

T_m °K	t_m °C	$-\varepsilon_s$ mv/deg	$-F \cdot \varepsilon_s$ cal/mole · deg	S_{Ag} cal/mole · deg	\bar{S}_{Ag^+} cal/mole · deg	$S_{Ag_2SO_4}$ cal/mole · deg	$\bar{S}_{SO_4^{2-}}$ cal/mole · deg
700	426.8	0.486	11.20	15.55	21.15	78.63	36.33
750	476.8	0.462	10.65	16.00	21.33	81.62	38.96
800	526.8	0.438	10.09	16.43	21.48	84.50	41.54
850	576.8	0.415	9.56	16.84	21.62	87.30	44.06
900	626.8	0.391	9.01	17.23	21.74	90.01	46.53
930 (s)	656.8 (s)	0.377	8.69	17.48	21.83	91.61	47.95
930 (l)	656.8 (l)	0.31	7.14	17.48	21.05	96.21	54.11

Table 1. Results. (s) = solid, (l) = liquid.

We have calculated the transported entropies S_{Ag^+} and $\bar{S}_{SO_4^{2-}}$ of solid and molten Ag_2SO_4 in the temperature range 427 to 657 °C (Table 1).

PITZER¹³ has evaluated \bar{S}_{Ag^+} of some pure silver salts from published data. \bar{S}_{Ag^+} can be written as the sum of the partial molal entropy S_{Ag^+} and the entropy of transfer of the ion Ag^+ .

$$\bar{S}_{Ag^+} = S_{Ag^+} + S^*_{Ag^+}.$$

It is not possible to measure S_{Ag^+} and $S^*_{Ag^+}$ directly, but S_{Ag^+} can be estimated from the specific entropy-

of the salt. However, the internal entropy of rotation and vibration of a free polyatomic ion is reduced when the ion is brought into a crystal. We have not found it possible to calculate this reduction of the sulphate ion in silver sulphate.

We wish to thank Dr. A. LUNDÉN for his continuous interest during this work and we are very much indebted to Mr. R. ELIASSEN for the glass-blowing work. This work was supported by Swedish Technical Research Council.

Die Thermokraft einiger Zellen des Typs $Cl_2 | T$ geschmolzenes Chlorid | $T + \Delta T$ Cl_2

W. FISCHER

Physikalisches Laboratorium der AG. Brown, Boverie & Cie., Baden, Schweiz

(Z. Naturforsch. 21 a, 281—286 [1966]; eingegangen am 5. Dezember 1965)

The thermoelectric power of cells of the type $Cl_2 | T$ $MCl_y | T + \Delta T$ Cl_2 has been measured, using the molten salts $LiCl$, $NaCl$, KCl , $RbCl$, $CsCl$, $AgCl$ and $PbCl_2$. The entropies of transfer and the heats of transfer for the ions in the melt are calculated. It is shown, that the part containing the heats of transfer is small compared to the heterogeneous part of the thermopotential and that this result is in accordance with a "quasi lattice" model describing transport processes in ion conductors proposed by WIRTZ (1943).

Theoretical relations between the thermoelectric power of such cells and cells of the type $M | T$ $MCl_y | T + \Delta T$ M ($MCl_y = AgCl$, $PbCl_2$) are experimentally verified.

Bringt man ein ionenleitendes, geschmolzenes Salz MX , in Kontakt mit zwei in bezug auf das Metallion M^+ oder das Halogenion X^- reversiblen Elektroden, von denen die eine auf der Temperatur T , die andere auf der Temperatur $T + \Delta T$ gehalten wird, so entsteht zwischen den beiden Elektroden eine Potentialdifferenz $\Delta\varphi$. Der Quotient $\Delta\varphi/\Delta T$ ist die Thermokraft dieses Systems.

Theoretische Überlegungen zeigen¹⁻⁶, daß die Thermokraft im wesentlichen abhängt von dem Entropiewert der Elektrodensubstanz und von der Größe der Überführungsentropie der Ionen im Elektrolyten. Aus EMK-Messungen an Thermozellen können daher Überführungsentropien berechnet werden.

¹ E. D. EASTMAN, J. Am. Chem. Soc. 48, 1482 [1926]; 50, 292 [1928].

² C. WAGNER, Ann. Physik 3, 629 [1929]; 6, 370 [1930].

³ H. HOLTAN, P. MAZUR u. S. R. DE GROOT, Physica 19, 1109 [1953]. — H. HOLTAN, Thesis, Utrecht 1953.

⁴ R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963, S. 375 ff.

⁵ J. N. AGAR, Advan. Electrochem. Electrochem. Eng. 3, 31 [1963].

⁶ H. J. SCHOENERT u. C. SINISTRI, Z. Elektrochem. 66, 413 [1962].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Besonders in den letzten Jahren sind Thermokraftmessungen an Zellen mit Salzschmelzen als Elektrolyt durchgeführt⁷⁻¹⁶ und Überführungsentropien ermittelt worden^{4, 16, 17}. Um festzustellen, ob sich diese Größen systematisch, z. B. mit der Masse des Kations ändern, wenn man von Salzen mit gleichem Anion ausgeht, und zur Prüfung von Modellvorstellungen wäre es jedoch wünschenswert, Meßdaten von ähnlichen, aus einatomigen Ionen aufgebauten Salzen zu kennen. Aus diesem Grund wurde die Thermokraft der Alkalichloride zwischen Chlorelektroden gemessen. Außerdem wurde die Thermokraft an Zellen mit geschmolzenem Silberchlorid und geschmolzenem Bleichlorid ermittelt, um die Übereinstimmung der eigenen Meßresultate mit denen anderer Autoren zu überprüfen.

Versuchsanordnung und Meßresultate

Die Thermospannung wurde in U-förmigen Quarzzellen nach Abb. 1 gemessen, die im unteren Teil die

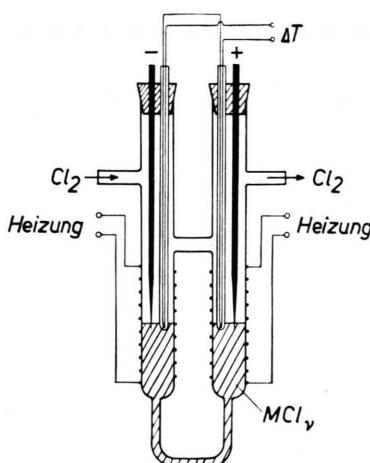


Abb. 1. Quarzzelle zur Messung der Thermokraft geschmolzener Chloride zwischen Chlorelektroden.

Salzschmelze enthielten. In die beiden Schenkel einer Zelle wurde je eine 3 mm dicke, angespitzte Kohleelektrode (Qualität EK 48 der R i n g s d o r f f - W e r k e,

- ⁷ M. L. POINCARÉ, Ann. Chim. Phys. [6] **21**, 289 [1890].
- ⁸ H. REINHOLD, Z. Anorg. Allg. Chem. **171**, 181 [1928].
- ⁹ H. HOLTAN, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. B **56**, 510 [1953]; Thesis, Utrecht 1953.
- ¹⁰ B. F. MARKOV, Dokl. Akad. Nauk USSR **108**, 115 [1956].
- ¹¹ R. SCHNEEBaUM u. B. R. SUNDHEIM, Trans. Faraday Soc. **32**, 197 [1961].
- ¹² B. R. SUNDHEIM u. J. ROSENSTREICH, J. Phys. Chem. **63**, 419 [1959].

Mehlen) und ein unten geschlossenes Quarzröhrchen so eingeführt, daß sie etwa 1 mm in die Schmelze ragten. Die Quarzröhrchen dienten zur Aufnahme von Pt/PtRh-Thermoelementen. Die beiden Schenkel der Zelle waren oben dicht mit Gummistopfen verschlossen. Zur Einstellung definierter Elektrodenpotentiale wurde durch beide Schenkel, deren Gasräume miteinander verbunden waren, Chlor geschickt.

Die Zelle steckte bis zu den seitlichen Ansätzen für die Chlorzuleitung und -ableitung in einem Ofen, dessen Temperatur auf ± 2 °C konstant gehalten wurde. Zusätzlich war jeder Schenkel der Zelle mit einer Heizwicklung versehen, um die, zwecks besserer Temperaturverteilung, ein Metallzylinder gelegt wurde.

Zur Inbetriebnahme wurde eine geeignete Menge des trockenen Salzes kalt eingefüllt, die Zelle verschlossen und das Salz im Chlorstrom bis über den Schmelzpunkt aufgeheizt. Nach Abschluß des Schmelzprozesses und nach Einstellen der Betriebstemperatur wurden die Elektroden und die Thermoelemente eingeführt und die Spannung zwischen den beiden Kohleelektroden registriert.

Diese betrug anfangs meistens einige 100 mV und sank innerhalb einiger Stunden auf sehr kleine Werte. Mit der Messung wurde erst bei Spannungen von einigen mV begonnen.

Der Innenwiderstand der Zelle lag in der Größenordnung von 100Ω . Die Spannung zwischen den Kohleelektroden wurde mit einem Kompensationsschreiber registriert, dessen Innenwiderstand im abgeglichenen Zustand sehr groß war gegen diesen Wert. Die sich zwischen den beiden Elektroden einstellende Temperaturdifferenz wurde direkt aus der Spannung ermittelt, die zwischen den Pt-Schenkeln der beiden Thermoelemente gemessen wurde, während die beiden PtRh-Schenkel miteinander verbunden waren.

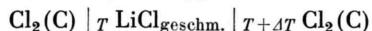
Für die Messung wurde die Temperatur in einem Schenkel bis zu einem Temperaturunterschied von etwa 100 °C zwischen den beiden Schenkeln stufenweise erhöht und dann wieder erniedrigt. Nach jeder Stufe wurde das Temperaturgleichgewicht abgewartet, welches sich nach etwa 15 Minuten einstellte, ehe ein Meßpunkt notiert wurde. Solche Meßreihen wurden mehrere Male hintereinander aufgenommen, indem bei der ersten Meßreihe der eine, bei der nächsten Meßreihe der andere Schenkel auf erhöhte Temperatur gebracht wurde, usw.

Die für die Messungen verwendeten einwertigen Chloride enthielten weniger als 0,03% Verunreinigun-

- ¹³ A. R. NICHOLS u. C. T. LANGFORD, J. Electrochem. Soc. **107**, 842 [1960].
- ¹⁴ R. H. DETIG u. R. H. ARCHER, J. Chem. Phys. **38**, 661 [1963].
- ¹⁵ J. GREENBERG, D. E. WEBER u. L. H. THALLER, J. Phys. Chem. **67**, 2488 [1963].
- ¹⁶ C. SINISTRI, Z. Naturforsch. **20a**, 1045 [1965].
- ¹⁷ K. S. PITZER, J. Phys. Chem. **65**, 147 [1961].

gen. Das Bleichlorid war chemisch rein. Das Chlor war sauerstoff- und wasserfrei.

Die mit einer Zelle des Typs



bei den Ofentemperaturen 650 °C und 750 °C aufgenommenen Meßpunkte sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Die erhaltenen Geraden sind bei 750 °C aneinandergefügt. Es ist ersichtlich, daß die bei steigender und fallender Temperatur und die durch Heizen des linken und des rechten Schenkels ermittelten Meßpunkte ungefähr auf eine Gerade fallen.

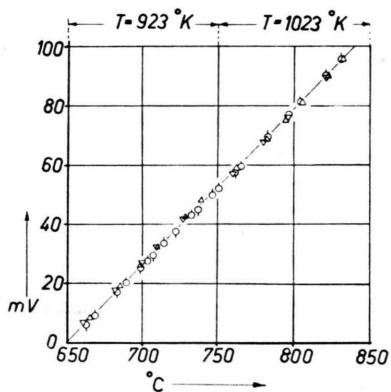


Abb. 2. Thermospannung der Zelle $\text{Cl}_2 \mid T \text{ LiCl} \mid T + \Delta T \text{ Cl}_2$ als Funktion der Temperatur. Die beiden Geraden für die Ofentemperatur $T = 923 \text{ }^{\circ}\text{K}$ und für $T = 1023 \text{ }^{\circ}\text{K}$ wurden bei $1023 \text{ }^{\circ}\text{K}$ aneinandergesetzt. $\nabla \Delta$ rechter Schenkel geheizt, $\circ \diamond$ linker Schenkel geheizt, $\Delta \diamond$ steigende Temperatur, $\nabla \diamond$ fallende Temperatur.

Für die Ermittlung der Thermokraft eines Salzes wurden mit mehreren Zellen Meßreihen aufgenommen. Die Thermokraft ergibt sich dann aus dem Anstieg der erhaltenen Geraden. In Tab. 1 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Die angegebene Thermokraft $\Delta\varphi/\Delta T$ ist der aus den verschiedenen Meßreihen errechnete Mittelwert des Anstiegs der Geraden. Das negative Vorzeichen bedeutet nach der üblichen Konvention, daß die heiße Elektrode negativ ist. Der angegebene Fehler ist die mittlere lineare Abweichung von diesem Mittelwert.

Salz	$\Delta\varphi/\Delta T$ mV/grad	Ofentemperatur °C	Zahl der Zellen	Zahl der Meß- reihen
LiCl	$-0,534 \pm 0,010$	650, 750	3	15
NaCl	$-0,483 \pm 0,008$	850	2	4
KCl	$-0,504 \pm 0,010$	800	2	4
RbCl	$-0,544 \pm 0,009$	750	3	7
CsCl	$-0,533 \pm 0,008$	700	2	5
AgCl	$-0,667 \pm 0,017$	480, 580, 680	1	6
PbCl ₂	$-0,587 \pm 0,016$	550	4	15

Tab. 1. Experimentelle Ergebnisse von Thermokraftmessungen an Zellen des Typs $\text{Cl}_2(\text{C}) \mid T \text{ MCl}_v \mid T + \Delta T \text{ Cl}_2(\text{C})$.

Die Hauptfehlerquelle besteht darin, daß sich die Thermoelemente nicht an der gleichen Stelle befanden wie die Kohleelektroden. Messungen der Temperaturverteilung in der Schmelze ergaben, daß bei der gewählten Versuchsanordnung die sich zwischen den Kohleelektroden einstellende Temperaturdifferenz nur auf $\pm 2\%$ bestimmt werden kann, was zur Erklärung des Fehlers von $\Delta\varphi/\Delta T$ ausreicht. Daneben ergab sich bei einigen Versuchen eine zeitliche Drift der Meßwerte, die sich nach einigen Tagen bis zu 15% veränderten. Bei diesen Versuchen ging meist die durch die Punkte einer Meßreihe gelegte Gerade nicht durch den Nullpunkt. Solche Versuche wurden verworfen. Im allgemeinen war eine solche Drift nicht vorhanden.

$\Delta\varphi$ hing bei sehr kleinen Chlorgasströmen von der Größe dieses Stromes ab. Bei größeren Gasströmen (einige Blasen pro Minute im Blasenzähler) war eine solche Abhängigkeit nicht mehr feststellbar. Für die Messungen wurde der Chlorgasstrom genügend groß gewählt.

Die Werte für NaCl und KCl weichen von den von DETIG und ARCHER¹⁴ gefundenen Meßwerten ab. DETIG findet für NaCl $\Delta\varphi/\Delta T = -0,45$ und für KCl $-0,40$.

Diskussion

Die an einer Zelle des Typs



auftretende Thermokraft $\Delta\varphi/\Delta T$ kann man auffassen als Summe eines aus der Temperaturabhängigkeit des Phasengrenzpotentials herrührenden heterogenen Anteils und eines von den Eigenschaften des Salzes MX_v und der Elektroden abhängenden homogenen Anteils. Für den heterogenen Anteil folgt aus einfachen, thermostatischen Überlegungen³

$$F \cdot \Delta\varphi_{\text{het}}/\Delta T = S_- - \frac{1}{2} S_{\text{X}_2} - S_{\ominus} \quad (2)$$

In der auf der rechten Seite der Gl. (2) vorkommenden Entropiedifferenz der Phasengrenzreaktion bedeuten die Größen S_- , S_{X_2} und S_{\ominus} die partielle, molare Entropie des Halogenions im Salz MX_v , die Entropie des gasförmigen Halogens X_2 und die Entropie des Elektrons in der Elektrode. F ist die FARADAY-Konstante.

Für den homogenen Anteil ergibt sich mit Hilfe der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse³⁻⁶

$$F \cdot \Delta\varphi_{\text{hom}}/\Delta T = - \frac{1}{T} \left(\sum_k (t_k/z_k) Q_k^* + Q_{\ominus}^* \right) \quad (3)$$

In Gl. (3) bedeuten t_k , z_k und Q_k^* die Überführungszahl, die Wertigkeit und die molare Überführungswärme der Ionensorte k im Salz und Q_{\ominus}^* die molare Überführungswärme der Elektronen in der Elektrode.

Für die weiteren Überlegungen wird angenommen, daß der Elektrolyt MX , nur aus Kationen (Index $+$, $z_+ = \nu$) und aus Anionen (Index $-$, $z_- = -1$) besteht. Führt man anstelle der Überführungswärme die Überführungsentropie

$$S_i^* = Q_i^*/T + S_i \quad (4)$$

ein, wobei sich der Index i auf eine Ionensorte oder auf die Elektronen bezieht, und beachtet man neben der Beziehung $t_+ + t_- = 1$, daß die Überführungswärme des Salzes verschwindet, daß also gilt

$$Q_{MX}^* = Q_+^* + \nu Q_-^* = 0, \quad (5)$$

so folgt aus (2) und (3)

$$F \cdot \Delta\varphi / \Delta T = S_-^* - \frac{1}{2} S_{X_2} - S_\ominus^*. \quad (6)$$

Da in der Gl. (6) die Überführungszahlen nicht vorkommen und da in der Herleitung dieser Gleichung keine Annahmen über die Größe von t_+ und t_- gemacht wurden, sind die Überführungsentropien und wegen Gl. (4) auch die Überführungswärmen unabhängig von der Wahl des Bezugssystems. Die Unabhängigkeit dieser Größen vom Bezugssystem wird auch von SCHOENERT und SINISTRI betont⁶.

Da die Überführungsentropie der Elektronen S_\ominus^* gegenüber den Meßwerten $F \cdot \Delta\varphi / \Delta T$ sehr klein ist, wie aus einer Arbeit von TEMKIN und CHOROSHIN hervorgeht¹⁸, können mit Hilfe von Gl. (6) unter Vernachlässigung von S_\ominus^* Überführungsentropien von Anionen berechnet werden. Wegen des Zusammenhangs⁴

$$S_+^* + \nu S_-^* = S_{MX}^*, \quad (7)$$

	Schmelzpunkt °K	m_+/m_-	S_{MCl_p}	S_{Cl_2}	$-F \Delta\varphi / \Delta T$ Joule · Mol $^{-1}$ · Grad $^{-1}$	S_-^*	S_+^*	Q_+^* kJ/Mol
						S_-^* Joule · Mol $^{-1}$ · Grad $^{-1}$		
LiCl	880	0,20	140,2	262,0	$51,6 \pm 1,0$	79,4	60,8	$0,7 \pm 0,9$
NaCl	1073	0,65	170,7	269,4	$46,6 \pm 0,8$	88,1	82,6	$-0,1 \pm 0,9$
KCl	1044	1,10	176,6	268,4	$48,7 \pm 1,0$	85,5	91,1	$2,3 \pm 1,0$
RbCl	995	2,41	185,4	266,6	$52,5 \pm 0,9$	80,8	104,6	$6,1 \pm 0,9$
CsCl	918	3,75	188,3	263,6	$51,5 \pm 0,8$	80,3	108,0	$5,1 \pm 0,7$
AgCl	728	3,04	166,0	255,0	$64,3 \pm 1,7$	63,2	102,8	$9,4 \pm 1,2$
PbCl ₂	771	5,84	247,2	257,1	$56,4 \pm 1,6$	72,1	103,0	$4,6 \pm 2,4$

Tab. 2. Überführungsentropien S_-^* , S_+^* und Überführungswärmen Q_+^* geschmolzener Chloride. Die für die Berechnung dieser Größen notwendigen Entropien der Alkalichloride sind einer Arbeit von YOSIM und OWENS²⁰, die Entropien von $PbCl_2$ den Tabellen von KELLEY²¹, die Entropien von $AgCl$ und von Cl_2 den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN²² entnommen. Sämtliche Größen beziehen sich auf den Schmelzpunkt des Salzes.

¹⁸ M. I. TEMKIN u. A. W. CHOROSHIN, J. Phys. Chem. USSR **26**, 500 [1952].

¹⁹ G. LEIBFRIED, in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. VII, 1, S. 243, Springer-Verlag 1955. — E. A. GUGGENHEIM, in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. III, 2, S. 86, Springer-Verlag, Berlin 1959.

ist damit auch die Überführungsentropie S_+^* der Kationen berechenbar, denn die Entropie des Salzes S_{MX} , kann gemessen werden. In Tab. 2 sind die aus den Meßwerten der Tab. 1 mit Hilfe der Gl. (6) und (7) berechneten Überführungsentropien der Ionen am Schmelzpunkt der für die Messungen verwendeten Salzschmelzen zusammengestellt.

Für das modellmäßige Verständnis der Wanderungsvorgänge in Ionenleitern ist die Kenntnis der Überführungswärmen von größerem Interesse als die Kenntnis der Überführungsentropien der Ionen. Für die Ermittlung der Überführungswärmen müssen nach Gl. (4) die partiellen Entropien der Ionen bekannt sein. Da diese nicht experimentell bestimmt werden können, ist man auf eine theoretische Abschätzung angewiesen.

Die untersuchten Salze kann man auffassen als Systeme, bestehend aus einatomigen Kationen mit der Masse m_+ und aus einatomigen Anionen mit der Masse m_- . Berücksichtigt man nur die zwischen benachbarten Ionen auftretende Wechselwirkung und behandelt man das System in harmonischer Näherung, so läßt sich die Zustandssumme des Systems in die Zustandssummen der Einzelteilchen separieren¹⁹. Die Zustandssumme des Kations enthält dann den Faktor $m_+^{3/2}$, die des Anions den Faktor $m_-^{3/2}$. Mit Hilfe bekannter thermodynamischer Beziehungen folgt daraus für die Entropie des Anions

$$S_- = \frac{1}{r+1} \left(S_{MX} - \frac{3}{2} R \ln \frac{m_+}{m_-} \right). \quad (8)$$

Diese Formel wird für 1-1-wertige Salze auch von PITZER¹⁷ angegeben. Aus den Gln. (4), (6) und (8)

²⁰ S. J. YOSIM u. B. B. OWENS, J. Chem. Phys. **41**, 2032 [1964].

²¹ K. K. KELLEY, US Bureau of Mines Bull. **584** [1960].

²² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., II, 4, Springer-Verlag, Berlin 1961.

ergibt sich

$$F \frac{\Delta\varphi}{\Delta F} = \frac{Q_-^*}{T} + \frac{1}{r+1} \left(S_{MX} - \frac{3}{2} R \ln \frac{m_+}{m_-} \right) - \frac{1}{2} S_{X_2} \quad (9)$$

In dieser Gleichung kommen außer der molaren Überführungswärme der Anionen nur messbare Größen vor, so daß Q_-^* und wegen Gl. (5) auch Q_+^* berechnet werden kann. Die mit Hilfe der Gl. (5) und (9) ermittelten Werte für Q_+^* am Schmelzpunkt der Salze sind in Tab. 2 mit aufgenommen. Die Fehler von Q_+^* ergeben sich aus dem Meßfehler von $\Delta\varphi/\Delta T$.

Wie ersichtlich, liegt der Fehler in den meisten Fällen in der gleichen Größenordnung wie der berechnete Wert für Q_+^* . Trotzdem ist ein Trend in der Größe von Q_+^* zu erkennen: Die Überführungsentropie des Kations ist um so größer, je größer die Masse m_+ des Kations ist. Aus Tab. 2 ergibt sich außerdem, daß Q_+^* in allen Fällen klein ist gegen den Meßwert $F T \Delta\varphi/\Delta T$.

Diese experimentellen Befunde lassen sich mit Hilfe einer Modellvorstellung von WIRTZ²³ plausibel machen. Nach diesem Modell werden feste und geschmolzene Salze als „Quasikristalle“ aufgefaßt, in denen die Ionen Platzwechsel ausführen. Der Platzwechsel eines Ions ist an das Zusammentreffen dreier Ereignisse gebunden: a) Dem Ion muß an seinem ursprünglichen Platz die Energie q_1 zugeführt werden, b) an dem Platz 2, an dem es gelangt, muß ein besonders energiereicher Zustand, z. B. ein Loch vorhanden sein, wobei die zur Bildung dieses energiereichen Zustandes notwendige Energie q_2 sei, c) die den Plätzen 1 und 2 benachbarten Teilchen müssen eine Schwingungsenergie q_{12} einer gewissen Größe besitzen, damit das platzwechselnde Ion zwischen ihnen durchtreten kann. Aus dieser Vorstellung ergibt sich für die Aktivierungsenergie der Diffusion $q_D = q_1 + q_2 + q_{12}$ und für die Überführungswärme eines Ions $q^* = q_2 - q_1$. Aus den beiden Beziehungen folgt sofort, daß q^* kleiner als q_D sein muß. Das gleiche gilt natürlich für die molaren Größen Q^* und Q_D .

Nun liegen die Aktivierungsenergien für die Diffusion der Ionen in festen Salzen in der Größenordnung 150 kJ/Mol²⁴, in geschmolzenen Salzen in der Größenordnung 25 kJ/Mol²⁵. Diese Größen müssen

nach Gl. (9) verglichen werden mit dem experimentell ermittelten Wert für $F T \Delta\varphi/\Delta T$. Dieser hat für Thermozeilen des Typs (1) mit geschmolzenen Salzen, wie z. B. die Tab. 2 zeigt, etwa die Größe 50 kJ/Mol. Ungefähr der gleiche Wert ergibt sich auch für Thermozeilen mit festen Salzen. In Salzschmelzen gilt daher für die Überführungswärme einer Ionensorte die Ungleichung

$$Q^* < Q_D < F T \Delta\varphi/\Delta T. \quad (10)$$

In den zu der Gl. (10) führenden Überlegungen ist der Grund dafür zu suchen, daß die Überführungswärmen der Ionen in geschmolzenen Salzen nur sehr klein sind. Umgekehrt kann die Thermokraft einer Zelle mit einer Salzschmelze als Elektrolyt durch Vernachlässigung des Beitrags, der von den Überführungswärmen geliefert wird, also durch Vernachlässigung des homogenen Anteils der Thermokraft [Gl. (3)], näherungsweise berechnet werden. Für Thermozeilen mit festen Salzen können jedoch derartige Vernachlässigungen nicht gemacht werden, weil die rechte Hälfte der Ungleichung (10) nicht erfüllt ist. Tatsächlich ergeben sich für die Überführungswärmen fester Salze um den Faktor 10 größere Werte, wenn man von den gemessenen Thermokräften¹⁷ ausgeht und analoge Rechnungen anstellt.

Schließlich ist der experimentelle Befund, daß in geschmolzenen Salzen Q_+^* um so größer wird, je größer m_+ ist, nach der Modellvorstellung von WIRTZ so zu deuten, daß einem Kation, damit ein Platzwechsel zustande kommt, um so mehr Energie zugeführt werden muß, je größer seine Masse ist.

Berechnet man die Thermokraft einer Zelle des Typs (1) nach Gl. (9) unter Vernachlässigung der Überführungswärme bei verschiedenen Temperaturen, so gewinnt man einen Eindruck von der Temperaturabhängigkeit der Thermokraft. In Tab. 3 sind die Ergebnisse einer solchen Rechnung für geschmolzenes LiCl zwischen Chlorelektroden zusammengestellt, wobei die Entropiewerte S_{LiCl} ²⁰ und S_{Cl_2} ²² der Literatur entnommen wurden.

T in °K	880	970	1055	1145
$\Delta\varphi/\Delta T$ in mV/grad	0,529	0,514	0,504	0,490

Tab. 3. Thermokraft der Zelle $Cl_2 | T LiCl | T + \Delta T Cl_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet nach (9).

²³ K. WIRTZ, Phys. Z. 44, 222 [1943].
²⁴ A. B. LIDIARD, in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. XX, Springer-Verlag, Berlin 1957.

²⁵ J. O'M. BOCKRIS u. G. W. HOOPER, Discussions Faraday Soc. 32, 218 [1961].

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, ändert sich die berechnete Thermokraft mit der Temperatur nur schwach. In Übereinstimmung damit ist in Abb. 2 in der Auftragung $\Delta\varphi$ gegen ΔT keine Abweichung der Meßwerte von der Geradenform zu erkennen.

Zum Schluß muß noch die Frage geklärt werden, ob die an den Zellen mit AgCl und PbCl_2 gemessenen Thermokräfte mit den Meßergebnissen anderer Autoren in Übereinstimmung stehen. Mit diesen beiden Salzen sind nämlich Thermokraftmessungen an Zellen des Typs



durchgeführt worden. Für einen Vergleich könnte man die den Gl. (6), (7) und (9) äquivalenten Gleichungen für die Zelle (11) benutzen, um die Größen S_-^* , S_+^* und Q_+^* zu berechnen und festzustellen, ob sie mit den entsprechenden aus den Meßwerten an Zellen des Typs (1) ermittelten Größen übereinstimmen. Tatsächlich ist für geschmolzenes AgCl die Übereinstimmung der von PITZER¹⁷ berechneten Überführungsentröpien mit den Werten der Tab. 2 befriedigend. Die Konsistenz der Meßergebnisse kann aber noch folgendermaßen überprüft werden. Die an einer Zelle des Typs



gemessene Temperaturabhängigkeit der EMK $\Delta\varphi_{12}/\Delta T$ steht mit den an den Zellen (1) und (11) gemessenen Thermokräften $\Delta\varphi_1/\Delta T$ und $\Delta\varphi_{11}/\Delta T$ in folgendem

Zusammenhang²⁶

$$\Delta\varphi_1/\Delta T - \Delta\varphi_{11}/\Delta T = \Delta\varphi_{12}/\Delta T. \quad (13)$$

In Tab. 4 werden die nach Gl. (13) berechneten Werte $\Delta\varphi_{12}/\Delta T$ mit Meßwerten aus der Literatur verglichen.

	$\Delta\varphi_1/\Delta T$	$\Delta\varphi_{11}/\Delta T$	Lit.	$\Delta\varphi_{12}/\Delta T$ nach (13)	$\Delta\varphi_{12}/\Delta T$ gemessen	Lit.
AgCl	— 0,67	— 0,41	^{9,10}	— 0,26	— 0,29	²⁷
PbCl_2	— 0,59	— 0,01	¹⁴	— 0,58	— 0,60	²⁸

Tab. 4. Vergleich von berechneten Werten $\Delta\varphi_{12}/\Delta T$ in mV/Grad mit Meßwerten aus der Literatur.

In Anbetracht des bei sämtlichen Messungen auftretenden Fehlers von 1 bis 2 mV/Grad muß die Übereinstimmung als gut bezeichnet werden. Dieses Ergebnis ist gleichbedeutend mit der Feststellung, daß die mit Zellen des Typs (1) und (11) ermittelten Überführungsentröpien und Überführungswärmen der Ionen innerhalb des Meßfehlers den gleichen Wert haben. Da sich bei Zellen des Typs (11) das Elektrodenmetall in der Salzsäure löst (der Sättigungsmolenbruch von Ag in AgCl hat bei 490°C den Wert $3 \cdot 10^{-4}$, von Pb in PbCl_2 bei 600°C den Wert $2 \cdot 10^{-4}$ ²⁹), muß man folgern, daß sich die Überführungsentröpien und Überführungswärmen der Ionen in solchen Lösungen nicht merklich von denen in reinen Salzsäuren unterscheiden.

²⁶ H. REINHOLD u. A. BLACHNY, Z. Elektrochem. **30**, 290 [1933].
— H. HOLTAN, Proc. Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. B **57**, 138 [1954].

²⁷ J. D. CORBETT u. S. VON WINBUSH, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3964 [1955].

²⁸ E. SALSTROM, J. Am. Chem. Soc. **55**, 1029, 2426 [1933].

²⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., II, 7, Springer-Verlag, Berlin 1960.