

Conclusions

A worthwhile improvement in electron impact ionization efficiency data from an unmodified mass spectrometer can certainly be attained by MORRISON'S analytical method of interpretation. An iterative procedure is the simplest mathematical method and is also the most efficient unless the experimental data

are unusually accurate. Application of this method to data for aromatic amines has given ionization potentials in agreement with those found in charge transfer absorption studies. Parameters which will reproduce these ionization potentials when used in WHELAND-MANN technique calculations have been derived.

Die Isotopenbeweglichkeiten und deren Temperaturabhängigkeit in geschmolzenem KCl, RbCl und RbBr

S. JORDAN * u. A. KLEMM

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

(Z. Naturforsch. 21 a, 1584—1591 [1966]; eingegangen am 8. Juli 1966)

Die kationischen und anionischen Masseneffekte der Beweglichkeiten $\mu_+ \equiv \partial \ln b_{p-} / \partial \ln m_p$ und $\mu_- \equiv \partial \ln b_{n+} / \partial \ln m_n$ sowie deren Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T wurden bestimmt zu

	μ_+	$\frac{\partial \ln \mu_+}{\partial \ln T}$	μ_-	$\frac{\partial \ln \mu_-}{\partial \ln T}$
KCl 850 °C	-0,074	1,22	-0,061	0,00
RbCl 825 °C	-0,052	1,13	-0,113	1,39
RbBr 800 °C	-0,073	0,50	-0,115	0,16

Es zeigt sich, daß bei den drei Salzen nicht nur die Masseneffekte μ_\pm , sondern in drei von vier prüfbaren Fällen auch die reduzierten Masseneffekte $\mu_\pm^* = \mu_\pm / (z_\pm D_\pm F^2 / RT \Delta)$ mit der Temperatur ansteigen. Dies weist auf ein Kleinerwerden der ladungstragenden zusammengesetzten Bewegungseinheiten mit steigender Temperatur hin.

Die Alkalihalogenide sind die typischsten Salze, und deshalb ist die Kenntnis der Transporteigenschaften ihrer Schmelzen für das allgemeine Verständnis der Transportphänomene in Salzschmelzen grundlegend. Was die Isotopieabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten in Alkalihalogenidschmelzen betrifft, so kennt man diese bisher nur für die Lithiumisotope^{1,2}. In der vorliegenden Arbeit werden nun die Isotopieeffekte der Kationen- und Anionenbeweglichkeiten in geschmolzenem KCl, RbCl und RbBr einschließlich ihrer Temperaturabhängigkeiten mitgeteilt. Bei dem einzigen bisher auf die Temperaturabhängigkeit hin untersuchten Halogenid, dem TlCl, sind die Temperaturkoeffizienten beider Isotopieeffekte negativ^{3,4}. Dagegen zeigen die hier untersuchten Alkalihalogenide positive Temperaturkoeffizienten. Diese Be-

funde werden am Schluß der Arbeit unter Zuhilfenahme von Vergleichen mit dem Verhalten von Ionengasen und Ionenkristallen diskutiert.

Experimentelles

Die Isotopieeffekte der Kationenbeweglichkeiten wurden aus anodenseitigen Anreicherungen der schweren Kationen bei der Elektrolyse der Salze in üblicher Weise⁵ bestimmt, wobei eventuell vom anodisch entwickelten Halogengas mitgerissene Salzdämpfe in einer mit flüssiger Luft beschickten Falle abgefangen und mit analysiert wurden. Die kathodenseitige Metallabscheidung wurde dabei durch Zufuhr von Halogengas verhindert.

Ein entsprechendes Vorgehen für anionische Isotopenanreicherungen, nämlich anodenseitige Metallzufuhr und kathodenseitige Metallabscheidung, war wegen der

* Dissertation, Mainz 1966.

¹ A. KLEMM, H. HINTERBERGER u. P. HOERNES, Z. Naturforsch. 2a, 245 [1947].

² A. LUNDÉN, A. S. CHRISTOFFERSON u. A. LODDING, Z. Naturforsch. 13 a, 1034 [1958].

³ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. 13 a, 7 [1958].

⁴ W. FISCHER, K. HEINZINGER, W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. 17 a, 799 [1962].

⁵ A. NEUBERT u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. 16 a, 685 [1961].



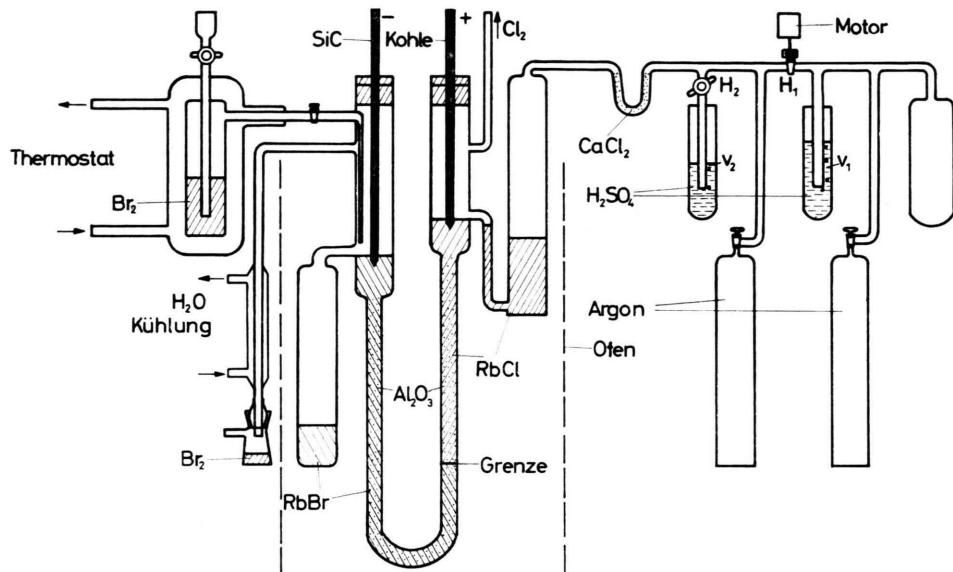


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Anreicherung des schweren Chlor- und leichten Brom-Isotops an der Grenzfläche RbCl/RbBr.

chemischen Aggressivität der Alkalimetalle nicht möglich. Deshalb wurde die Anreicherung von anionischen Isotopen zur Bestimmung der Isotopieeffekte der Anionenbeweglichkeiten an der Grenze zwischen zwei Salzen mit gemeinsamem Kation vorgenommen. Abb. 1 zeigt eine solche Versuchsanordnung. Dadurch, daß der Anodenraum von Zeit zu Zeit aufgefüllt wird und das überschüssige Salz aus dem Kathodenraum abfließen kann, bleibt die Grenze RbCl/RbBr stehen, und die sich an ihr aufbauenden anionischen Isotopenanreicherungen bleiben während der Versuchszeit von ca. 40 Stunden innerhalb des etwa 60 cm langen U-förmig gebogenen, mit Al_2O_3 der Korngroße 0,1 mm gefüllten Trennrohres von 4 oder 6 mm Innendurchmesser auf engem Raum (ca. 2×10 cm) beschränkt. Da die Chlorionen beweglicher sind als die Bromionen, bleibt die Grenze bei der getroffenen Anordnung während der Elektrolyse erhalten. Durch Konvektion und am Schluß des Versuches beim Erstarren kommt es allerdings zu einer gewissen Durchmischung. Das periodische Auffüllen des Anodenraumes geschieht dadurch, daß der in Abb. 1 rechts gezeichnete Motor einmal pro Minute den Hahn H_1 öffnet. Infolge der Drossel H_2 und des bei V_1 eingestellten Überdruckes wird dann der durch V_2 eingestellte Gasdruck kurzfristig erhöht und treibt Schmelze aus dem Vorratsbehälter vorübergehend nach links in den Anodenraum. Um eine Elektrolysezelle nach Abb. 1 zu füllen, wurden die festen Salze rechts und links eingebracht, die Apparatur evakuiert und das niedrige schmelzende linke Salz (Bromid) eingeschmolzen. Wenn es bis zum Trennrohbogen vorgedrungen war, konnte durch Temperaturerhöhung auch das rechte Salz niedergeschmolzen werden. Die für die gewünschte Stellung der Grenze benötigten Salzmengen mußten genau vorausberechnet werden.

Alle Elektrolysezellen waren wegen der hohen Versuchstemperaturen aus Vycor oder Quarzglas gefertigt. Bei der Wahl des Elektrodenmaterials war zu beachten, daß die Halogenierung unedler Metalle an der Kathode oft von korrosiven Vorgängen begleitet ist.

Als Elektrodenmaterial hat man bisher meistens Kohle gewählt, und zwar bei uns das Fabrikat EK 48 der Firma R i n g s d o r f. Solche Kohle-Kathoden haben sich für LiCl und die Erdalkalihalogenide⁵ bewährt, zeigten aber in LiBr Veränderungen². Offenbar war Br_2 nicht reaktionsfähig genug oder nicht reichlich genug vorhanden, um alles Li sofort zu bromieren, und das Li reagierte dann mit der Kohle. Viel heftiger ist die Reaktion von K und Rb mit Kohle, und deshalb konnten Kohlekathoden bei unseren Versuchen nicht verwendet werden. Als widerstandsfähig erwiesen sich Siliciumcarbid-Kathoden (Silit-Heizstäbe der Firma C e s i v i d). Sie werden bei unseren Meßtemperaturen und Versuchsdauern von Alkalimetallen nicht angegriffen, sind allerdings gegen Halogendämpfe nicht unbeschränkt resistent. Br_2 griff die Stäbe nicht an, Cl_2 unterhalb 800°C nur geringfügig. Oberhalb von 900°C wurden sie aber von Cl_2 schon nach 24 Stunden zerstört. Die Schmelze selbst schien allerdings das SiC vor dem Chlorangriff zu schützen. Deshalb war ein Dauerbetrieb möglich, wenn die SiC-Kathode von unten eingeführt wurde und völlig in RbCl untergetaucht war, während das Cl_2 von oben in die Schmelze eingeleitet wurde. Nur weil dabei das nicht verbrauchte Cl_2 zu viel Salzdampf abführte, bewährte sich diese Anordnung nicht. Die SiC-Kathoden wurden deshalb doch von oben eingeführt und jeweils nach 24 Stunden ausgewechselt. Als Anoden dienten die erwähnten EK 48-Kohlestäbe.

Die Versuchstemperaturen wurden mit einem Platin/Platin-Rhodium Thermoelement an den Außenflächen

des Trennrohres gemessen. Aus Gründen der Wärmeleitung war aber die Temperatur im stromdurchflossenen Trennrohr größer als an seiner Außenfläche³. In getrennten Versuchen wurden deshalb mit Apparaturen, wie sie Abb. 2 schematisch darstellt, die Temperaturdifferenzen $T_i - T_a$ für die Salze KCl, RbCl und RbBr bei verschiedenen Stromdichten und Ofentemperaturen bestimmt. In einem Schenkel des Trennrohres war zentral

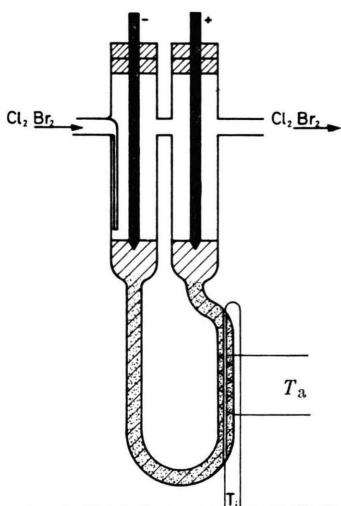


Abb. 2. Elektrolysezelle mit der Anordnung der Thermoelemente für die Messung der Temperaturdifferenz $T_i - T_a$.

ein Röhrchen eingeschmolzen, in dem die Temperatur T_i gemessen werden konnte. In dem am schlechtesten leitenden Salz RbBr hatte die Temperaturdifferenz in einem Trennrohr mit 4 mm Innendurchmesser bei einer Stromdichte von 6 A/cm^2 einen Wert von 30°C , beim Durchmesser von 6 mm bei 4 A/cm^2 betrug sie 25°C . Für die besser elektrisch leitenden Chloride lagen die $T_i - T_a$ -Werte niedriger. Die Versuchstemperaturen wurden entsprechend diesen Meßergebnissen korrigiert.

Analysen

Nach Beendigung des Versuches und Erkalten der Schmelze wurde das Trennrohr vom Anreicherungszentrum aus in Stücke von 1–4 cm Länge (Proben) zerlegt und durch Differenzwägung (Einwaage: Trennrohrstücke, Auswaage: Glas und Al_2O_3) das Gewicht der Salzmenge in jeder Probe bestimmt. Zusätzlich wurde von jeder Probe die Anionen- und Kationenkonzentration ermittelt: Die Chlor- und Bromionen wurden mit Silbernitrat als Silberhalogenide gefällt, die Alkaliionen mit Perchlorsäure als Perchlorate. Bei einigen kationischen Trennversuchen lieferte die Bestimmung der Salzmenge des Anodenraumes aus der Anionenkonzentration ein größeres Ergebnis als aus der Kationenkonzentration. Diese Diskrepanz lässt sich auf Chloreinschlüsse in der Schmelze oder die Bildung von

Polychloriden zurückführen. Für die Berechnung der Masseneffekte wurde hier die Gewichtsbestimmung aus der Kationenkonzentration zu Grunde gelegt.

Bei den Anionen-Trennversuchen war die Grenze zwischen Chlorid und Bromid nicht sichtbar und erstreckte sich über einige Proben. Hier mußte der Chlor- oder Bromgehalt der grenznahen Proben eigens bestimmt werden. Die größte Genauigkeit einer derartigen Analyse war durch RÖNTGEN-Spektrometrie zu erzielen.

Für diese Messungen stand ein RÖNTGEN-Fluoreszenz-Spektrometer zur Verfügung. Die von einer Grobstrukturöhre ausgehenden RÖNTGEN-Strahlen wurden am Präparat gestreut und durch einen LiF-Kristall analysiert. Als Detektor diente ein Szintillationszähler. Gemessen wurde die BrK_{α} -Linie beim Glanzwinkel $29^\circ 56'$.

Der Bromgehalt der in Wasser gelösten Salzgemische konnte am sichersten durch Aufstockung⁶ bestimmt werden: Die Proben wurden hierzu in Wasser gelöst und ein Teil dieser Lösung, dessen Gesamtgemischkonzentration bekannt war, durch RÖNTGEN-Spektrometrie gemessen. Ein anderer Teil der Lösung wurde durch Hinzugeben einer bekannten Menge des zu bestimmenden Bromsalzes aufgestockt und seine Bromlinie gemessen. Aus der aufgestockten Konzentration und den Impulszahlen beider Lösungen wurde die gesuchte Br-Konzentration ermittelt und hieraus stöchiometrisch der Alkalibromid-Gehalt jeder Probe bestimmt. Die Genauigkeit der Mengenbestimmung betrug bei der Kationenisotopentrennung $\pm 0,5\%$, bei der Anionenisotopentrennung $\pm 4\%$.

Die Isotopenanreicherungen wurden mit einem Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, Typ IS bestimmt. Ein kleiner Teil der Proben verdampfte aus einem Kohleöfchen, das in einem Ionisierungskästchen durch eine Vakuumsschleuse ohne Belüften des Analysators in die Ionenquelle befördert werden konnte. Zur Messung der Kationen-Anreicherung wurden die KCl-, RbCl- und RbBr-Moleküle thermisch ionisiert und die Ionenströme K^+ und Rb^+ gemessen. Die Temperatur des Verdampferöfchens betrug beim KCl und RbCl $800 - 1200^\circ\text{C}$, beim RbBr 700 bis 1000°C .

Die angereicherten Anionen wurden als NaCl^+ und NaBr^+ gemessen. Hierzu wurden die Proben der Salze KCl, RbCl und RbBr mit Kalignost $\text{Na}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$ in NaCl und NaBr überführt. Die Ionisierung in der Ionenquelle erfolgte durch Elektronenstoß. Die Temperatur des Verdampferöfchens betrug $700 - 900^\circ\text{C}$. Eine Isotopenfraktionierung fand durch die chemische Umsetzung und beim Messen unterschiedlicher NaCl- und NaBr-Gemische nicht statt.

Die Häufigkeitsverhältnisse der Kationen wurden mit einem Fehler von $\pm 0,2\%$ bestimmt, die der Anionen mit $\pm 0,5\%$. Memory-Effekte konnten durch häufiges Auskochen des Ionisierungskästchens vermieden werden.

⁶ K. BEYERMANN, Z. Anal. Chem. **183**, 199 [1961].

Ver- such	Salz	Anger. Isotop	Temp. T_i °C	Strom- Zeit- Integral A · h	Strom- dichte A/cm²	$-\mu$
1	RbCl	⁸⁷ Rb	757	16,0	3,13	$0,052 \pm 0,004$
2			812	35,6	5,97	$0,047 \pm 0,004$
3			827	24,0	5,67	$0,051 \pm 0,004$
4			830	14,2	5,30	$0,049 \pm 0,007$
5			840	25,8	4,63	$0,058 \pm 0,011$
6			924	21,6	5,67	$0,057 \pm 0,007$
7			976	20,1	6,57	$0,060 \pm 0,006$
8	RbBr	⁸⁷ Rb	745	14,6	3,90	$0,071 \pm 0,007$
9			768	20,0	2,33	$0,073 \pm 0,009$
10			852	12,7	4,72	$0,079 \pm 0,012$
11			929	16,4	4,73	$0,072 \pm 0,011$
12			946	16,1	4,36	$0,079 \pm 0,008$
13	KCl	⁴¹ K	824	27,0	3,08	$0,071 \pm 0,006$
14			882	27,0	5,60	$0,080 \pm 0,007$
15			893	35,0	6,54	$0,082 \pm 0,008$
16			918	19,6	5,85	$0,080 \pm 0,006$
17			943	23,5	6,06	$0,076 \pm 0,009$
18			1015	20,8	5,78	$0,091 \pm 0,009$
19	RbCl	³⁷ Cl	791	13,0	5,20	$0,113 \pm 0,015$
20			881	9,5	4,50	$0,113 \pm 0,018$
22			959	11,1	4,50	$0,135 \pm 0,018$
19	RbBr	⁷⁹ Br	800	13,0	5,20	$0,110 \pm 0,017$
20			889	9,5	4,50	$0,125 \pm 0,017$
21			935	8,2	4,90	$0,116 \pm 0,020$
22			967	11,1	4,50	$0,111 \pm 0,017$
23	KCl	³⁷ Cl	825	10,1	4,81	$0,062 \pm 0,008$
24			938	9,0	4,31	$0,061 \pm 0,009$
25			974	10,0	4,61	$0,059 \pm 0,011$

Tab. 1. Angaben über die Isotopen trennversuche.

Meßergebnisse

Die Ergebnisse aus 25 Trennversuchen sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die Versuche wurden in der Spalte 1 fortlaufend nummeriert. Die Spalte 2 gibt das Salz an, in dem das Isotop (Spalte 3) angereichert wurde. In der Spalte 4 steht die korrigierte Versuchstemperatur T_i . Die 5. und 6. Spalte enthält Angaben über den Elektrolysestrom. Schließlich enthält die letzte Spalte der Tabelle den nach der für binäre Gemische gültigen Formel⁴

$$\mu = \frac{F z}{M Q} \frac{m}{\Delta m} \frac{1}{p_0(1-p_0)} \sum_i G_i (p_i - p_0)$$

errechneten Masseneffekt. i bedeutet die Probennummer, G_i die Probengewichte in g, p_i und p_0 sind die relativen Häufigkeitsanteile des leichten Isotopes in der Probe i nach bzw. vor der Elektrolyse. M ist das Molekulargewicht des Salzes, z die Wertigkeit der Isotope, Q die während des Versuches transportierte Ladungsmenge, F die FARADAYSche Konstante und $\Delta m/m$ die relative Massendifferenz der Isotope.

Bei keinem Trennversuch ging die Anreicherungszone über die Hälfte der für die betreffende Anrei-

cherung zur Verfügung stehenden Trennrohrlänge hinaus.

In Abb. 3 sind für die untersuchten Salze die Masseneffekte in linearer Näherung gegen die Temperatur aufgetragen. Diese Geraden genügen den Gleichungen:

$$\begin{aligned} \text{RbCl} \quad & -\mu_+ = 0,048 (1 + 0,0012(T-750)) \\ & \text{für } 750 \leq T \leq 980^\circ\text{C}, \\ & -\mu_- = 0,109 (1 + 0,0013(T-790)) \\ & \text{für } 790 \leq T \leq 960^\circ\text{C}; \\ \text{RbBr} \quad & -\mu_+ = 0,072 (1 + 0,0006(T-740)) \\ & \text{für } 740 \leq T \leq 950^\circ\text{C}, \\ & -\mu_- = 0,115 (1 + 0,0001(T-800)) \\ & \text{für } 800 \leq T \leq 970^\circ\text{C}; \\ \text{KCl} \quad & -\mu_+ = 0,071 (1 + 0,0013(T-820)) \\ & \text{für } 820 \leq T \leq 1020^\circ\text{C}, \\ & -\mu_- = 0,062 (1 - 0,0001(T-820)) \\ & \text{für } 820 \leq T \leq 980^\circ\text{C}. \end{aligned}$$

Bis auf den anionischen Effekt beim KCl steigen die Masseneffekte mit zunehmender Temperatur an.

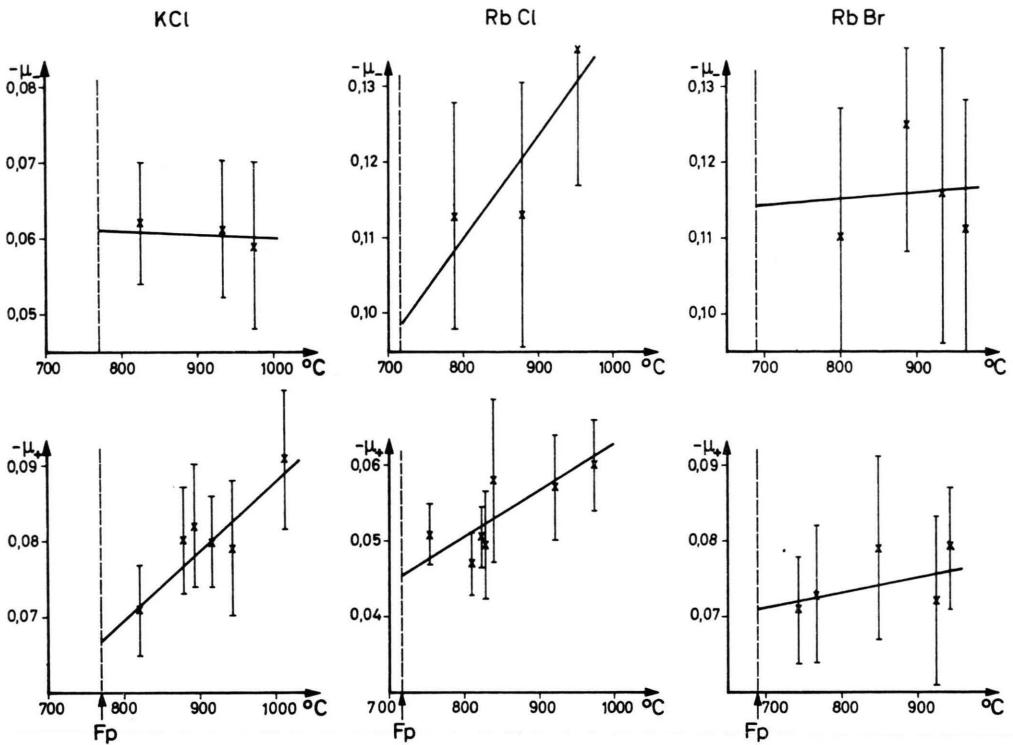


Abb. 3. Die Masseneffekte μ_+ und μ_- der K-, Rb-, Cl- und Br-Ionen bei verschiedenen Temperaturen in geschmolzenem KCl, RbCl und RbBr.

Diskussion

An den Anfang dieser Diskussion sei eine kurze Ableitung des schon früher mitgeteilten Zusammenhangs⁷ zwischen dem Masseneffekt μ_{\pm} und den Reibungskoeffizienten gestellt.

Beim hinreichend langsamen Teilchentransport in einem Gemisch aus N Komponenten besteht eine lineare Beziehung zwischen der an der Komponente i angreifenden Reibungskraft pro Mol R_i und den betreffenden $N - 1$ Relativgeschwindigkeiten $v_i - v_k \equiv v_{ik}$, die sich unter Abspaltung der Molenbrüche γ_i ($\sum \gamma_i = 1$) folgendermaßen schreiben lässt:

$$R_i = - \sum_k^N r_{ik} \gamma_k v_{ik}. \quad (1)$$

Die Reibungskoeffizienten r_{ik} genügen ONSAGERSchen Beziehungen

$$r_{ik} = r_{ki}. \quad (2)$$

Wenn die Teilchen geladen sind und ihr Transport durch ein elektrisches Feld E hervorgerufen wird, dann sind die transportierenden Kräfte K_i , und we-

gen $K_i + R_i = 0$ auch die Reibungskräfte R_i den betreffenden Wertigkeiten z_i proportional. Speziell für ein ternäres Gemisch aus den Kationen 1 und 2 und den Anionen 3 gilt also

$$R_1/z_1 = R_2/z_2. \quad (3)$$

Die Kombination von (1), (2), (3) und der Neutralitätsbedingung

$$z_1 \gamma_1 + z_2 \gamma_2 = z_3 \gamma_3 \quad (4)$$

liefert für die Beweglichkeiten $b_{ik} \equiv v_{ik}/E$ die Beziehung

$$\frac{b_{13}}{b_{23}} - 1 = \left(\frac{z_1 r_{23}}{z_2 r_{13}} - 1 \right) \left(1 + \frac{z_3 r_{12}}{z_2 r_{13}} \right)^{-1}. \quad (5)$$

Sind die Kationen 1 und 2 Isotope, so entsteht aus (5) durch Übergang zur differentiellen Schreibweise

$$\mu_+ = \mu_+^* \left(1 + \frac{z_- r_{++}}{z_+ r_{+-}} \right)^{-1}, \quad (6)$$

wo

$$\mu_+ \equiv \partial \ln b_{p-} / \partial \ln m_p \quad (7)$$

der Masseneffekt der Kationenbeweglichkeit (m_p = kontinuierlich veränderlich gedachte Masse der einzelnen kationischen Isotope im Gemisch) und

$$\mu_+^* \equiv - \partial \ln r_{p-} / \partial \ln m_p \quad (8)$$

⁷ A. KLEMM, Z. Naturforschg. **8a**, 397 [1953].

der reduzierte Masseneffekt der Kationenbeweglichkeit ist, nicht zu verwechseln mit dem Masseneffekt der Kationeneigenbeweglichkeit

$$\mu_+^{\circ} \equiv -\partial \ln r_{+-}/\partial \ln m_+ = \partial \ln A/\partial \ln m_+ \quad (9)$$

(m_+ = mittlere Masse des kationischen Isotopen-gemisches).

In (6) kann die Substitution

$$\frac{z_+ D_+ F^2}{R T} \frac{1}{A} = \left(1 + \frac{z_- r_{++}}{z_+ r_{+-}} \right)^{-1} \quad (10)$$

vorgenommen werden⁸, wo D_+ den Selbstdiffusionskoeffizienten der Kationen, A die Äquivalentleitfähigkeit und F die FARADAYSche Konstante bedeuten.

Alle drei Masseneffekte, μ_+ , μ_+^* und μ_+^0 , sind also im Prinzip meßbar. Durch Vertauschen der Indizes + und - sowie p und n in den Gln. (6), (7), (8), (9) und (10) erhält man die entsprechenden Ausdrücke für die Anionen.

Die Beziehungen zwischen den makroskopischen und molekularen Eigenschaften der Materie sind im allgemeinen sehr kompliziert. Am einfachsten sind sie noch bei verdünnten Gasen und idealisierten Festkörpern, und deshalb versucht man die Flüssigkeiten oft als Mittelding zwischen Gas und Festkörper zu verstehen. Die Transporteigenschaften der geschmolzenen Salze sind bisher meistens vom Standpunkt der Festkörpertheorie aus diskutiert worden, dagegen noch nicht von dem der kinetischen Gastheorie aus. Dies soll im folgenden nachgeholt werden, soweit es die Ionenbeweglichkeit und Diffusion betrifft, um dann Vergleiche mit experimentellen Ergebnissen an Salzsämlzen anzustellen.

Wir betrachten ein nur aus Ionen bestehendes Gas, das so verdünnt sei, daß man nur Zweierstöße zu berücksichtigen hat, und daß die Ladung der Ionen keinen Einfluß auf ihre räumliche Verteilung hat (keine „Ionenatmosphären“). Dann ist die Reibungskraft zwischen einem Mol der Komponente i und der Komponente k proportional zur Konzentration der Komponente k , und r_{ik} wird gemäß dem Ansatz (1) notwendig positiv, zur Gesamtkonzentration n proportional und von den Molenbrüchen unabhängig. Im Ionengas ist deshalb

$$\mu_+^* = \mu_+^{\circ}. \quad (11)$$

Die Massenabhängigkeit der Reibungskoeffizienten im Ionengas folgt aus den beim betreffenden Zweierstoß zuständigen Bewegungsgleichungen. Als Kraft hat man dabei nur die zwischenmolekulare Kraft an-

zusetzen und nicht z.B. auch die vom angelegten elektrischen Feld herrührende Kraft, denn die Reibungskoeffizienten sind von der jeweiligen Ursache des Teilchentransportes unabhängig. Die zuständigen Bewegungsgleichungen beim Stoß heißen also, wenn man klassische, einatomige Moleküle voraussetzt,

$$\begin{aligned} m_i d^2 \mathbf{r}_i / dt^2 &= \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k), \\ m_k d^2 \mathbf{r}_k / dt^2 &= -\mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k), \end{aligned} \quad (12)$$

und es folgt

$$\frac{d^2}{dt^2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k) = \frac{m_i + m_k}{m_i m_k} \mathbf{K}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k). \quad (13)$$

Aus (13) erkennt man, daß die Massen in den Reibungskoeffizienten r_{ik} nur in der Kombination $m_i m_k / (m_i + m_k)$ auftreten. Eine dimensionelle Betrachtung ähnlich der unten folgenden, aber für beliebiges Wechselwirkungspotential, führt dann zur Massenabhängigkeit von r_{ik} :

$$r_{ik} \sim [m_i m_k / (m_i + m_k)]^{1/2}, \quad (14)$$

und es ergibt sich durch Vergleich von (8) bzw. (10) mit (14)

$$\mu_+^* = -\frac{1}{2} (1 + m_+ / m_-)^{-1} \quad (15)$$

$$\text{und } \frac{z_+ D_+ F^2}{R T} \frac{1}{A} = (1 + a \sqrt{1 + m_+ / m_-})^{-1}, \quad (16)$$

wo a eine positive, massenunabhängige Größe ist.

Nach (6), (10) und (15) ist beim Ionengas

$$\partial \ln \mu_+ / \partial \ln T = \partial \ln (D_+ / T A) / \partial \ln T \quad (17)$$

und

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln (D_+ / T A)}{\partial \ln T} &= \left(1 + \frac{z_+ r_{+-}}{z_- r_{++}} \right)^{-1} \\ &\cdot \left(\frac{\partial \ln r_{+-}}{\partial \ln T} - \frac{\partial \ln r_{++}}{\partial \ln T} \right). \end{aligned} \quad (18)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Reibungskoeffizienten hängt von den zwischenmolekularen Kräften ab. Sind letztere Potenzen des Abstandes der Moleküle proportional,

$$K_{ik} = A_{ik} |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|^{-v_{ik}}, \quad (19)$$

so ergibt sich die Temperaturabhängigkeit der Reibungskoeffizienten durch eine dimensionelle Betrachtung:

Die bei klassischer Berechnung von r_{ik} relevanten Parameter und ihre Dimensionen sind, wenn man n und T als unabhängige Zustandsvariable wählt:

r_{ik}	n	$k T$	$\frac{m_i m_k}{m_i + m_k}$	A_{ik}	v_{ik}
$\frac{\text{g}}{\text{s}}$	$\frac{1}{\text{cm}^3}$	$\frac{\text{g cm}^2}{\text{s}^2}$	g	$\frac{\text{g cm}^{v+1}}{\text{s}^2}$	1

⁸ R. W. LAITY, J. Chem. Phys. **30**, 682 [1959]. — A. KLEMM, Z. Naturforsch. **17a**, 805 [1962].

Wir wissen schon, daß r_{ik} proportional zu n ist. Dann folgt aus dimensionellen Gründen

$$r_{ik} = n \cdot (kT)^{(\nu_{ik}-5)/(2\nu_{ik}-2)} \cdot A_{ik}^{2/(\nu_{ik}-1)} \left(\frac{m_i m_k}{m_i + m_k} \right)^{1/2} f(\nu_{ik}), \quad (20)$$

wo $f(\nu_{ik})$ eine dimensionslose Funktion von ν_{ik} ist. Man hat also

$$\frac{\partial \ln r_{ik}}{\partial \ln T} = \frac{\nu_{ik}-5}{2\nu_{ik}-2}, \quad (21)$$

und für das Ionengas aus Potenzkraftzentren gilt nach (18) und (21)

$$\frac{\partial \ln(D_+/T\Lambda)}{\partial \ln T} = \left(1 + \frac{z_+ r_{+-}}{z_- r_{++}} \right)^{-1} \cdot \left(\frac{\nu_{+-}-5}{2\nu_{+-}-2} - \frac{\nu_{++}-5}{2\nu_{++}-2} \right). \quad (22)$$

Nach (22) ist $D_+/T\Lambda$ temperaturunabhängig, wenn die durch ν_{ik} gegebene Härte der Wechselwirkung für die $(++)$ -Stöße ebenso groß ist wie für die $(+-)$ -Stöße, insbesondere wenn beide Wechselwirkungen rein COULOMB'sch sind ($\nu_{++} = \nu_{+-} = 2$). Weiter erkennt man aus (22), daß, $\nu_{ik} > 1$ vorausgesetzt, $D_+/T\Lambda$ mit der Temperatur steigt, wenn die $(++)$ -Wechselwirkung weicher als die $(+-)$ -Wechselwirkung ist, und daß $D_+/T\Lambda$ mit der Temperatur fällt, wenn es sich mit den Härten umgekehrt verhält. Wegen (17) gilt das gleiche auch für die Temperaturabhängigkeit von μ_+ im Ionengas aus Potenzkraftzentren.

Es seien nun einige Vergleiche zwischen den Transporteigenschaften von Ionengasen und Ionenschmelzen angestellt.

In homologen Reihen geschmolzener Salze wie LiCl, LiBr, LiJ⁹; LiCl, KCl, RbCl; CaCl₂, CaBr₂, CaJ₂⁹ oder PbCl₂, PbBr₂, PbJ₂⁹ wurde beobachtet, daß der Betrag von μ_+ mit fallendem Verhältnis m_+/m_- ansteigt (vgl. Abb. 4). Das ist im Ionengas ebenfalls zu erwarten, denn da gilt

$$\mu_+ = -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{m_+}{m_-} \right)^{-1} \left(1 + a \sqrt{1 + \frac{m_+}{m_-}} \right)^{-1}, \quad (23)$$

und die positive Größe a dürfte innerhalb einer homologen Reihe nicht so stark variieren, daß die Regel verletzt wird. $D_-/T\Lambda$ steigt für homologe Salzschmelzen wie NaCl, RbCl, CsCl¹⁰ oder LiNO₃, NaNO₃, KNO₃, CsNO₃¹¹ mit fallendem m_-/m_+

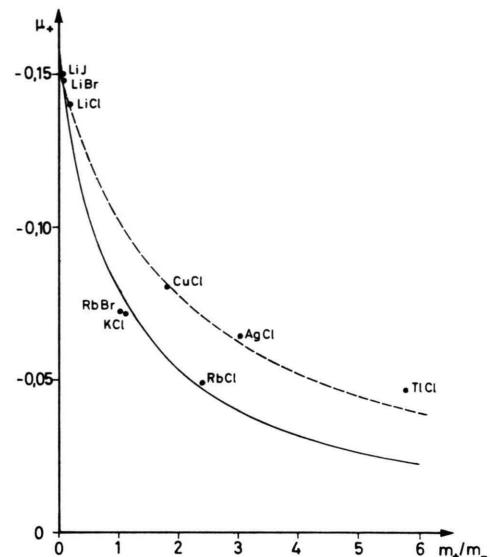


Abb. 4. Die Masseneffekte der Kationen in einigen geschmolzenen Halogenen wenig über den Schmelzpunkten in Abhängigkeit vom Massenverhältnis m_+/m_- von Ion und Gegenion.
Gestrichelte Kurve: $-\mu_+ = 0,15(1+m_+/2,1m_-)^{-1}$.
Ausgezogene Kurve: $-\mu_+ = 0,16(1+m_+/0,977m_-)^{-1}$.

an, was der für Ionengase gültigen Beziehung (16) bei Vertauschung der Indizes + und - entspricht.

Für geschmolzenes LiCl wurde $\mu_+^0 = -0,32$ gemessen¹², während die Ionengasformel (15) mit (11) für LiCl den Wert $-0,42$ ergibt. Vorzeichen und Größenordnungen stimmen also überein.

Experimentelle Daten für geschmolzenes KCl, RbCl, RbBr und TlCl, die nach (6) und (10) eine Berechnung von μ_+ , μ_- und deren Temperaturabhängigkeit erlauben, sind in Tab. 2 verzeichnet. Es ergeben sich Werte, die in Tab. 3 zusammen mit entsprechenden Ionengaswerten nach (15) eingetragen sind.

Auf die erheblichen Ungenauigkeiten der experimentellen Daten soll hier nicht eingegangen werden. Gesichert erscheint, daß die $|\mu^*|$ -Werte im Ionengas größer sind als in der Salzschmelze. Dies trifft auch zu, wenn man ein Ionengas betrachtet, das zum größten Teil aus neutralen Molekülen und nur zum kleineren Teil aus freien Ionen besteht, denn dann erhält man bezüglich μ^* Ergebnisse, die sich von den am vollständig dissoziierten Ionengas erhaltenen nicht sehr unterscheiden. Da die μ^* -Werte auch im festen Salz normalerweise größer anzusetzen sind

⁹ J. ROMANOS u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **19 a**, 1000 [1964].

¹⁰ J. O'M. BOCKRIS, S. R. RICHARDS u. L. NANIS, J. Phys. Chem. **69**, 1627 [1965].

¹¹ A. S. DWORKIN, R. B. ESCUE u. E. R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. **64**, 872 [1960].

¹² R. LENKE u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **20 a**, 1723 [1965].

	$-\mu_+$	$\frac{\partial \ln \mu_+}{\partial \ln T}$	$\frac{z_+ D_+ F^2}{RT A}$	$\frac{\partial \ln(D_+/TA)}{\partial \ln T}$	$-\mu_-$	$\frac{\partial \ln \mu_-}{\partial \ln T}$	$\frac{z_- D_- F^2}{RT A}$	$\frac{\partial \ln(D_-/TA)}{\partial \ln T}$
KCl 850 °C	0,074	1,22	0,683	0,30	0,061	0,00	0,622	0,20
RbCl 825 °C	0,052	1,13	0,640	0,55	0,113	1,39	0,557	0,23
RbBr 800 °C	0,073	0,50	—	—	0,115	0,16	—	—
TlCl 500 °C	0,043	-0,98	0,925	-0,67	0,087	-1,31	1,000	-0,60

Tab. 2. Absolutwerte und Temperaturabhängigkeiten von μ_{\pm} und $z_{\pm} D_{\pm}/R T A$. Selbstdiffusionskoeffizienten von KCl nach BOCKRIS, RICHARDS und NANIS¹⁰, von RbCl nach BOCKRIS und HOOOPER¹³ und von TlCl nach ANGELL und TOMLINSON¹⁴.

		$-\mu_+^*$		$\partial \ln \mu_+^*/\partial \ln T$		$-\mu_-^*$		$\partial \ln \mu_-^*/\partial \ln T$	
		Schmelze	Ionengas	Schmelze	Ionengas	Schmelze	Ionengas	Schmelze	Ionengas
KCl	850 °C	0,108	0,237	0,92	0	0,098	0,262	-0,20	0
RbCl	825 °C	0,081	0,146	0,58	0	0,203	0,353	1,16	0
TlCl	500 °C	0,046	0,074	-0,33	0	0,087	0,426	-0,71	0

Tab. 3. Reduzierte Masseneffekte und deren Temperaturabhängigkeit in geschmolzenen Salzen und nach dem Ionengasmodell.

als die in der Schmelze gefundenen, scheint μ^* beim Übergang vom Festkörper über die Schmelze zum Gas die Tendenz zu haben, ein Minimum zu durchlaufen, welches bei den Meßtemperaturen des TlCl noch nicht erreicht und bei denen des KCl und RbCl schon überschritten war. Teile dieses allgemeinen Verlaufes können selbstverständlich beim Schmelz- und Siedepunkt, wo Diskontinuitäten zu erwarten sind, übersprungen werden.

Sowohl im hochhomogenen Ionenkristall als auch im schwach dissozierten Gas beteiligt sich die Hauptmenge der Substanz (Gitter bzw. Moleküle) nicht am Ladungstransport, aber die wenigen Ladungsträger

sind klein und isoliert beweglich. Dies ist eine für die Größe von μ^* günstige Situation. Dagegen scheint in den Salzschmelzen der Strom von Ionenschwämmen oder Komplexen beiderlei Vorzeichens transportiert zu werden, und das ist eine für μ^* ungünstige Situation. Erst bei höherer Temperatur lockern sich in den Schmelzen diese Aggregate zu einzelnen Molekülen und Ionen auf, was den z. B. bei RbCl beobachteten Anstieg von μ^* mit steigender Temperatur zur Folge hat.

Herrn G. JOSTEN möchten wir für seine Mitarbeit bei den Versuchen an dieser Stelle herzlich danken.

¹³ J. O'M. BOCKRIS u. G. W. HOOOPER, Discussions Faraday Soc. **32**, 218 [1961].

¹⁴ C. A. ANGELL u. J. W. TOMLINSON, Trans. Faraday Soc. **61**, 2312 [1965].