

Die elektrische Leitfähigkeit wäßriger Salzlösungen bis zu 130 °C und 8000 bar

Von F. HENSEL und E. U. FRANCK

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 19 a, 127–132 [1964]; eingegangen am 21. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Äquivalentleitfähigkeiten Λ von LiCl, KCl, CsCl, CsJ, K₂SO₄ und [(C₂H₅)₄N]J in wäßriger Lösung wurden bei 45 °C, 75 °C, 100 °C und 130 °C in Abhängigkeit vom Druck zwischen 1 und 8000 bar bestimmt. Dazu wurde eine geeignete Hochdruck-Leitfähigkeitsmeßzelle konstruiert.

Sämtliche Λ -Werte, mit Ausnahme derjenigen des LiCl bei 45 °C, fallen monoton mit steigendem Druck. Die Druckabhängigkeit ist am stärksten bei den Elektrolyten mit großen Ionen und nimmt mit geringer werdender Ionengröße ab. Bei 8 kbar ist sie für CsJ und [(C₂H₅)₄N]J auf 60 bis 70% des jeweiligen Wertes bei Normaldruck gefallen. Beim LiCl führt der Abfall nur bis auf 80 bis 90% des Normalwertes. Der Vergleich mit der Druckabhängigkeit der Wasserviskosität η zeigt, daß die WALDEN-Regel $\Lambda \eta = \text{const}$ nicht bestätigt ist. Die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit bei konstantem Volumen liegen zwischen 1,6 und 2,2 kcal/mol und sinken mit steigender Kompression. Für das Aktivierungsvolumen ergeben sich Werte um 1,2 cm³/mol.

Der Transport gelöster Teilchen durch Diffusion wird durch Kompression der Lösung stark beeinflußt. Im allgemeinen sinken die Diffusionskoeffizienten mit steigender Dichte, während ihre Temperaturabhängigkeit häufig wächst^{1,2}. Da jedoch gewöhnlich Drucke von mehreren kbar nötig sind, um die Dichte von Flüssigkeiten um mehr als nur wenige Prozent zu erhöhen, sind Diffusionsmessungen an verdichteten Flüssigkeiten schwierig und bisher verhältnismäßig selten. Leichter durchzuführen sind Leitfähigkeitsmessungen an Elektrolytlösungen bei hohen Drucken. Die daraus erhaltenen Äquivalentleitfähigkeiten oder Ionenbeweglichkeiten können ähnlich wie die Diffusionskoeffizienten Auskunft über den Druckeinfluß auf die Struktur des Lösungsmittels und auf die Solvation der Ionen geben³. Interessant ist z. B. die Prüfung der von der „WALDEN-Regel“ geforderten Proportionalität zwischen Ionenbeweglichkeit und Lösungsmittelviskosität. Durch Drucksteigerung läßt sich die Viskosität bei konstanter Temperatur in weiten Bereichen ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels variieren.

Über erste Versuche zur Messung von Leitfähigkeiten unter hohen Drucken wurde bereits 1827 berichtet⁴. Später haben vor allem TAMMANN, BRIDGMAN und in den letzten Jahren besonders HAMANN und Mitarbeiter^{5a} sowie BRUMMER und HILLS^{5b} zahlreiche Resultate gewonnen. Die Messungen erstreckten sich z. Tl. bis zu 12 kbar, wurden jedoch fast ausschließlich zwischen 20 und 60 °C ausgeführt. Andererseits beschränkten sich eigene frühere Leitfähigkeitsmessungen an wäßrigen Lösungen, vor allem auf den kritischen und überkritischen Bereich zwischen 300 und 700 °C⁶. Daher wurde in dieser Arbeit eine Anordnung gebaut, die Leitfähigkeitsmessungen in flüssigen Lösungen mit guter Genauigkeit bis 8 kbar und 130 °C ermöglichte. Die Ausdehnung des Temperatur-Intervalls bis auf 130 °C erlaubt es, die Temperaturabhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit bei konstanten, hohen Dichten zuverlässig zu bestimmen. Bei diesen Temperaturen zeigt die Viskosität des Wassers bereits normalen, d. h. monotonen Anstieg mit steigendem Druck⁷. Für die Untersuchungen wurden überwiegend einwertige Salze mit Ionen sehr verschiedener Größe verwandt.

¹ Vgl. W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press, New York 1960.

² E. U. FRANCK u. W. JOST, Z. Elektrochem. 6, 1054 [1958].

³ Vgl. z. B. R. A. ROBINSON u. R. H. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworths, Scientific Publications, London 1955. R. M. FUOSS u. F. ACCASCINA, Electrolytic Conductance, Interscience Publ., New York 1959.

⁴ D. COLLADON u. C. STURM, Ann. Chim. Phys. 36, 225 [1827].

^{5a} Vgl. S. D. HAMANN, Physico-Chemical Effects of Pressure, Butterworth, London 1957.

^{5b} S. B. BRUMMER u. G. J. HILLS, Trans. Faraday Soc. 57, 1816, 1823 [1961].

⁶ E. U. FRANCK, Z. Phys. Chem., N. F. 8, 92, 192 [1956].

⁷ Vgl. P. W. BRIDGMAN, The Physics of High Pressure, G. Bell & Sons, London 1958.



I. Meßverfahren

Zur Messung diente eine kleine, geschlossene Leitfähigkeitszelle aus nachgiebigem Teflon, die die Platinelektroden enthält. Die vollständig mit Elektrolytlösung gefüllte Zelle befand sich in einem mit n-Heptan gefüllten Autoklaven. Das n-Heptan konnte durch einen Drucksteigerer⁸ mit Vorpumpe bis auf 9000 bar gebracht werden. Dieser Druck wurde vom Heptan auf die allseitig davon umgebene Zelle übertragen. Die Elektrodenzuleitungen führten aus der Teflon-Zelle durch das Heptan mittels druckfester isolierter Durchlässe aus dem Autoklavenverschluß hinaus. Der gesamte Autoklav befand sich im Bad eines Flüssigkeits-Thermostaten. Der Druck des Heptans wurde mit geeichten Bourdon-Manometern gemessen. Zur Leitfähigkeitsbestimmung diente eine Meßbrücke⁹ mit variablem Oszillator. Überwiegend wurde mit 10 kHz gemessen.

Abb. 1 zeigt den Aufbau der Zelle. Die äußere Elektrode besteht aus einem Platinrohr mit 0,15 mm Wandstärke und mit Bohrungen für den Durchfluß des Elek-

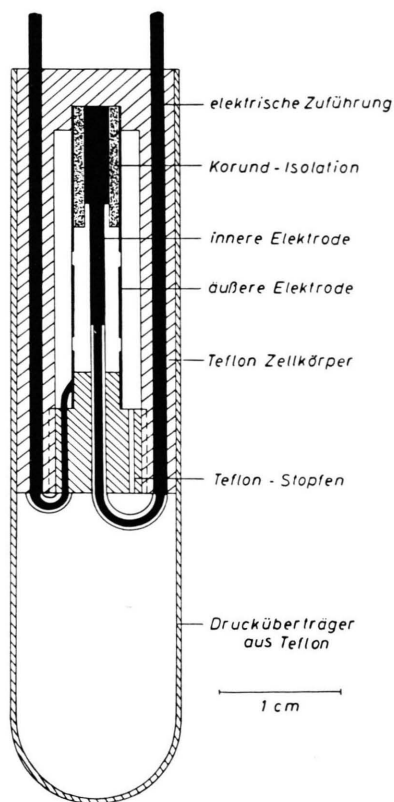


Abb. 1. Leitfähigkeitsmeßzelle.

trolyten. Die innere Elektrode besteht aus einem 1 mm starken Platinstab, der von dem Platinrohr durch porenfrei gesintertes Korund getrennt ist, um gleichbleibenden Abstand auch bei hohen Drucken sicherzustellen. Vor Beginn der Messung wird der Meßraum im Zellkörper durch eine Kanüle mit Elektrolyt gefüllt und darauf in den ebenfalls vorher gefüllten straff anliegenden Drucküberträger geschoben. Dieser Überträger ist genügend biegsam, um der Kompression des Elektrolyten nachzugeben, ohne daß eine Druckdifferenz gegenüber dem umgebenden Heptan entsteht. Die Zellkonstante wurde mit 0,01-m. KCl-Lösung bei 25 °C bestimmt. Sie betrug im Mittel $0,2196 \text{ cm}^{-1}$. Diese Konstante wurde nach Abschluß mehrerer Meßreihen mit erhöhten Temperaturen und Drucken jeweils wieder unter Normalbedingungen nachgeprüft. Die beobachteten Veränderungen, die daraufhin berücksichtigt wurden, betrugen nicht mehr als 0,6%. Die zeitlichen Schwankungen des Widerstandes der gefüllten Zelle bei konstanten Bedingungen überstiegen während 48 Stunden nicht 0,2%.

Die Bourdon-Manometer¹⁰ (Güteklasse 1) wurden in Abständen auf einer Druckwaage¹¹ im unteren Druckbereich nachgeeicht. Die Unsicherheit der Druckmessung betrug im Mittel 1,0%. Die Temperatur wurde durch ein Thermoelement in der Wand des Autoklaven kontrolliert. Die Unsicherheit betrug nicht mehr als 0,05 °C. Die spezifische Leitfähigkeit des für die Meßlösungen benutzten Wassers lag bei 25 °C stets unter $2 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Die Meßunsicherheit der Brückenordnung war nicht größer als $\pm 0,2\%$. Eine Erhöhung der Meßfrequenz von 10 auf 20 kHz brachte keine merkliche Änderung der Werte, so daß im Rahmen der erzielbaren Meßgenauigkeit die 10 kHz-Werte auch für sehr hohe Frequenzen als gültig angesehen wurden. Eine alle Fehlermöglichkeiten erfassende Abschätzung ergibt für die erhaltenen Absolut-Werte der Äquivalentleitfähigkeit eine Unsicherheit von $\pm 1\%$ bei 45 °C und von 1,5% bei 130 °C.

II. Ergebnisse

Aus den gemessenen reziproken Widerständen und der Zellkonstante wurden spezifische Leitfähigkeiten κ der Lösungen errechnet. Mit den Ausgangskonzentrationen c der Salze und der Wasserdichte bei den jeweiligen Drucken und Temperaturen erhält man die Äquivalentleitfähigkeit $A = \kappa/c$. Dabei ist angenommen, daß die Dichte der verdünnten Lösungen der Dichte reinen Wassers entspricht.

⁸ Hersteller: Harwood Engineers, Walpole, Mass., USA.

⁹ Wayne-Kerr Corporation, Philadelphia, Pennsylvania, USA. Universal Bridge Type B-221 und Audio Oscillator Type S-121.

¹⁰ Hersteller: Dreyer, Rosenkranz u. Droop, Hannover.

¹¹ Hersteller: W. C. Thart, Rotterdam, Niederlande.

Diese wurde für die jeweiligen Bedingungen nach den Messungen von BRIDGMAN¹² eingesetzt.

Untersucht wurden LiCl, KCl und CsCl, um eine Reihe von Salzen mit zunehmender Kationengröße zu haben. CsJ wurde der Größe des Jodions wegen gewählt, K₂SO₄ als Beispiel für ein Salz mit mehrwertigem Anion. Als ein Salz mit besonders großen Ionen wurde Tetraäthylammoniumjodid ausgesucht. Jedoch waren die Messungen damit nur bis 100 °C reproduzierbar.

Die Abbildungen 2 bis 5 enthalten die Ergebnisse für die Temperaturen 45, 75, 100 und 130 °C. Aufgetragen sind nur die Quotienten $\Lambda_p/\Lambda_{p=1}$, d. h. die beim Druck p erhaltenen Äquivalentleitfähigkeiten, dividiert durch den entsprechenden Wert für Normaldruck bei gleicher Temperatur. Sämtliche Mes-

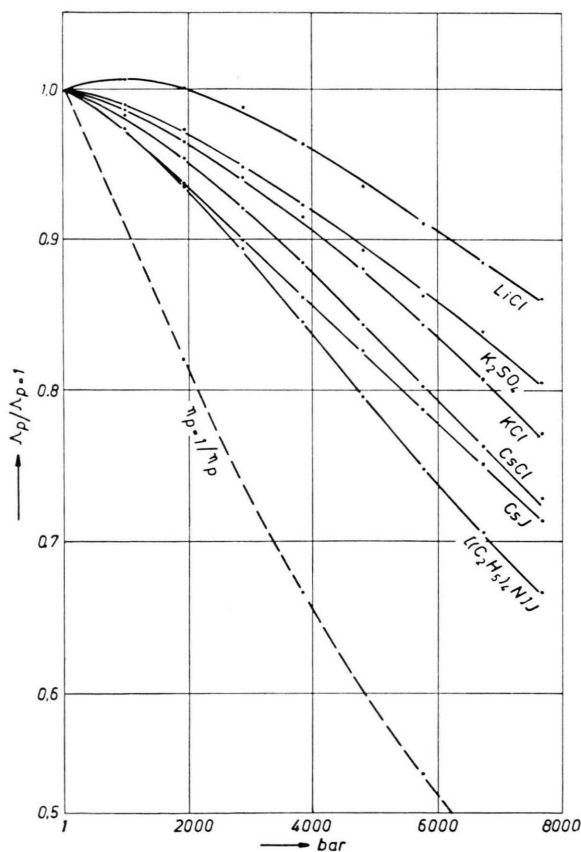


Abb. 2. Die Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Salze in Wasser als Funktion des Druckes p bei 45 °C; $\Lambda_{p=1}$: Äquivalentleitfähigkeit bei $p=1$ bar.

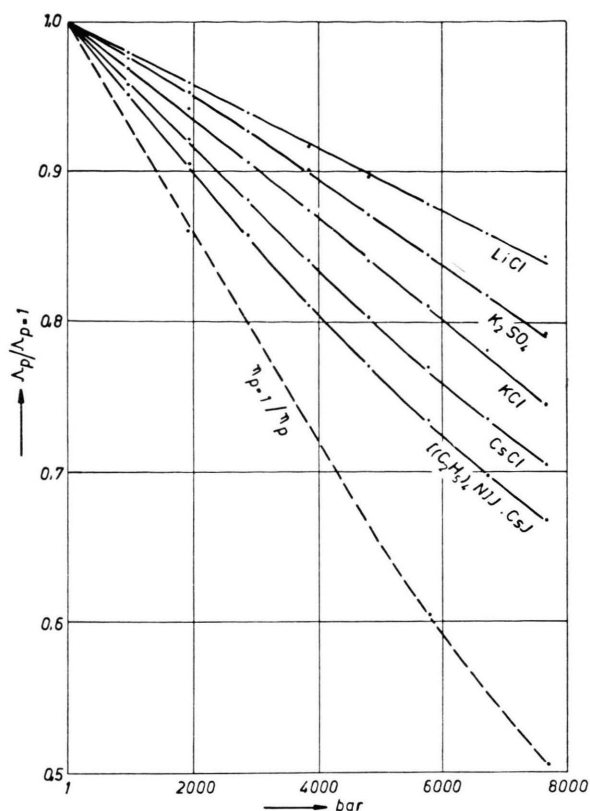


Abb. 3. Die Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Salze in Wasser als Funktion des Druckes p bei 75 °C; $\Lambda_{p=1}$: Äquivalentleitfähigkeit bei $p=1$ bar.

sungen wurden mit 0,01- m . Lösungen durchgeführt. Der Einfluß der interionischen Wechselwirkung auf die Leitfähigkeit wurde mit Hilfe der DEBYE-HÜCKEL-Näherung unter Einsetzen der jeweils gültigen Werte der Wasser-Viskosität und der Dielektrizitätskonstanten bei niedrigen und hohen Drucken geprüft. Es ergab sich, daß bis 8000 bar der Druckeinfluß auf die interionische Wechselwirkung die Meßunsicherheit der Λ -Werte nicht übersteigt. Die in den Abb. 2 bis 5 enthaltenen Quotienten $\Lambda_p/\Lambda_{p=1}$ werden daher als auch für unendliche Verdünnung gültig angesehen.

Da die p - V - T -Daten des Wassers verfügbar sind, lassen sich die Äquivalentleitfähigkeiten auch als Funktion der Dichte der Lösung darstellen. Abb. 6 zeigt $\Lambda_\rho/\Lambda_{\rho=0,974}$ als Funktion von ρ . Der Verlauf der Kurven ist nur wenig verschieden von denen der Abb. 3.

¹² P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Sci. **47**, 441 [1912]; **48**, 309 [1912]; **66**, 219 [1931]; **74**, 399 [1942]. — Phys.

Rev. **3**, 158 [1914]. — J. Chem. Phys. **3**, 597 [1935]; **5**, 964 [1937].

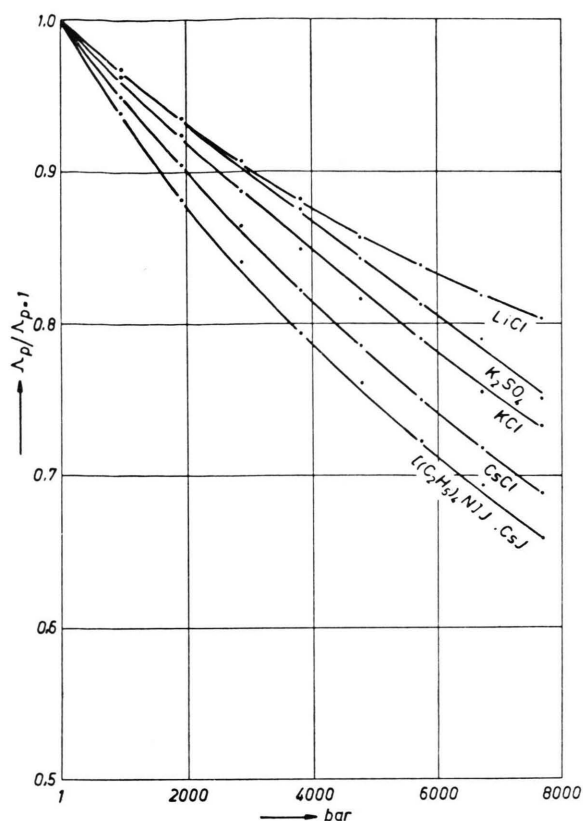


Abb. 4. Die Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Salze in Wasser als Funktion des Druckes p bei 100 °C; $\Lambda_{p=1}$: Äquivalentleitfähigkeit bei $p=1$ bar.

III. Diskussion

Sieht man die Ionen als geladene Kugeln an, die sich unter Einfluß eines elektrischen Feldes durch ein kontinuierliches Medium mit der Viskosität η bewegen, so liefert das Gesetz von STOKES die bekannte Beziehung

$$\Lambda = \text{const}(\eta \cdot r_s)^{-1}. \quad (1)$$

Die Proportionalität zwischen Λ und η^{-1} ist der Inhalt der WALDEN-Regel. Sie ist gut erfüllt nur in nicht protonenhaltigen Lösungsmitteln und für sehr große Ionen. Elektrostatische Wechselwirkung zwischen gelösten Ionen und Solvens ist in der WALDEN-Regel nicht berücksichtigt. Diese Wechselwirkung kann berücksichtigt werden durch Verwenden eines „STOKES-Radius“, r_s , den man aus Λ und η mit Gl. (1) erhält, wenn die Konstante für gleichwertige Ionen gleich angesetzt wird. Bei sehr großen einwertigen Ionen kann r_s auch in Wasser mit dem wahren Ionenradius r zusammenfallen (vgl. ROBIN-

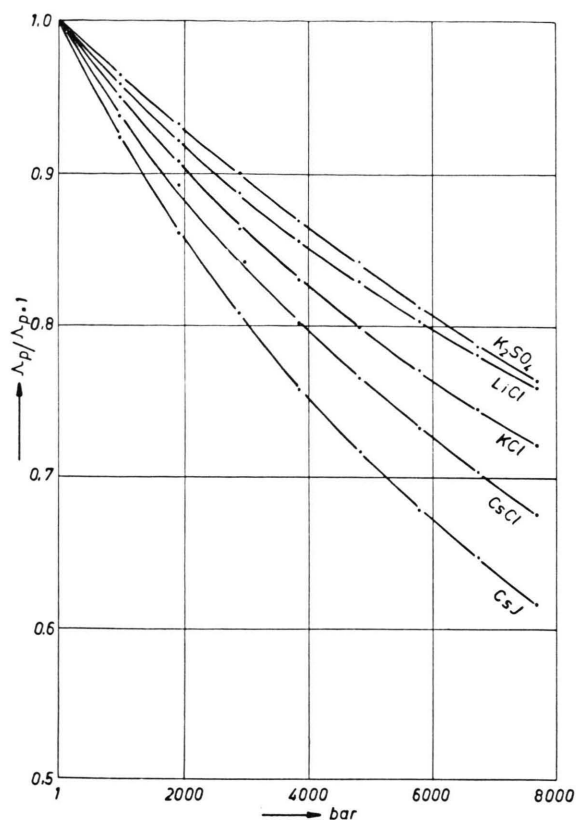


Abb. 5. Die Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Salze in Wasser als Funktion des Druckes p bei 130 °C; $\Lambda_{p=1}$: Äquivalentleitfähigkeit bei $p=1$ bar.

SON-STOKES²⁾). Aus r_s können in manchen Fällen Schlüsse auf die Ionenhydratation abgeleitet werden.

Es liegt daher nahe, die Druckabhängigkeit der erhaltenen Äquivalentleitfähigkeiten mit der der Viskosität zu vergleichen. Da die Wasserviskosität bei 8000 bar bisher nur von BRIDGMAN¹³ bei 15, 30 und 75 °C gemessen wurde, ist dieser Vergleich nur mit den Λ -Isothermen bei 45° und 75° möglich (siehe Abb. 2 und 3). Abgesehen vom Fall des LiCl fällt zwar Λ ebenso wie η^{-1} monoton mit steigendem Druck. Doch ist der Abfall schwächer, und das Produkt $\Lambda \eta$ bleibt nicht konstant. Dieses Verhalten läßt sich formal zurückführen auf einen mit steigendem Druck schrumpfenden effektiven mittleren Ionenradius r_s . Die Abb. 2 bis 5 zeigen, daß die Isothermen der Äquivalentleitfähigkeit sich mit abnehmendem, mittleren Ionenradius von der Kurve $\eta_{p=1}/\eta$ entfernen. Da die kleinen Ionen im allgemeinen besonders stark hydratisiert sind, erscheint es

¹³ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Sci. 46, 325 [1911].

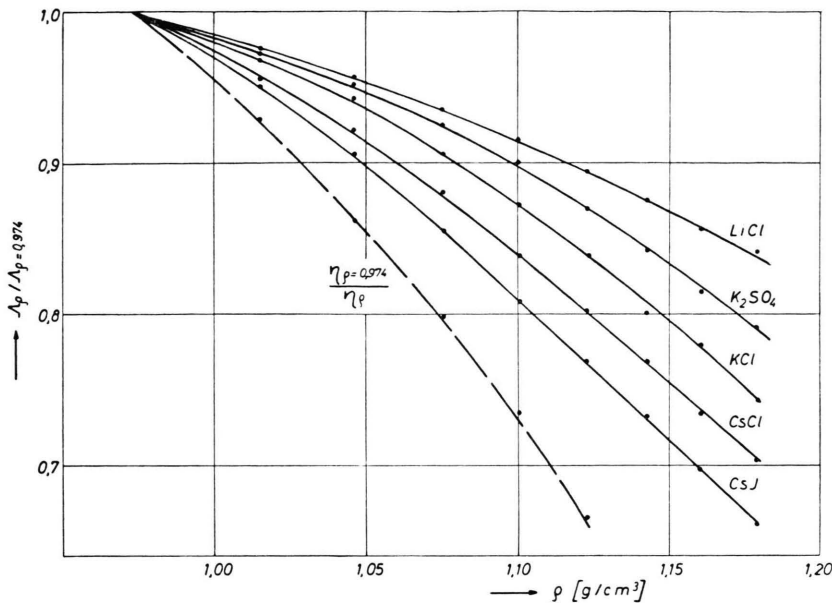


Abb. 6

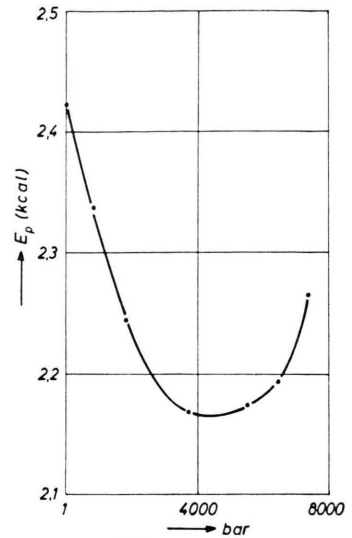


Abb. 8

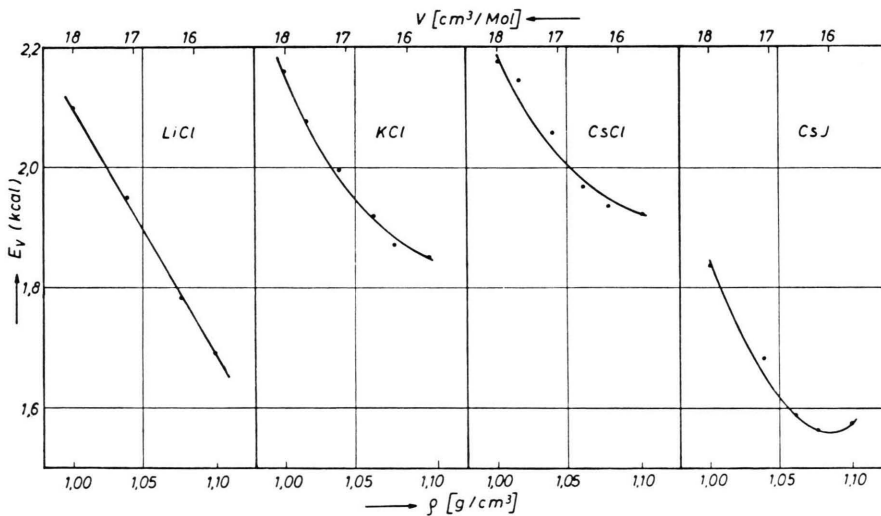


Abb. 7

Abb. 6. Äquivalentleitfähigkeit verschiedener Salze in Wasser als Funktion der Dichte ρ bei 75 °C; $\Lambda_{\rho=0.974}$: Äquivalentleitfähigkeit bei 75 °C und einem Druck von 1 bar.

Abb. 7. Aktivierungsenergie E_V bei konstantem Volumen nach Gl. (3) für verschiedene Alkalihalogenide in Abhängigkeit von der Dichte des Wassers.

Abb. 8. Aktivierungsenergie E_p bei konstantem Druck nach Gl. (4) für KCl in Abhängigkeit vom Druck.

plausibel, daß auch ihr effektiver „Stokes-Radius“ r_s mit steigendem Druck stärker abnimmt.

Die starke Druckempfindlichkeit des effektiven Radius ist offenbar bei Temperaturen unter 45 °C noch stärker ausgeprägt und führt dazu, daß dort die Leitfähigkeiten der Alkalihalogenide mit wachsendem Druck zunächst ansteigen. Das wurde von KÖRBER¹⁴ und kürzlich von BRUMMER und HILLS^{5b}

gezeigt. LiCl zeigt dieses Verhalten noch bei 45 °C (Abb. 2).

Da Überführungsmessungen in dem hier interessierenden Temperatur- und Druckbereich nicht vorliegen, ist die Aufteilung der Λ -Werte in Ionenbeweglichkeiten und damit eine detaillierte Diskussion noch nicht möglich. Auch fehlen für Temperaturen oberhalb 75 °C Viskositätsdaten für Wasser bei hohen Drucken. Wohl aber lassen sich aus den Isothermen und den Isobaren oder Isochoren der Meß-

¹⁴ F. KÖRBER, Z. Phys. Chem. **67**, 212 [1909].

werte für die einzelnen Elektrolyte mittlere, nach den folgenden Beziehungen (2) bis (4) definierte Aktivierungsvolumen und Aktivierungsenergien errechnen.

$$\left(\frac{\partial \ln A}{\partial p}\right)_T \equiv \frac{\Delta V^*}{RT}, \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial \ln A}{\partial T}\right)_V \equiv \frac{E_V^*}{RT}; \quad \left(\frac{\partial \ln A}{\partial T}\right) \equiv \frac{E_p^*}{RT}. \quad (3), (4)$$

ΔV^* wurde für KCl jeweils als mittlerer Wert für den Druckbereich von 4000 bis 8000 bar errechnet. Es ergaben sich für das Temperaturintervall zwischen 45 und 130 °C Beträge zwischen 1,1 und 1,2 cm³. BRUMMER und HILLS^{5b} erhielten zwischen 1 und 500 bar und bei 20 bis 50 °C negative Werte von ΔV^* im Bereich von -0,5 bis -1 cm³. Das entspricht dem in diesem Bereich geringer Kompression beobachteten leichten Anstieg der Leitfähigkeit mit dem Druck.

Abb. 7 enthält für vier Alkalihalogenide E_V -Werte nach Gl. (2). Auffällig ist hier die Abnahme der Aktivierungsenergien mit steigender Kompression. Das ist eine eigentümliche Eigenschaft des Wassers.

In anderen Lösungsmitteln steigen vergleichbare Aktivierungsenergien mit zunehmendem Druck an, so z. B. im Methanol und Nitrobenzol^{5b}. Aus der Viskosität errechnet MacKENZIE¹⁵ ebenfalls E_V -Werte, die im Gegensatz zu denen zahlreicher organischer Flüssigkeiten mit steigender Dichte fallen. Zu vermuten ist, daß bei höheren Dichten auch für Wasser E_V wieder ansteigt. Das wird in Abb. 7 bereits für CsCl und CsJ angedeutet. Auch E_p nach Gl. (4) als Funktion des Druckes zeigt beim KCl bereits einen Wiederanstieg (vgl. Abb. 8). Der Vergleich der hier gefundenen E_V - und E_p -Werte für KCl bestätigt den früheren Befund anderer Autoren¹⁵, daß in hoch assoziierten Flüssigkeiten beide Größen sehr ähnlich sind, während in normalen Flüssigkeiten die E_p -Werte die E_V -Werte erheblich zu übersteigen pflegen.

In einer weiteren Arbeit wird die abnormale Beweglichkeit der Protonen bei hohen Drucken untersucht werden.

Der Max-Buchner-Forschungsstiftung und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

¹⁵ J. D. MacKENZIE, J. Chem. Phys. **28**, 1037 [1958].