

Experimentelle und berechnete Überföhrungszahlen geschmolzener Salze

A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. **25 a**, 1763—1764 [1970]; eingeg. am 3. September 1970)

Observed and Calculated Transport Numbers of Molten Salts

The model underlying the relation

$$t_{+} = \frac{z_{+}}{z_{+} + z_{-}} + \frac{z_{+} z_{-}}{z_{+} + z_{-}} \frac{F^2}{\Lambda R T} (D_{+} - D_{-})$$

is discussed (z_{\pm} valencies, Λ equivalent conductance, D_{\pm} self-diffusion coefficients, F Faraday constant). Transport numbers calculated with this relation are compared with experimental external transport numbers of molten salts.

Aus der Äquivalentleitfähigkeit Λ und den Selbstdiffusionskoeffizienten D_{\pm} eines elektrisch neutralen binären Systems, dessen Partner \pm die Wertigkeiten z_{\pm} besitzen, lassen sich mittels der Gleichungen

$$\frac{\Lambda}{F^2} = \frac{z_{+} + z_{-}}{r_{+} -}, \quad \frac{D_{\pm}}{R T} = \frac{z_{+} + z_{-}}{z_{\pm} r_{+} - + z_{\mp} r_{\pm \pm}}, \quad (1), (2), (3)$$

$$\frac{\Lambda}{F^2} = z_{+} U_{+} + z_{-} U_{-}, \quad \frac{D_{\pm}}{R T} = U_{\pm} + U_0 \quad (4), (5), (6)$$

(F Faradaysche Konstante, R Gaskonstante, T absolute Temperatur) drei Reibungskoeffizienten r_{+-} , $r_{\pm\pm}$ ^{1,2} und drei summarische Beweglichkeitskoeffizienten U_{\pm} , U_0 ausrechnen. Die Reibungskoeffizienten haben für den Fall, daß sich die Partner bis auf Zweierstöße unabhängig voneinander bewegen, eine einfache physikalische Bedeutung³. In der vorliegenden Notiz soll zunächst untersucht werden, bei welchem Modell den summarischen Beweglichkeitskoeffizienten eine einfache Bedeutung zukommt.

Wir gehen davon aus, daß die Partner in einer Anzahl von Zuständen i vorliegen können, in denen sie die mittleren gerichteten Geschwindigkeiten v_i besitzen. Wir führen Molenbrüche γ ein, die den Beziehungen

$$\gamma_{+} + \gamma_{-} = 1, \quad \gamma_{\pm} = \sum_i \gamma_{i\pm}, \quad (7), (8)$$

$$\gamma_i = \gamma_{i+} + \gamma_{i-}, \quad \gamma_{+} z_{+} = \gamma_{-} z_{-} \quad (10), (11)$$

genügen und erhalten als mittlere Geschwindigkeiten v_{\pm} der Partner relativ zu einem mit der beliebigen Geschwindigkeit v_A bewegten Bezugssystem A

$$v_{\pm} - v_A = \sum_i (\gamma_{i\pm} / \gamma_{\pm}) (v_i - v_A). \quad (12), (13)$$

Beim reinen Leitungsvorgang im elektrischen Feld E ist dann

$$E \Lambda = F \sum_i [(\gamma_{i+} / \gamma_{+}) - (\gamma_{i-} / \gamma_{-})] (v_i - v_A), \quad (14)$$

und beim reinen Selbstdiffusionsvorgang markierter (mit Strich bezeichneter) Partner

$$(-\text{grad} \ln \gamma_{\pm}') D_{\pm} = \sum_i (\gamma_{i\pm} / \gamma_{\pm}) (v_{i\pm}' - v_S); \quad (15), (16)$$

S ist hier das Bezugssystem, in dem beim Selbstdiffusionsvorgang der Schwerpunkt und auch, abgesehen von der Markierung, jede Komponente des Systems ruht.

Während diese Gleichungen im Rahmen linearer Ansätze allgemeingültig sind, schreiben wir nun drei nur bedingt gültige Gleichungen an. Es sei nämlich beim reinen Leitungsvorgang

$$v_i - v_S = E F [(\gamma_{i+} / \gamma_i) z_{+} - (\gamma_{i-} / \gamma_i) z_{-}] B_i \quad (17)$$

und beim reinen Selbstdiffusionsvorgang

$$v_{i\pm}' - v_S = (-R T \text{ grad} \ln \gamma_{\pm}') B_i. \quad (18), (19)$$

Die Einführung der Beweglichkeitskoeffizienten B_i bedeutet physikalisch, daß die Partner überwiegend in einem Zustand s vorliegen, welcher im Bezugssystem S ruht, denn nur dann kann es gerechtfertigt sein, die Wechselwirkungen zwischen Zuständen $i \neq s$ zu vernachlässigen und kommt man für den Leitungs- und Diffusionsvorgang mit den gleichen Beweglichkeitskoeffizienten aus, falls, und das ist eine weitere Annahme des Modells, der atomare Austausch zwischen den Zuständen gar nicht oder in gleicher Weise zum Leitungs- und Selbstdiffusionsvorgang beiträgt.

Setzt man nun (17), (18) und (19) mit $v_A = v_S$ in (14), (15) und (16) ein, so ergibt sich durch Vergleich mit (4), (5) und (6)

$$U_0 = (1/\gamma_{+} \gamma_{-}) \sum_i (\gamma_{i+} \gamma_{i-} / \gamma_i) B_i, \quad (20)$$

$$U_{\pm} = \sum_i (\gamma_{i\pm} / \gamma_i) [(\gamma_{i\pm} / \gamma_{\pm}) - (\gamma_{i\mp} / \gamma_{\pm})] B_i. \quad (21), (22)$$

Da die Beweglichkeitskoeffizienten B_i ihrer physikalischen Bedeutung gemäß positiv sind, ist nach (20) auch der summarische Beweglichkeitskoeffizient U_0 modellmäßig positiv. Erweist sich U_0 experimentell als negativ, so ist das Modell gewiß unzutreffend. Tatsächlich ist U_0 bei den gut leitenden festen Ionenleitern AgCl ⁴, AgBr ⁵, AgI ⁶, Ag_2S ⁷ und Li_2SO_4 ⁸ negativ. Das scheint hauptsächlich am atomaren Austausch zwischen den Zuständen in diesen Systeme zu liegen⁹. Bei Wasser und geschmolzenen Salzen ist U_0 positiv.

Die Überföhrungszahlen $(t_{\pm})_A$ relativ zu einem beliebigen Bezugssystem A sind definiert durch

$$(t_{+}/t_{-})_A = -(v_{+} - v_A)/(v_{-} - v_A), \quad (23)$$

$$(t_{+} + t_{-})_A = 1, \quad (24)$$

wo v_{\pm} die Geschwindigkeiten der Partner beim reinen Leitungsvorgang sind. In unserem Modell ergibt sich das Überföhrungsverhältnis relativ zur häufigen Komponente s zu

$$(t_{+}/t_{-})_s = z_{+} U_{+} / z_{-} U_{-} \quad (25)$$

¹ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **8 a**, 397 [1953]; **17 a**, 805 [1962].

² R. W. LAITY, J. Chem. Phys. **30**, 682 [1959].

³ S. JORDAN u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **21 a**, 1584 [1966].

⁴ W. D. COMPTON, Phys. Rev. **101**, 1209 [1956].

⁵ R. J. FRIAUF, Phys. Rev. **105**, 843 [1957].

⁶ A. KVIST u. R. TÄRNEBERG, Z. Naturforsch. **25 a**, 257 [1970].

⁷ H. OKAZAKI, J. Phys. Soc. Japan **23**, 355 [1967].

⁸ A. KVIST u. U. TROLLE, Z. Naturforsch. **22 a**, 213 [1967].

⁹ A. KLEMM, J. Chim. Physique **60**, 237 [1963].



und somit wegen (4), (5) und (6) die kationische Überföhrungszahl relativ zu häufigen Komponente s zu

$$(t_+)s = \frac{z_+}{z_+ + z_-} + \frac{z_+ z_-}{z_+ + z_-} \frac{F^2}{A R T} (D_+ - D_-). \quad (26)$$

In Tab. 1 sind nach (26) berechnete Überföhrungszahlen geschmolzener Salze mit experimentellen äußeren Überföhrungszahlen $(t_+)_{\text{außen}}$ verglichen. Wenn unser Modell zuträfe und die häufige Komponente s beim Leitungsvorgang nicht relativ zur Gefäßwand elektrophoretisch transportiert würde, sollten die $(t_+)s$ -Werte mit den gemessenen $(t_+)_{\text{außen}}$ -Werten übereinstimmen. Falls man $U_0 = 0$ setzt, ergibt sich die der Nernst-Einsteinschen Beziehung entsprechende Beziehung

$$(t_+)_{\text{N.-E.}} = z_+ D_+ / (z_+ D_+ + z_- D_-). \quad (27)$$

Auch die $(t_+)_{\text{N.-E.}}$ -Werte sind in Tab. 1 aufgenommen.

Die zur Ableitung von (26) gemachten Voraussetzungen passen schlecht zu geschmolzenen Salzen; und selbst wenn sie zuträfen, wären $(t_+)s$ und $(t_+)_{\text{außen}}$ wegen eventueller Elektrophorese der häufigen Komponente s nicht notwendig gleich. Trotzdem stimmen die $(t_+)s$ -Werte der Salze mit einwertigen Kationen recht gut mit den $(t_+)_{\text{außen}}$ -Werten überein (Korrelationskoeffizient 0,88). Bei den Ca-, Sr-, Ba-, Cd- und Pb-Salzen liegen die $(t_+)s$ -Werte zu hoch, und bei den schlecht leitenden Zn-Salzen zu tief im Vergleich zu den $(t_+)_{\text{außen}}$ -Werten.

Zum Schluß sei angemerkt, daß R. W. LAITY die nicht hergeleitete Beziehung

$$t_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \frac{F^2}{A R T} (z_+ D_+ - z_- D_-) \quad (28)$$

angegeben und danach berechnete mit experimentellen Überföhrungszahlen verglichen hat¹⁰, und daß Gl. (26)

unter spezielleren Voraussetzungen schon in¹¹ abgeleitet wurde.

Herrn Dr. C.-A. SJÖBLOM danke ich für die Zusammenstellung der Daten von Salzen mit zweiwertigen Kationen.

	Temp. °C	D_+ $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_- $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$	Λ $\Omega^{-1} \text{ cm}^2$	$(t_+)_{\text{außen}}$ beob.	$(t_+)s$ Gl. (26)	$(t_+)_{\text{N.-E.}}$ Gl. (27)
LiCl	610	13,0 ¹³	6,17 ¹³	161	0,75	0,77	0,68
NaCl	800	7,38 ¹⁴	5,83 ¹⁴	134	0,62	0,73	0,59
RbCl	785	5,55	4,89	92,9	0,58	0,54	0,53
KCl	830	7,80 ¹⁴	6,97 ¹⁴	115	0,62	0,54	0,53
CsCl	705	4,00	4,39	79,5	0,56	0,47	0,48
TlCl	630	5,81 ¹⁵	6,22 ¹⁵	82,0	0,47	0,47	0,48
LiNO ₃	350	2,93	1,15	53,0	0,84	0,80	0,72
NaNO ₃	350	2,33	1,48	52,7	0,72	0,66	0,61
KNO ₃	350	1,52	1,35	35,9	0,57	0,53	0,53
CsNO ₃	450	2,28	2,25	42,4	0,48	0,51	0,50
AgNO ₃	350	2,40	1,40	55,7	0,72	0,66	0,63
CaCl ₂	800	2,15 ¹⁴	2,97 ¹⁴	56,4	0,42	0,57	0,59
SrCl ₂	900	2,10 ¹⁴	4,01 ¹⁴	61,2	0,26	0,47	0,51
BaCl ₂	1000	1,85 ¹⁴	4,70 ¹⁴	71,9	0,23	0,44	0,44
ZnCl ₂	500	0,27 ¹⁶	0,33 ¹⁶	2,76	0,66	0,44	0,62
ZnBr ₂	500	0,134 ¹⁷	0,172 ¹⁸	2,76	0,75 ²⁰	0,54	0,61
CdCl ₂	590	2,6	2,4	52,3	0,66	0,70	0,68
PbCl ₂	600	1,67 ¹⁵	2,95 ¹⁵	55,9	0,24	0,47	0,53
PbBr ₂	500	1,07 ¹⁹	1,57 ¹⁹	33,8	0,36	0,53	0,58

Tab. 1. Experimentelle äußere, sowie nach Gl. (26) und (27) berechnete Überföhrungszahlen geschmolzener Salze. Daten ohne Literaturhinweise sind¹² entnommen.

¹⁰ R. W. LAITY, Disc. Faraday Soc. **32**, 172 [1961].

¹¹ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **15a**, 173 [1960].

¹² G. J. JANZ, Molten Salts Handbook, Academic Press, New York 1967.

¹³ E. LENKE u. A. KLEMM, Z. Naturforsch., in Vorbereitung.

¹⁴ J. O'M. BOCKRIS, S. R. RICHARDS u. L. NANIS, J. Phys. Chem. **69**, 1627 [1965].

¹⁵ C. A. ANGELL u. J. W. TOMLINSON, Trans. Faraday Soc. **61**, 2312 [1965].

¹⁶ C.-A. SJÖBLOM u. A. BEHN, Z. Naturforsch. **23a**, 495 [1968].

¹⁷ C.-A. SJÖBLOM u. A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **18a**, 942 [1963].

¹⁸ C.-A. SJÖBLOM, Z. Naturforsch. **18a**, 1247 [1963].

¹⁹ C.-A. SJÖBLOM u. J. ANDERSSON, Z. Naturforsch. **23a**, 239 [1968].

²⁰ C.-A. SJÖBLOM u. J. ANDERSSON, Z. Naturforsch. **23a**, 235 [1968].