

kehrt (vgl. Tab. 2): A wächst stärker mit der Temperatur als D_+/T . Dies kann wegen der beobachteten negativen Temperaturabhängigkeit von μ_+ nicht von einer mit der Temperatur zunehmenden Dissoziation des 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

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

(μ = chemisches Potential, F = FARADAYSche Konstante, z = Wertigkeit, Φ = 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, γ = 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 ONSAGER¹ die Beziehungen

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

bestehen. ϑ 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

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

¹ 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 gezeigt²,

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

Aus dem definiten Charakter von (9) folgen Ungleichungen für die Komponenten der $(N-1)$ -dimensionalen Tensoren zweiter Stufe \mathbf{B} und \mathbf{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 $N=3$:

$$\gamma_3 B_{13} + \gamma_2 B_{12} \leq 0, \quad \gamma_1 B_{21} + \gamma_3 B_{23} \leq 0, \quad \gamma_2 B_{32} + \gamma_1 B_{31} \leq 0, \quad (18 \text{ a, b, c})$$

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

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

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

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

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 dissozierten 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 NERNSTEINSche 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 A und der Selbstdiffusionskoeffizient D_+ positiv sind, denn es ist^{2, 3}

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

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

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

² A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8a**, 397 [1953].

³ W. LAITY, J. Chem. Phys. **30**, 682 [1959].

oder ein Kristallgitter, zuläßt, dann ist bei der Be- rechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten zu beachten, daß zwischen manchen Teilchenarten ein Aus- tausch der markierten und unmarkierten Atome statt- findet, der einen in den Ansätzen (5) und (15) nicht enthaltenen Beitrag zum Diffusionsvorgang lie- fert. Dies hat z. B. zur Folge, daß in Systemen mit dem Kristallgitter als ausgezeichneter Komponente N die NERNST-EINSTEINSche Beziehung (26) nie er- füllt ist, wenn die markierten und unmarkierten Ionen zeitweise Bestandteile des Gitters sind. Welche Korrekturen an der Beziehung (26) in gewissen einfachen Modelfällen der Ionenwanderung im Gitter anzubringen sind, haben u. a. BARDEEN und HERRING, COMPAAN und HAVEN und McCOMBIE und LIDIARD angegeben⁴. Die allgemeine Phänomenologie der Selbstdiffusion in reinen Salzen mit zusammen- gesetzten Teilchenarten ist bisher nur unter Vernach- lässigung der „Austauschdiffusion“ behandelt wor- den⁵. Da die Ableitung nicht ganz korrekt war, soll sie hier nochmals in verbesselter Form wiedergege- ben werden:

Wir betrachten markierte (') und unmarkierte (") Kationen (+) mit den Molenbrüchen γ_+' und γ_+'' ($\gamma_+ + \gamma_+'' = \gamma_+$, $\gamma_+ + \gamma_- = 1$), 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 makro- i skopischen 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

$$\begin{aligned} -R T \frac{d \ln \gamma_{i+}'}{dz} + \sum_{k \neq i} \gamma_k r_{ki+}' (v_k - v_{i+}') \\ + \gamma_{i+}'' r_{i+''i+}' (v_{i+}'' - v_{i+}') \\ + \gamma_{i-} r_{i-i+}' (v_{i-} - v_{i+}') = 0. \end{aligned} \quad (34)$$

In (34) eliminieren wir den Konzentrationsgradien- ten 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 Reibungs- koeffizienten, 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)

$$\frac{R T}{D_+ \gamma_+} \sum_k \gamma_{k+} v_{k+}' - \sum_k \gamma_k r_{ik} v_{i+}' = 0. \quad (36)$$

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

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

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

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

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

Die Verbesserung läuft also darauf hinaus, daß in der Arbeit⁵ der Faktor r_i überall dort, wo er auftritt, wegzulassen ist.

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

⁵ A. KLEMM, Z. Naturforsch. 15 a, 173 [1960].