

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  $\text{TiCl}$  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

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

( $N$  = Zahl der Teilchenarten,  $\gamma$  = Molenbruch,  $\sum_i^N \gamma_i = 1$ ). 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

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

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

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

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

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:

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

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

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

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

eingeführt und die Gleichungen

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

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



von (5) bzw. (6) subtrahiert. Man erhält so

$$\gamma_i(v_i - v_N) = \sum_k^N B_{ik} \gamma_k (K_k - K_i) - B_{iN} \gamma_N K_N, \quad (14)$$

bzw., wie schon früher gezeigt<sup>2</sup>,

$$K_i = \sum_k^N r_{ik} \gamma_k (v_i - v_k). \quad (15)$$

Aus dem definiten Charakter von (9) folgen Ungleichungen für die Komponenten der  $(N-1)$ -dimensionalen Tensoren zweiter Stufe **B** und **r**. So ist im Fall  $N=3$

$$B_{11} \geq 0, \quad B_{22} \geq 0, \quad \gamma_1 B_{11} B_{22} - \gamma_2 B_{12}^2 \geq 0, \quad (16 \text{ a, b, c})$$

$$r_{11} \leq 0, \quad r_{22} \leq 0, \quad r_{11} r_{22} - r_{12}^2 \geq 0. \quad (17 \text{ a, b, c})$$

Ungleichungen, welche auch die Koeffizienten  $B_{iN}$  und  $r_{iN}$  enthalten, ergeben sich durch Hinzuziehen der Gln. (10), (11), (12) und (13). So ist im Fall  $N=3$ :

$$\gamma_3 B_{13} + \gamma_2 B_{12} \leq 0, \quad \gamma_1 B_{21} + \gamma_3 B_{23} \leq 0, \quad (18 \text{ a, b, c})$$

$$\gamma_2 B_{32} + \gamma_1 B_{31} \leq 0, \quad (18 \text{ d})$$

$$\gamma_1 B_{13} B_{12} + \gamma_2 B_{21} B_{23} + \gamma_3 B_{32} B_{31} \geq 0; \quad (18 \text{ d})$$

$$\gamma_3 r_{13} + \gamma_2 r_{12} \geq 0, \quad \gamma_1 r_{21} + \gamma_3 r_{23} \geq 0,$$

$$\gamma_2 r_{32} + \gamma_1 r_{31} \geq 0, \quad (19 \text{ a, b, c})$$

$$\gamma_1 r_{13} r_{12} + \gamma_2 r_{21} r_{23} + \gamma_3 r_{32} r_{31} \geq 0. \quad (19 \text{ d})$$

Eine der drei Ungleichungen (18 a, b, c) bzw. (19 a, b, c) bringt dabei nichts Neues, weil sie eine Folge der anderen beiden und der Ungleichung (18 d) bzw. (19 d) ist.

Die Beweglichkeitskoeffizienten sind zur Beschreibung von Transportvorgängen in Gemischen geeignet, in denen eine Teilchenart ( $N$ ) z. B. durch ihre Häufigkeit besonders ausgezeichnet ist, wobei man dann von Gl. (5) ausgeht und meistens nur die Diagonal-Koeffizienten  $B_{ii}$  berücksichtigt. Dagegen eignen sich die in Gl. (15) vorkommenden nicht-diagonalen Reibungskoeffizienten  $r_{ik}$  zur Beschreibung von Transportvorgängen in Gemischen, in denen keine Teilchenart besonders ausgezeichnet ist.

Als Beispiel für den Gebrauch der Beweglichkeitskoeffizienten betrachten wir die verdünnte Lösung eines vollständig dissoziierten Salzes mit markierten und unmarkierten Kationen (Teilchenarten 1

und 2) und Anionen 3 in einem Lösungsmittel 4. Bei genügender Verdünnung ist beim Selbstdiffusionsexperiment nach (1) und (5)

$$v_1 - v_4 = -B_{11} R T \nabla \ln \gamma_1. \quad (20)$$

Da der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_+$  der Kationen durch

$$v_1 - v_4 = -D_+ \nabla \ln \gamma_1 \quad (21)$$

definiert ist, erhält man die Beziehung

$$B_{11} = D_+ / R T. \quad (22)$$

Ist statt der Konzentrationsgradienten ein elektrisches Feld vorhanden, so ist

$$v_1 - v_4 = -B_{11} F z_+ \nabla \Phi, \quad (23)$$

und da die Beweglichkeit  $b_+$  der Kationen durch

$$v_1 - v_4 = -b_+ \nabla \Phi \quad (24)$$

definiert ist, folgt

$$B_{11} = b_+ / F z_+. \quad (25)$$

Der Vergleich von (22) und (25) liefert die NERNST-EINSTEINSche Beziehung

$$b_+ / F = z_+ D_+ / R T. \quad (26)$$

Als Beispiel für den Gebrauch der Reibungskoeffizienten betrachten wir ein reines geschmolzenes Salz, bestehend aus markierten und unmarkierten Kationen (Teilchenarten 1 und 2) und Anionen 3. Dann ist  $r_{13} = r_{23}$ , und es folgt aus (19 c) und (19 d)

$$r_{13} \geq 0, \quad (\gamma_1 + \gamma_2) r_{12} + \gamma_3 r_{13} \geq 0. \quad (27 \text{ a, b})$$

Verwendet man statt der Indizes 1, 2, 3 die Indizes + und - vermöge der Gleichungen

$$r_{12} = r_{++}, \quad r_{13} = r_{+-}, \quad (28 \text{ a, b})$$

$$(\gamma_1 + \gamma_2) / \gamma_3 = z_- / z_+, \quad (29)$$

so erhält man statt (27) die Ungleichungen

$$r_{+-} \geq 0, \quad (z_- / z_+) (r_{++} / r_{+-}) + 1 \geq 0, \quad (29 \text{ a, b})$$

welche zum Ausdruck bringen, daß die Äquivalentleitfähigkeit  $\mathcal{A}$  und der Selbstdiffusionskoeffizient  $D_+$  positiv sind, denn es ist<sup>2, 3</sup>

$$\frac{\mathcal{A}}{F^2} = \frac{z_+ + z_-}{r_{+-}} \quad (30)$$

$$\text{und} \quad \frac{z_+ D_+}{R T} = \frac{z_+ + z_-}{r_{+-}} \left/ \left( \frac{z_- r_{++}}{z_+ r_{+-}} + 1 \right) \right. \quad (31)$$

Wenn man als Gemischkomponenten auch zusammengesetzte Teilchenarten, wie z. B. Ionenkomplexe

<sup>2</sup> A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8 a**, 397 [1953].

<sup>3</sup> W. LAITY, J. Chem. Phys. **30**, 682 [1959].

oder ein Kristallgitter, zuläßt, dann ist bei der Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten zu beachten, daß zwischen manchen Teilchenarten ein Austausch der markierten und unmarkierten Atome stattfindet, der einen in den Ansätzen (5) und (15) nicht enthaltenen Beitrag zum Diffusionsvorgang liefert. Dies hat z. B. zur Folge, daß in Systemen mit dem Kristallgitter als ausgezeichnete Komponente  $N$  die NERNST-EINSTEINSche Beziehung (26) nie erfüllt ist, wenn die markierten und unmarkierten Ionen zeitweise Bestandteile des Gitters sind. Welche Korrekturen an der Beziehung (26) in gewissen einfachen Modellfällen der Ionenwanderung im Gitter anzubringen sind, haben u. a. BARDEEN und HERRING, COMPAAN und HAVEN und McCOMBIE und LIDIARD angegeben<sup>4</sup>. Die allgemeine Phänomenologie der Selbstdiffusion in reinen Salzen mit zusammengesetzten Teilchenarten ist bisher nur unter Vernachlässigung der „Austauschdiffusion“ behandelt worden<sup>5</sup>. Da die Ableitung nicht ganz korrekt war, soll sie hier nochmals in verbesserter Form wiedergegeben werden:

Wir betrachten markierte (') und unmarkierte (") Kationen (+) mit den Molenbrüchen  $\gamma_{+'}$  und  $\gamma_{+''}$  ( $\gamma_{+'} + \gamma_{+''} = \gamma_{+}$ ,  $\gamma_{+} + \gamma_{-} = 1$ ), die in der  $z$ -Richtung gegeneinander diffundieren. Der Austausch der markierten und unmarkierten Kationen zwischen den Komponenten  $i$  des Salzes ( $\sum_i \gamma_{i+'} = \gamma_{+'}$ ,  $\sum_i \gamma_{i+''} = \gamma_{+''}$ ) erfolge nur senkrecht zur makroskopischen Diffusionsrichtung und so rasch, daß stets

$$\gamma_{i+'}/\gamma_{i+} = \gamma_{+'}/\gamma_{+} \quad (32)$$

Im Mittel ruhen die Kationen, die Anionen und die Komponenten  $i$ . Der Diffusionskoeffizient  $D_{+}$  der Kationen ist mit den Geschwindigkeiten  $v_{k+'}$  der zu den Komponenten  $k$  gehörenden markierten Katio-

nen durch die Beziehung

$$-D_{+} d \ln \gamma_{+'}/dz = v_{+'} = \sum_k \gamma_{k+'} v_{k+'}/\gamma_{+} \quad (33)$$

verknüpft. Der Ausdruck für das Kräftegleichgewicht für die zur Komponente  $i$  gehörenden markierten Kationen heißt

$$\begin{aligned} -RT \frac{d \ln \gamma_{i+'}}{dz} + \sum_{k \neq i} \gamma_{k} r_{ki+'} (v_{k-} - v_{i+'}) \\ + \gamma_{i+''} r_{i+'' i+'} (v_{i+''} - v_{i+'}) \\ + \gamma_{i-} r_{i- i+'} (v_{i-} - v_{i+'}) = 0. \end{aligned} \quad (34)$$

In (34) eliminieren wir den Konzentrationsgradienten mittels (32) und (33) und berücksichtigen, daß

$$v_{k-} = 0, \quad v_{i+''} = -(\gamma_{i+'}/\gamma_{i+''}) v_{i+'} \quad \text{und} \quad v_{i-} = 0.$$

Auch entspricht es der Bedeutung der Reibungskoeffizienten, wenn wir  $r_{ki+'} = r_{ki}$  für  $k \neq i$  setzen. Führen wir schließlich ein

$$r_{ii} = (\gamma_{i+} r_{i+'' i+'} + \gamma_{i-} r_{i- i+'})/\gamma_{i+}, \quad (35)$$

so ergibt sich aus (34)

$$\frac{RT}{D_{+} \gamma_{+}} \sum_k \gamma_{k+'} v_{k+'} - \sum_k \gamma_k r_{ik} v_{i+'} = 0. \quad (36)$$

Die Determinante der in dem Gleichungssystem (36) den  $v_{i+'}$  zugeordneten Koeffizienten-Matrix  $\mathbf{A}$  muß verschwinden:

$$\text{Det } \mathbf{A} = 0, \quad \text{wo} \quad A_{iy} = \frac{\gamma_{i+}}{\sum_k \gamma_k r_{ik}} - \frac{\gamma_{+} D_{+}}{RT} \delta_{iy}. \quad (37)$$

Da sich der Wert einer Determinante nicht ändert, wenn man zu einer Zeile alle übrigen addiert, folgt aus (37):

$$\frac{D_{+}}{RT} = \frac{z_{+} + z_{-}}{z_{-}} \sum_i \frac{\gamma_{i+}}{\sum_k \gamma_k r_{ik}}. \quad (38)$$

Für die Anionen sind in (35) und (38) die Indizes + und - zu vertauschen.

Die Verbesserung läuft also darauf hinaus, daß in der Arbeit<sup>5</sup> der Faktor  $\nu_i$  überall dort, wo er auftritt, wegzulassen ist.

<sup>4</sup> A. B. LIDIARD, Handb. der Physik Bd. 20, S. 246, Verlag Springer, Berlin 1957.

<sup>5</sup> A. KLEMM, Z. Naturforsch. 15 a, 173 [1960].