

Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit der inneren Beweglichkeiten von ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ in geschmolzenem LiCl und LiNO_3

S. JORDAN, R. LENKE und A. KLEMM

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

(Z. Naturforsch. **23a**, 1563–1568 [1968]; eingegangen am 25 Juli 1968)

Der Quotient der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten (κ) von geschmolzenem ${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$ sowie ${}^6\text{LiNO}_3$ und ${}^7\text{LiNO}_3$ wurde gemessen. Für den Eigenmasseneffekt $\mu^0 = (\Delta\kappa/\kappa)/(\Delta m/m)$ ergab sich

$$\begin{aligned} \text{LiCl } (620^\circ\text{C} \leq t \leq 780^\circ\text{C}): & -\mu^0 = 0,335 + 1,38 \cdot 10^{-4} (t - 610), \\ \text{LiNO}_3 (280^\circ\text{C} \leq t \leq 440^\circ\text{C}): & -\mu^0 = 0,167 + 1,63 \cdot 10^{-4} (t - 254). \end{aligned}$$

Ferner wurde in Überführungsexperimenten der Quotient der inneren Beweglichkeiten (b) von ${}^6\text{Li}$ und ${}^7\text{Li}$ in geschmolzenem LiCl bestimmt. Für den Masseneffekt $\mu = (\Delta b/b)/(\Delta m/m)$ ergab sich

$$\text{LiCl } (670^\circ\text{C} \leq t \leq 900^\circ\text{C}): -\mu = 0,111 + 2,63 \cdot 10^{-4} (t - 610).$$

Die Ergebnisse werden durch kooperative Ionenbewegungen gedeutet.

Mit den inneren Beweglichkeiten der Lithium-Isotope 6 und 7, von denen die vorliegende Arbeit handelt, sind ihre Beweglichkeiten relativ zu den Anionen gemeint. Sie sind abhängig von der Temperatur und dem Mischungsverhältnis der Isotope und ergeben sich aus der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit und dem Verhältnis der inneren Beweglichkeiten der Isotope, wenn das Salz ein reiner Ionenleiter ist. Hinsichtlich der geschmolzenen Lithium-Chloride und -Nitrates sind die von der Isotopenkonzentration praktisch unabhängigen Dichten^{1,2}, die Leitfähigkeiten bei natürlicher Isotopenzusammensetzung^{1,2}, das Verhältnis der Leitfähigkeit von ${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$ bei 680°C ³ und das Verhältnis der inneren Beweglichkeiten der Li-Isotope in natürlichem LiCl bei 650°C ^{4,5} sowie in natürlichem LiNO_3 bei 285°C ^{6,7} und zwischen 265 und 460°C ⁸ bereits gemessen. Unsere neuen Messungen betreffen das Verhältnis der Leitfähigkeiten von ${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$ zwischen 620 und 780°C sowie von ${}^6\text{LiNO}_3$ und ${}^7\text{LiNO}_3$ zwischen 280 und 440°C und das Verhältnis der inneren Beweglichkeiten der Li-Isotope in natürlichem LiCl zwischen 674 und 895°C .

Nach dem Bericht über die Experimente und ihre Ergebnisse wird am Schluß der Arbeit der Mechanismus der Kationenwanderung in geschmolzenem LiCl und LiNO_3 aufgrund der nun vorliegenden experimentellen Befunde diskutiert.

1. Messung des Verhältnisses der Leitfähigkeiten von ${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$ sowie ${}^6\text{LiNO}_3$ und ${}^7\text{LiNO}_3$

Das Leitfähigkeitsverhältnis von ${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$ sowie von ${}^6\text{LiNO}_3$ und ${}^7\text{LiNO}_3$ wurde mit einer Wheatstone-Brücke vom Wien-Typ bestimmt (Abb. 1). Die Brücke war einer Arbeit von KRÖGER und WEISGERBER⁹ entsprechend aufgebaut, jedoch mit folgenden für unsere Versuche erforderlichen Abänderungen: In dem einen Brückenarm befanden sich die Meßzellen Z_1 und Z_2 , im Vergleichsarm ein Präzisions-Festwiderstand von 1000Ω ($\pm 0,1\%$) und eine Präzisions-Meßdekade R_n von $0,1$ – 12000Ω . Parallel zu dieser lag eine Kapazitäts-Dekade C_n von 500 – 20000 pF . Die Brücke wurde durch einen RC-Generator MG-47 (Wandel und Goltermann) gespeist. Die Erdsymmetrierung erfolgte nach der als „separate detector terminal balance to ground“ bezeichneten Methode von LUDER¹⁰. Als Nullindikator N diente ein Breitbandoszillograph Typ 705 der Fa. Grundig. Er wurde über einen Verstärker Philips GM 4574, der die

¹ E. R. VAN ARTSDALEN u. I. S. JAFFE, J. Phys. Chem. **59**, 118 [1955].

² F. M. JÄGER u. B. KAPMA, Z. Anorg. Chem. **113**, 27 [1920].

³ R. LENKE u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **20a**, 1723 [1965].

⁴ A. KLEMM, H. HINTENBERGER u. PH. HOERNES, Z. Naturforsch. **2a**, 245 [1947].

⁵ A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforsch. **12a**, 319 [1957].

⁶ A. LUNDÉN, E. U. MONSE u. N. G. SJÖBERG, Z. Naturforsch. **11a**, 75 [1956].

⁷ A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **21a**, 1510 [1966].

⁸ J. OKADA, Thesis 1966, University of Tokyo.

⁹ C. KRÖGER u. P. WEISGERBER, Z. Phys. Chem. Neue Folge **5**, 192 [1955].

¹⁰ W. F. LUDER, J. Am. Chem. Soc. **62**, 89 [1940].



Spannung in der Meßdiagonalen der Brücke im Verhältnis 1:100 vergrößerte, an den Nullzweig angeschlossen.

Das Nullinstrument liegt zuerst zwischen D und E. In dieser Stellung wird D mit dem Hilfszweig auf das Erdpotential E gebracht. Danach wird das Nullinstrument zwischen C und E gelegt und der Meßzweig gegen den Hilfszweig abgeglichen. Erst wenn die Punkte C und D auf Erdpotential liegen, wird das Verhältnis der Widerstände abgelesen.

Die Brücke war in ein 3 mm starkes Kupferblechgehäuse eingesetzt. Die Verbindungen der Schaltelemente wurden mit abgeschirmten Kabeln verlegt. Das Gehäuse und die Abschirmungen lagen auf Erdpotential.

Die Schmelzen fanden Aufnahme in den möglichst identischen Meßzellen Z_1 und Z_2 aus Quarzglas, von denen eine in Abb. 1 dargestellt ist. Die Elektrodenräume hatten eine Länge von 20 mm und eine Weite von 6 mm. Das sich anschließende Kapillar-U-Rohr war 55 mm lang und hatte 0,7 bis 1 mm Innendurchmesser. Die zylindrisch ge-

formten Platinelektroden waren in die Elektrodenräume so einzufügen, daß eine horizontale und vertikale Verschiebung nicht möglich war.

In einer früheren Arbeit³ wurde das Verhältnis der Zellkonstanten mit KNO_3 -Lösung bestimmt. Um die Fehler, hervorgerufen durch Nichtberücksichtigung der Wärmeausdehnung von Elektroden und Zellenwandung, möglichst klein zu halten, arbeiteten wir diesmal mit LiNO_3 - und CdCl_2 -Schmelze als Eichsubstanzen für die Berechnung des Leitfähigkeitsverhältnisses von ${}^6\text{LiNO}_3$ und ${}^7\text{LiNO}_3$ bzw. von ${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$. LiNO_3 greift die Glaswandung im Bereich von 280°C – 440°C nicht an. Ebenso verhält es sich mit CdCl_2 , das bei Temperaturen von 620°C – 780°C stabil ist. Die Diskrepanz zwischen dem früher ermittelten Wert³ für das Leitfähigkeitsverhältnis von ${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$ und den Werten dieser Arbeit ist durch die unterschiedlichen Zellkonstanten zu erklären, die sich aus der Eichung mit KNO_3 -Lösung und CdCl_2 -Schmelze ergeben.

Die Erwärmung der Doppelzelle fand in einem elektrischen Ofen statt, der eine gute räumliche Temperaturkonstanz gewährleistete. Der vertikale Temperaturgradient betrug 2°C pro 10 cm. Die Temperatur wurde mit einem Pt-Pt/10% Rh-Thermoelement durch einen Präzisionskompensator KLPF3 der Fa. Hartmann & Braun gemessen. Ein in den Ofen eingelassenes geerdetes Edelstahlrohr verhinderte die Streuung kapazitiver Störfrequenzen und das Eindringen von Strömen aus der mit Wechselstrom betriebenen Heizwicklung in die Doppelzelle.

${}^6\text{LiCl}$ und ${}^7\text{LiCl}$ wurden aus den entsprechenden Carbonaten hergestellt, die wir vom Oak Ridge National Laboratory bezogen (Verunreinigungen laut Analysezettel:

${}^6\text{Li}$: Ca 0,4 ‰	${}^7\text{Li}$: Ca 0,1 ‰
K 0,08 ‰	K 0,06 ‰
Na 0,1 ‰	Na 0,08 ‰
Si 0,1 ‰	Si 0,15 ‰
andere Elemente < 0,06 ‰	andere Elemente < 0,03 ‰

Die Umsetzung in die Chloride erfolgte mit 37-proz. Salzsäure. Zur Trocknung des Lithiumchlorids wurde nicht die Beschickung der Schmelze mit Chlorgas nach MARICLE und HUME¹¹ benutzt, sondern

¹¹ D. L. MARICLE u. D. N. HUME, J. Electrochem. Soc. **107**, 354 [1960].

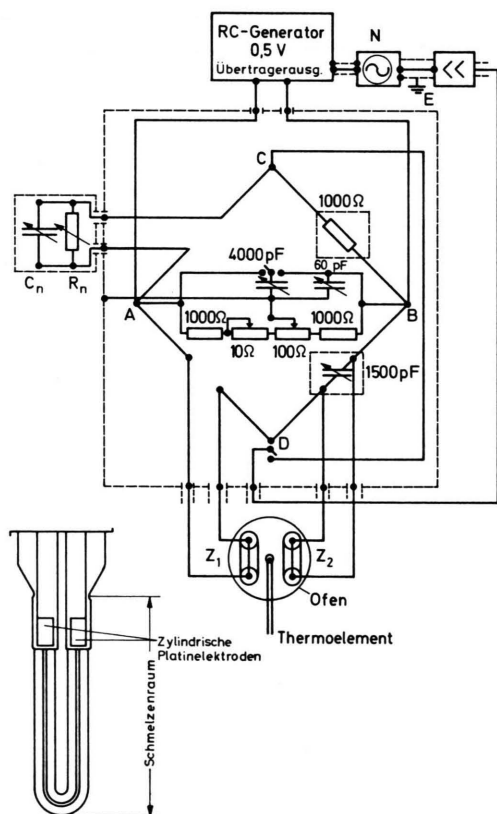


Abb. 1. Leitfähigkeitskomparator und Teil einer Meßzelle.

eine Ammoniak-Trocknungsmethode, die schon 1927 von BILTZ und RAHLFS¹² und 1960 von GREENBERG¹³ entwickelt wurde. Das noch feuchte Salz wurde 24 Stunden lang bis zu einem Druck von weniger als 10^{-5} Torr evakuiert. Es folgte eine Überlagerung mit flüssigem Ammoniak, das über Natrium getrocknet worden war. Nach 24 Stunden hatte sich bei -78°C eine gesättigte Lösung gebildet. Danach wurde das Ammoniak abdestilliert, wobei Wasser mitgeht, das Restgas in einer Kältefalle kondensiert und das gewaschene Salz wiederum 24 Stunden lang bis 10^{-5} Torr abgepumpt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis das Salz wasserfrei war. Dies erkannte man daran, daß das flüssige Ammoniak bei der Temperatur des Trockeneis-Bades erstarrte.

Die Schmelzen der auf solche Weise getrockneten Salze konnten bei unseren Versuchstemperaturen über 5 Stunden lang in den Zellen aufbewahrt werden, ohne daß sich das Leitfähigkeitsverhältnis durch Korrosion der Glaswände merklich änderte.

$^6\text{LiNO}_3$ und $^7\text{LiNO}_3$ wurden aus der Reaktion der entsprechenden Carbonate mit Salpetersäure gewonnen. Das Nitrat wurde fünfmal aus destilliertem Wasser umkristallisiert und unter Vakuum auf 150°C erhitzt. Da LiNO_3 leicht dissoziiert, beschränkten wir uns bei den Messungen des Leitfähigkeitsverhältnisses auf den Temperaturbereich von 280°C – 440°C , in dem noch keine wesentliche Änderung der Schmelzen durch Nitritbildung erfolgte.

Meßergebnisse

Die Leitfähigkeitsverhältnisse der untersuchten Salze sind in Abb. 2 gegen die Temperatur aufgetragen. Die Geraden genügen den Gleichungen:

$$\text{LiCl: } \frac{\kappa(95,6\% ^6\text{Li})}{\kappa(99,99\% ^7\text{Li})} = (1,0505 \pm 0,0002) + (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}(t - 610) \quad (620^\circ\text{C} \leq t \leq 780^\circ\text{C}),$$

$$\text{LiNO}_3: \frac{\kappa(95,6\% ^6\text{Li})}{\kappa(99,99\% ^7\text{Li})} = (1,0249 \pm 0,0004) + (2,50 \pm 0,6) \cdot 10^{-5}(t - 254) \quad (280^\circ\text{C} \leq t \leq 440^\circ\text{C}).$$

Extrapoliert man diese Ergebnisse auf isotonenreine Salze, so erhält man:

$$\text{LiCl: } ^6\kappa/^7\kappa = 1,0528 + 2,2 \cdot 10^{-5}(t - 610),$$

$$\text{LiNO}_3: ^6\kappa/^7\kappa = 1,0261 + 2,6 \cdot 10^{-5}(t - 254).$$

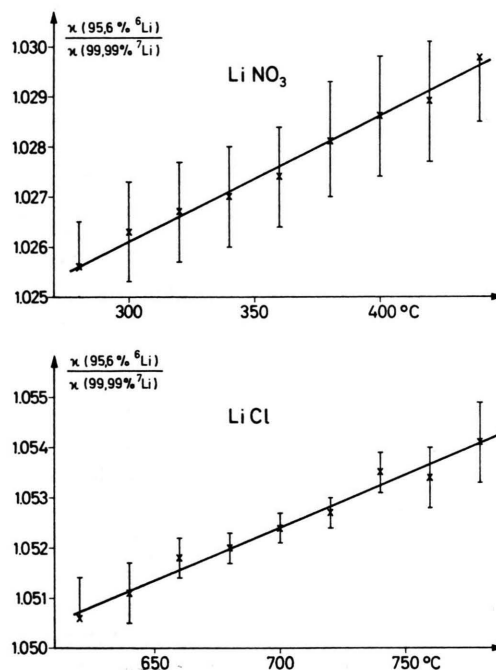


Abb. 2. Verhältnisse der elektrischen Leitfähigkeiten isotoper Lithiumsalze.

2. Messung des Verhältnisses der inneren Beweglichkeiten der Li-Isotope in natürlichem LiCl

Anders als bei den früheren Versuchen^{4,5}, bei denen die Anreicherung von ^7Li an der Grenze $\text{LiCl}/\text{PbCl}_2$ gemessen worden war, haben wir hier die Anreicherung von ^7Li an der Grenze $\text{LiCl}/\text{Anodenkohle}$ untersucht (analog¹⁴). Dies hat den Vorteil, daß man in einem einfachen U-Rohr mit der Kette $\text{C} + \text{Cl}_2/\text{LiCl}/\text{C} + \text{Cl}_2$ arbeiten kann. Die vom anodisch entstandenen Chlorgas weggeführten Salzdämpfe wurden in einer Kühlfalle aufgefangen und mitgemessen. Das an der Kathode zugeführte Chlorgas verhinderte die Metallabscheidung. Das 30 cm lange Trennrohr hatte einen Innendurchmesser von 4 mm und war mit Al_2O_3 -Splitttern der Korngröße 0,1 mm gefüllt.

Die Zelle wurde in einem Glasofen erhitzt. Sie war für Versuche bis zu 750°C ganz aus Supramaxglas

¹² W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. Anorg. Chem. **166**, 358 [1927].

¹³ J. GREENBERG, J. Elektrochem. Soc. **113**, 937 [1966].

¹⁴ A. NEUBERT u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **16a**, 685 [1961].

hergestellt. Für Versuche oberhalb dieser Temperatur mußte Quarzglas verwendet werden. Wegen der chemischen Aggressivität des geschmolzenen LiCl bei höheren Temperaturen gegenüber Quarzgläsern, insbesondere dicht ober- und unterhalb der Schmelzoberfläche, wurde ein Trennrohr aus Quarzglas an Elektrodenschenkel aus Supremaxglas angesetzt und durch einen zusätzlichen Ofen auf die Versuchstemperatur erhitzt, während Anode und Kathode durch den äußeren Ofen auf der für Supremaxglas zulässigen Temperatur von etwa 750 °C gehalten wurden. Die Versuchstemperaturen wurden mit einem Platin/Platin-Rhodium Thermoelement an der Außenfläche des Trennrohres gemessen und in bekannter Weise¹⁵ korrigiert. Die Temperaturen im Inneren des Trennrohres lagen um 10 bis 20 °C höher als an dessen Außenfläche. Die Genauigkeit der Temperaturmessung betrug ± 5 °C.

Nach einem Ladungsdurchgang von 15–20 Amperestunden war eine gut meßbare Anreicherung erreicht. Der Elektrolysestrom wurde ausgeschaltet, das Trennrohr nach Erkalten der Schmelze vom Anreicherungszenrum aus in Stücke (Proben) von etwa 3 cm Länge geschnitten und die Salzmenge jeder Probe ermittelt. Dies geschah durch Bestimmung der Anionenkonzentration durch Ausfällen der Chlorionen mit Silbernitrat als Silberchlorid. Zusätzlich wurde bei einigen Proben die gemessene Anionenmenge mit der Kationenmenge verglichen, die durch Umwandlung von LiCl in Li₂SO₄ ermittelt wurde. Die so ermittelten Probengewichte stimmten bis auf eine Abweichung von $\pm 0,5\%$ miteinander überein. Somit konnte angenommen werden, daß sich die Schmelze auch bei hohen Temperaturen nicht zersetzt hatte. Außerdem konnte die Schmelze durch angegriffenes Glas nicht meßbar verunreinigt worden sein. Die Genauigkeit der Gewichtsbestimmungen der Proben durch die Chloranalyse betrug $\pm 0,2\%$.

Die Isotopenanalysen wurden mit einem Massenspektrometer der Atlas-Werke, Bremen, Typ IS durchgeführt. Nach ausgedehnten Voruntersuchungen konnte eine ausreichende Meßgenauigkeit der Isotopenverhältnisse schließlich dadurch erreicht werden, daß innerhalb der Wechseleinheit die Substanz LiCl durch Strahlung des aufgeheizten Ionisierungsbändchens aus dem Tiegel des Proben-trägers verdampft wurde. Sobald der Ionenstrom

konstant war, konnte das Verhältnis $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ gemessen werden; dies war im allgemeinen nach 2 Stunden der Fall. Unter den gleichen Bedingungen wurde danach in der gleichen Wechseleinheit das nicht angereicherte natürliche LiCl gemessen. Zu jeder angereicherten Probe wurde eine Normalprobe gemessen und aus beiden Isotopenverhältnissen der Trennfaktor errechnet. Auf diese Weise konnte bei einer Meßgenauigkeit einer Isotopenverhältnisbestimmung von 0,1–0,2% eine Reproduzierbarkeit gegenüber späteren Messungen des gleichen Verhältnisses von $\pm 0,5\%$ erzielt werden. Innerhalb dieser Fehlergrenze war keine Fraktionierung während des Verdampfens meßbar. Fehler durch Memory-Effekte konnten durch wiederholtes Auskochen der Wechseleinheit vermieden werden.

Meßergebnisse

In Tab. 1 wurden einige Daten über die vier Trennversuche zusammengestellt. Außer der Versuchstemperatur (Spalte 2) und der Ladungsmenge (Spalte 3) sind in den Spalten 4–6 Angaben über

Vers. Nr.	Trennrohr Temp. °C	Strom-Zeit Integral Ah	Probe Nr.	LiCl ∞	Trennfaktor	— μ
1	732	20,0	1	0,9439	1,39	$0,126 \pm 0,011$
			2	0,5617	1,17	
			3	0,4606	1,35	
			4	0,4283	1,12	
			5	0,5957	1,08	
			6	0,5378	1,03	
			7	0,7146	1,00	
2	674	15,0	1	0,1716	1,07	$0,140 \pm 0,016$
			2	0,7889	1,41	
			3	0,5496	1,20	
			4	0,5123	1,22	
			5	0,5851	1,06	
			6	0,6605	1,02	
			7		1,00	
3	843	14,5	1	1,5328	1,35	$0,172 \pm 0,015$
			2	0,5082	1,24	
			3	0,3452	1,18	
			4	0,3328	1,03	
			5	0,4810	1,00	
4	895	16,0	1	0,1341	2,13	$0,190 \pm 0,008$
			2	0,4416	2,37	
			3	0,4425	1,78	
			4	0,3138	1,39	
			5	0,3774	1,11	
			6	0,3482	1,08	
			7	0,4153	1,00	

Tab. 1.

¹⁵ W. HERZOG u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **13a**, 7 [1958].

die einzelnen Proben gemacht. Die Proben 1 enthielten das während des Versuches an den Glaswänden und in der Kühlfalle niedergeschlagene Salz. Sie sind deshalb meistens weniger stark angereichert als die folgenden Proben 2. Beim Zerteilen der Apparaturen ist gelegentlich etwas Salz aus dem Anodenraum in eine der folgenden Proben gelangt, so daß die Anreicherung zur Kathode hin nicht immer kontinuierlich abfällt. Der Masseneffekt

$$\mu = (\Delta b/b)/(\Delta m/m),$$

wo b = Beweglichkeit, m = Masse, wurde nach der für binäre Gemische gültigen Formel

$$\mu = \frac{F \cdot z}{M \cdot Q} \frac{m}{\Delta m} \sum_i \frac{1}{p_{i0}(1 - p_{i0})} G_i (p_i - p_{i0})$$

errechnet. i bedeutet die Probennummer, G das Probengewicht in Gramm, p_{i0} und p_i sind die relativen Häufigkeitsanteile des leichten Isotopes in der Probe i vor bzw. nach dem Trennversuch. M ist das Molekulargewicht des LiCl , Q die transportierte Ladungsmenge, F die Faradaysche Konstante, $z (=1)$ die Wertigkeit des Li und $\Delta m/m$ die relative Massendifferenz der Isotope. Die Anreicherungszone ging bei keinem Versuch über ein Drittel der gesamten Trennrohrlänge hinaus. Die Meßergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. In linearer Näherung ergibt sich der Masseneffekt der Li -Isotope in geschmolzenem, natürlichem LiCl zu

$$-\mu = 0,111 + 2,63 \cdot 10^{-4}(t - 610) \\ \text{für } 670^\circ\text{C} \leq t \leq 900^\circ\text{C}.$$

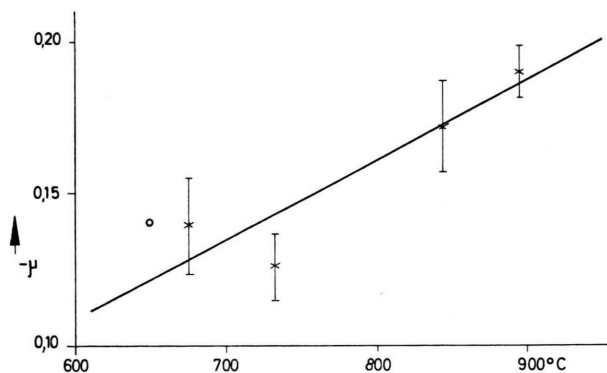


Abb. 3. Masseneffekt $\mu = (\Delta b/b)/(\Delta m/m)$ der inneren Beweglichkeit b der Lithiumisotope in geschmolzenem LiCl . Kreis: Alter Meßwert⁴.

3. Diskussion

Da die Unterschiede der Molvolumina isotoper Salze unberücksichtigt bleiben können, darf das

Verhältnis der Leitfähigkeiten isotonenreiner Salze gleich dem Verhältnis ihrer inneren Beweglichkeiten gesetzt werden. Letztere nennen wir, zum Unterschied der Beweglichkeiten in Isotopengemischen (b), Eigenbeweglichkeiten (b^0) und definieren den Eigenmasseneffekt als

$$\mu^0 = [(b_6^0 - b_7^0)/(b_6^0 + b_7^0)]/[(m_6 - m_7)/(m_6 + m_7)].$$

In dieser Schreibweise lauten die Ergebnisse unserer Leitfähigkeitsmessungen (t in $^\circ\text{C}$)

$$\text{LiCl: } -\mu^0 = 0,335 + 1,38 \cdot 10^{-4}(t - 610),$$

$$\text{LiNO}_3: -\mu^0 = 0,167 + 1,63 \cdot 10^{-4}(t - 254);$$

610°C und 254°C sind die Schmelzpunkte der Salze. Den Masseneffekt für die Li -Isotope in natürlichem LiNO_3 entnehmen wir der Thesis von OKADA⁸, obwohl dessen Resultat vielleicht bald einer Revision bedarf, denn Lunden hat um ca. 17% größere Effekte beiläufig erwähnt⁷ und eine neue Publikation darüber angekündigt. Unsere und Okada's Meßergebnisse sind

$$\text{LiCl: } -\mu = 0,111 + 2,63 \cdot 10^{-4}(t - 610),$$

$$\text{LiNO}_3: -\mu = 0,0754 - 0,41 \cdot 10^{-4}(t - 254).$$

Für die folgende Diskussion ist es praktisch, die Masseneffekte und ihr Verhältnis $n = \mu^0/\mu$, sowie deren logarithmische Temperaturabhängigkeit (T in $^\circ\text{K}$) für eine repräsentative Temperatur anzugeben, wie es in Tab. 2 gesehehen ist.

	$^\circ\text{C}$	$-\mu^0$	$-\mu$	n	$\frac{d \ln \mu^0}{d \ln T}$	$\frac{d \ln \mu}{d \ln T}$	$\frac{d \ln n}{d \ln T}$
LiCl	750	0,354	0,148	2,39	0,40	1,80	-1,40
LiNO_3	350	0,183	0,0715	2,56	0,55	-0,357	0,91

Tab. 2.

Lithium ist ein so leichtes Element, daß bei ihm die Quanten-Isotopieeffekte selbst bei höheren Temperaturen noch verhältnismäßig groß sind. Ihr Beitrag zum Masseneffekt μ in LiCl bei 613°C wurde seinerzeit¹⁵ aufgrund folgender Betrachtung abgeschätzt: Das Lithium liege in zwei Zuständen vor, nämlich als Molekül LiCl (Zustand u) und als Ion Li^+ (Zustand b). Seine Wanderungsgeschwindigkeiten in den Zuständen u und b seien isotopieunabhängig und auf das gleiche Bezugssystem bezogen wie die Überföhrungszahl t_+ . Auch sei die Wanderungsgeschwindigkeit im Zustand u gleich Null. Die Verteilung der Isotope auf die Zustände erfolge gemäß den Zustandssummen harmonischer Vibratio-

nen freier LiCl -Moleküle. Deren Vibrationsfrequenz ist aus spektroskopischen Untersuchungen bekannt ($\omega = 662 \text{ cm}^{-1}$). Die Rechnung ergibt dann für 613°C :

$$\mu = -0,0395 t_+ c_u / (c_u + c_b),$$

wobei c_u und c_b die Li -Konzentrationen in den Zuständen u und b sind. Da sich ^6Li nach dem Modell bevorzugt im Zustand b aufhält, hat es, wie im Experiment, effektiv eine größere Beweglichkeit als ^7Li . Abgesehen von der Temperaturabhängigkeit von t_+ und $c_u/(c_u + c_b)$ ist beim Modell μ proportional zu T^{-2} . Da sowohl t_+ als auch $c_u/(c_u + c_b)$ kleiner als eins sind, ist der Masseneffekt nach dem Modell klein gegen den experimentellen Wert $\mu = -0,111$. Weiter ist zu bedenken, daß der Isotopieeffekt im Modell entsprechend dem großen Unterschied der Bindungszustände (u gebunden, b ungebunden) besonders groß ist. So große Unterschiede des Bindungszustandes liegen in der wirklichen Schmelze wahrscheinlich nicht vor.

Aus dieser Betrachtung darf wohl geschlossen werden, daß man bei der Diskussion der Transporteigenschaften von geschmolzenem LiCl Quanteneffekte außer Betracht lassen kann. Wir wollen dies hier auch vorläufig für LiNO_3 tun, obwohl es bei diesem Salz wegen der niedrigeren Temperatur vielleicht weniger gerechtfertigt ist.

Die Tatsache, daß die Eigenmasseneffekte nicht $-0,5$ sind, ist klassisch nur damit zu erklären, daß die Anionenmasse in die Eigenbeweglichkeiten eingeht. In einem Ionengas¹⁶, bestehend aus Kationen und Anionen, ist die Eigenbeweglichkeit umgekehrt proportional zur Wurzel aus der reduzierten Masse der Kat- und Anionen, und der Eigenmasseneffekt ist demnach $\mu^0 = -\frac{1}{2}(1 + m_+/m_-)^{-1}$. Der Eigenmasseneffekt ist also im Ionengas $-0,42$ für LiCl und $-0,45$ für LiNO_3 . Gemessen wurde $-0,35$ für LiCl und $-0,18$ für LiNO_3 . Die Anionenmasse muß demnach in der Salzschnmelze stärker mitwirken als im Ionengas. Die experimentelle Temperaturabhän-

gigkeit $d \ln \mu^0 / d \ln T = 0,40$ für LiCl und $d \ln \mu^0 / d \ln T = 0,55$ für LiNO_3 zeigt, daß die Mitwirkung der Anionen mit steigender Temperatur abnimmt.

Die mittlere Beweglichkeit b im Isotopengemisch erhält man näherungsweise durch lineare Interpolation aus den Eigenbeweglichkeiten:

$$b = \frac{c_6}{c_6 + c_7} b_6^0 + \frac{c_7}{c_6 + c_7} b_7^0.$$

Das Verhältnis n aus Eigenmasseneffekt μ^0 und Gemisch-Masseneffekt μ ist als mittlere Anzahl der Kationen aufzufassen, die beim einzelnen Wandlungsvorgang zu einer Gruppe zusammengefaßt sind. Ist nämlich die Beweglichkeit einer solchen Gruppe gleich dem arithmetischen Mittelwert der Eigenbeweglichkeiten ihrer Partner, so hat man

$$b_6 = \frac{1}{n} b_6^0 + \frac{n-1}{n} b,$$

$$b_7 = \frac{1}{n} b_7^0 + \frac{n-1}{n} b,$$

woraus durch Subtraktion folgt

$$b_6^0 - b_7^0 = n(b_6 - b_7),$$

also $\mu^0 = n\mu$.

Aus den Temperaturabhängigkeiten

$$d \ln n / d \ln T = -1,40 \text{ für } \text{LiCl} \text{ und}$$

$$d \ln n / d \ln T = 0,91 \text{ für } \text{LiNO}_3$$

folgt, daß die Kationengruppen mit steigender Temperatur für LiCl kleiner und für LiNO_3 größer werden.

Es wird interessant sein, diese Temperaturabhängigkeiten mit denen von $DF^2/(RTA)$ zu vergleichen (D = Selbstdiffusionskoeffizient der Kationen, A = Äquivalentleitfähigkeit, F = Faradaysche Konstante). Messungen von D in LiCl sind zur Zeit in Mainz im Gange. D in LiNO_3 ist bekannt¹⁷, aber es ist wohl ratsam, die angekündigten neuen Ergebnisse über μ in LiNO_3 abzuwarten, ehe die Diskussion beim LiNO_3 weitergeführt wird.

¹⁶ S. JORDAN u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **21a**, 1584 [1966]. In dieser Arbeit ist auf S. 1587 der μ_+ -Wert für RbBr wie folgt zu korrigieren:

$-\mu_+ = 0,072(1 + 0,0003(T - 740))$.

Außerdem sind in Tab. 2 in der Spalte für $\partial \ln \mu_+ / \partial \ln T$ statt der Werte 1,22; 1,13; 0,50 und $-0,98$ die Werte

1,40; 1,22; 0,32 und $-0,79$ zu setzen und in der Spalte für $\partial \ln \mu_- / \partial \ln T$ statt der Werte 0,00; 1,39; 0,16 und $-1,31$ die Werte $-0,11$; 1,37; 0,11 und $-1,31$.

¹⁷ A. S. DWORKIN, R. B. ESCUE u. E. R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. **64**, 872 [1960].