ionenschmelzen nimmt die Äquivalentleitfähigkeit mit der Temperatur zwar zu, aber meistens langsamer als das durch  $T$  dividierte Diffusionsvermögen.

Aufschlußreich ist es für diesen Vergleich, den Temperaturgang der Größen

$$\frac{\Lambda}{F^2} \frac{R T}{z_+ D_+} = 1 + \frac{z_-}{z_+} \frac{r_{++}}{r_{+-}} \quad (9)$$

$$\text{und} \quad \frac{\Lambda}{F^2} \frac{R T}{z_- D_-} = 1 + \frac{z_+}{z_-} \frac{r_{--}}{r_{+-}} \quad (10)$$

<sup>11</sup> B. CLEAVER, E. RHODES u. A. R. UBBELOHDE, Disc. Faraday Soc. **32**, 22 [1961]. — E. RHODES u. A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **251**, 156 [1959].

<sup>12</sup> K. FURUKAWA, Disc. Faraday Soc. **32**, 53 [1961].

<sup>13</sup> W. BILTZ u. W. KLEMM, Z. anorg. Chem. **152**, 267 [1926].

Salz	°C	$D_+ \cdot 10^5$	$D_- \cdot 10^5$	$A$	$\frac{ART}{F^2 z_+ D_+}$	$\frac{ART}{F^2 z_- D_-}$	$\frac{F^2(z_+ D_+ + z_- D_-)}{ART}$	Zitate	
								D	A
NaCl	838	10,3	6,73	141,4	1,45	2,09	1,17	2	19
	977	14,2	9,57	159,6	1,27	1,75	1,36		
NaJ	670	7,4	4,05	125,5	1,44	2,60	1,08	2	1
	794	9,4	5,4	152,0	1,54	2,72	1,02		
RbCl	737	4,7	4,3	85,7	1,62	1,82	1,17	2	1
	890	7,7	5,6	110,5	1,49	1,73	1,25		
CsCl	670	3,5	3,7	71,9	1,73	1,64	1,19	2	1
	790	5,6	6,1	98,6	1,70	1,53	1,25		
TlCl	485	3,65		55,5	1,03			15	20
	574	5,05		71,8	1,08				
ZnBr <sub>2</sub>	400	0,026		5,83	0,68			16	21
	564	0,42		56,4	0,50				
PbCl <sub>2</sub>	510	0,99	1,78	41,8	1,48	1,65	1,28	17	22
	560	1,30	2,23	49,8	1,42	1,64	1,31		
LiNO <sub>3</sub>	264	1,44	0,51	32,7	1,08	3,04	1,24	18	23
	320	2,39	0,94	46,7	1,03	2,69	1,35		
NaNO <sub>3</sub>	313	1,99	1,26	46,5	1,26	2,00	1,29	18	24
	376	2,70	1,75	56,8	1,19	1,86	1,38		
KNO <sub>3</sub>	344	1,49	1,31	35,0	1,32	1,48	1,43	18	23
	389	2,03	1,78	42,9	1,29	1,42	1,47		
CsNO <sub>3</sub>	428	2,02	1,90	39,7	1,23	1,25	1,61	18	23
	478	2,62	2,62	45,5	1,16	1,14	1,74		
AgNO <sub>3</sub>	219	1,11	0,63	31,4	1,25	2,20	1,25	18	25
	289	1,77	1,01	44,3	1,27	2,22	1,24		

Tab. 2. Vergleich der Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D_+$  und  $D_-$  in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) und Äquivalentleitfähigkeit ( $A$  in  $\text{cm}^2/\Omega \text{ äqu}$ ) geschmolzener Salze bei den niedrigsten und höchsten Meßtemperaturen.

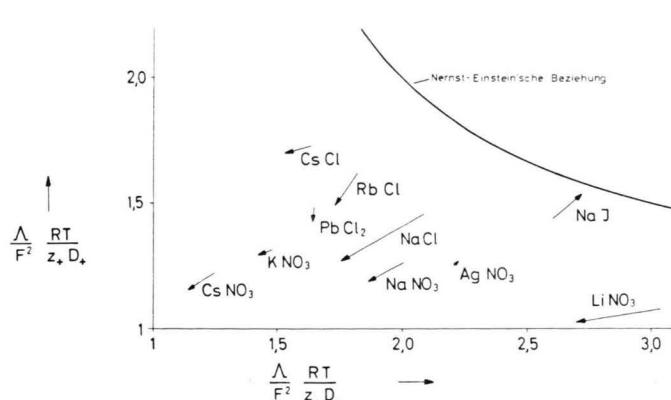


Abb. 3. Vergleich von Äquivalentleitfähigkeit ( $A$ ) und Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D_+$  und  $D_-$ ) geschmolzener Salze. Die Enden und Spitzen der Pfeile entsprechen den niedrigsten und höchsten Meßtemperaturen.

zu betrachten.  $r_{+-}$ ,  $r_{++}$  und  $r_{--}$  sind dabei die Reibungskoeffizienten<sup>14</sup>, für die  $r_{++} r_{--} = r_{+-}^2$  gilt, wenn die NERNST-EINSTEINSche Beziehung erfüllt ist. In Tab. 2 sind die Werte dieser Größen für die niedrigsten und höchsten Meßtemperaturen zusammengestellt, und Abb. 3 zeigt ein entsprechendes Diagramm. Die Enden der Pfeile entsprechen den niedrigsten, die Spitzen den höchsten Meßtemperaturen. Wie ersichtlich, weisen die meisten Pfeile nach dem Nullpunkt des Diagramms, bei dem die molekularen Flüssigkeiten, wie  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{H}_2\text{O}$ , liegen würden.

Außer NaJ und AgNO<sub>3</sub> verhält sich auch das in dieser Arbeit untersuchte TlCl umge-

<sup>14</sup> R. W. LAITY, J. Chem. Phys. **30**, 682 [1959].

<sup>15</sup> E. BERNE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8a**, 400 [1953].

<sup>16</sup> L.-E. WALLIN, Z. Naturforschg. **17a**, 195 [1962].

<sup>17</sup> G. PERKINS, R. B. ESCUE, J. F. LAMB u. J. W. WIMBERLEY, J. Phys. Chem. **64**, 1792 [1960].

<sup>18</sup> A. S. DWORKIN, R. B. ESCUE u. E. R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. **64**, 872 [1960].

<sup>19</sup> E. R. VAN ARTSDALEN u. I. S. YAFFE, J. Phys. Chem. **59**, 118 [1955].

<sup>20</sup> C. TUBANDT u. E. LORENZ, Z. phys. Chem. **87**, 513 [1914].

<sup>21</sup> J. O'M. BOCKRIS, E. H. CROOK, H. BLOOM u. N. E. RICHARDS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **255**, 558 [1960].

<sup>22</sup> B. S. HARRAP u. E. HEYMANN, Trans. Faraday Soc. **51**, 259, 268 [1955].

<sup>23</sup> F. M. JAEGER u. P. KAPMAN, Z. anorg. Chem. **113**, 27 [1920].

<sup>24</sup> J. P. VERESHCHETINA u. N. P. LUZHNAIA, Izv. Sekt. fiz.-chim. Analisa **25**, 188 [1954].

<sup>25</sup> V. D. POLYAKOV, Izv. Sekt. fiz.-chim. Analisa **26**, 191 [1955].

kehrt (vgl. Tab. 2):  $A$  wächst stärker mit der Temperatur als  $D_+/T$ . Dies kann wegen der beobachteten negativen Temperaturabhängigkeit von  $\mu_+$  nicht von einer mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation des  $\text{TlCl}$  herrühren, sondern es ist anzunehmen, daß die Kopplung der Kationen untereinander mit der Temperatur ansteigt.

Herrn G. JOSTEN danken wir für seine gewissenhafte Hilfe bei den Versuchen, den Herren Glasbläsermeistern P. KASPER und E. GLEICHMANN für den Bau der Apparaturen und der Duisburger Kupferhütte für die Überlassung des benötigten Thalliums. — Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft finanziell unterstützt.

## Zur Phänomenologie der isothermen Diffusion in Elektrolyten

Von A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforsch. 17 a, 805—807 [1962]; eingegangen am 21. Juni 1962)

Beweglichkeitskoeffizienten bzw. Beweglichkeiten eignen sich zur Darstellung der Teilchen-Transporteigenschaften von isothermen Elektrolyten, wenn eine der Komponenten des Elektrolyten als Bezugssystem von Natur aus prädestiniert ist. Fehlt eine solche Komponente, so ist die Darstellung durch Reibungskoeffizienten vorzuziehen. Eine frühere Berechnung der Selbstdiffusion in reinen Salzen mit zusammengesetzten Bewegungseinheiten (unter Vernachlässigung der „Austauschdiffusion“) wird verbessert.

Der durch Gradienten elektrochemischer Potentiale bewirkte Transport geladener Teilchen in elektrisch neutralen, isothermen und isobaren Gemischen läßt sich unter Verwendung von Beweglichkeits- oder Reibungskoeffizienten durch folgenden Formalismus beschreiben:

Auf ein Mol der Teilchenart  $i$  wirke die Kraft

$$K_i = -\nabla(\mu_i \pm F z_i \Phi) \quad (1)$$

( $\mu$  = chemisches Potential,  $F$  = FARADAYSche Konstante,  $z$  = Wertigkeit,  $\Phi$  = elektrisches Potential). Auf Grund der GIBBS-DUHEMSchen Beziehung und wegen der Neutralität ist

$$\sum_i \gamma_i K_i = 0, \quad (2)$$

( $N$  = Zahl der Teilchenarten,  $\gamma$  = Molenbruch,  $\sum_i \gamma_i = 1$ ). Wir verwenden die Transportgrößen

$$J_i = \gamma_i (v_i - v_x) \quad (3)$$

( $v$  = Geschwindigkeit,  $x$  = Bezugssystem). Die in einem Mol Gemisch pro Zeiteinheit erzeugte Entropie

$$\vartheta = \frac{1}{T} \sum_i J_i K_i \geq 0 \quad (4)$$

ist wegen (2) unabhängig von der Wahl des Bezugssystems  $x$ . Um die Summe in (4) um das letzte Glied zu reduzieren, wählen wir die Teilchenart  $N$  als Bezugssystem.

Für langsame Bewegungen sind die linearen Ansätze

$$\gamma_i (v_i - v_N) = \sum_{k=1}^{N-1} B_{ik} \gamma_k K_k, \quad (5)$$

$$K_i = - \sum_{k=1}^{N-1} r_{ik} \gamma_k (v_k - v_N) \quad (6)$$

berechtigt, wo  $i = 1, 2, \dots, N-1$ , und wo für die Beweglichkeitskoeffizienten  $B$  und die Reibungskoeffizienten  $r$  nach ONSAGER<sup>1</sup> die Beziehungen

$$B_{ik} \gamma_k = B_{ki} \gamma_i, \quad r_{ik} = r_{ki} \quad (7), (8)$$

bestehen.  $\vartheta$  wird somit eine positiv definite quadratische Form:

$$T \vartheta = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{N-1} B_{ik} \gamma_k K_i K_k = - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1}^{N-1} r_{ik} J_i J_k \geq 0. \quad (9)$$

Die Diagonal-Koeffizienten  $B_{ii}$  und  $r_{ii}$  kann man eliminieren, indem man auf  $N$  bezügliche Koeffizienten  $B_{iN}$  und  $r_{iN}$  durch die Gleichungen

$$\sum_{k=1}^N B_{ik} \gamma_k = 0, \quad B_{iN} \gamma_N = B_{Ni} \gamma_i, \quad (10), (11)$$

$$\sum_{k=1}^N r_{ik} \gamma_k = 0, \quad r_{iN} = r_{Ni} \quad (12), (13)$$

einführt und die Gleichungen

$$0 = \sum_{k=1}^N B_{ik} \gamma_k K_i \quad \text{bzw.} \quad 0 = - \sum_{k=1}^N r_{ik} \gamma_k (v_i - v_N)$$

<sup>1</sup> L. ONSAGER, Trans. N. Y. Acad. Sci. 46, 241 [1945].