

Selbstdiffusion in geschmolzenem LiCl

R. Lenke, W. Uebelhack und A. Klemm

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

(Z. Naturforsch. **28 a**, 881–884 [1973]; eingegangen am 15. März 1973)

Ludwig Waldmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Self-Diffusion in Molten LiCl

Self-diffusion measurements on molten LiCl in the temperature range $610^{\circ}\text{C} \leq \vartheta \leq 760^{\circ}\text{C}$, obtained with a capillary-reservoir technique, result in the expressions

$$D_+ = [10.6 + 0.0307(\vartheta - 610) \pm 0.8] \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_- = [5.8 + 0.0117(\vartheta - 610) \pm 0.3] \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}.$$

These results fit well into the pattern of the other alkali halides. As with these, it is observed that $(D_+/RT) + (D_-/RT) - (1/F^2) > 0$, the difference increasing with rising temperature.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten der geschmolzenen Alkalichloride außer LiCl sind bekannt. Gerade LiCl ist aber das einzige Halogenid, bei dem die kationischen Isotopenbeweglichkeiten nicht nur im natürlichen Salz, sondern auch in den kationisch isotopenreinen Salzen untersucht worden sind¹. Da es für das Verständnis der Transportvorgänge wichtig ist, von ein und demselben Salz möglichst viele verwandte Transporteigenschaften zu kennen, haben wir die Selbstdiffusionskoeffizienten von LiCl gemessen².

Diffusionsapparat

Einseitig geschlossene Platinkapillaren von 45 mm Länge, 2,8 mm Außen- und 0,8 mm Innendurchmesser wurden mit leichtem LiCl (95,6% ⁶Li) bzw. ³⁶Cl-haltigem LiCl gefüllt und dann mit der Öffnung nach unten für 7 ÷ 8 Stunden (⁶Li) bzw. 13 ÷ 17 Stunden (³⁶Cl) in ein Bad aus natürlichem LiCl gehängt, wobei ⁶Li bzw. ³⁶Cl aus der Kapillare in das Bad diffundierte. Aus der Änderung des Kapillareninhaltes ergaben sich die Diffusionskoeffizienten von Li und Cl.

Die Apparatur ist in Abb. 1 gezeigt. Das 52 cm lange Badgefäß aus Quarz (ϕ 3 cm) ist auf ca. 8 cm mit LiCl gefüllt. Von unten ragt ein Finger zur Aufnahme eines Thermoelementes hinein. In 22 cm Höhe befinden sich Einbuchtungen, auf denen ein Einsatzstück aus Quarz hängt. Dieses besteht aus einem Ring, welcher zwei unten geschlossene 4 cm lange Röhrchen (ϕ 6 mm) trägt, in denen sich ein Vorrat von leichtem LiCl bzw. ³⁶Cl-haltigem LiCl befindet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. Klemm, D-6500 Mainz, Saarstraße 23.

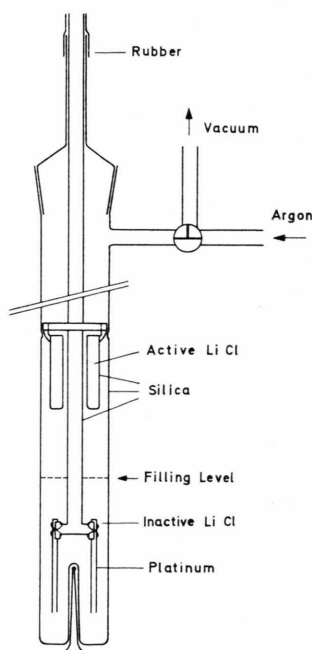


Abb. 1. Diffusionszelle.

Zwei Platinkapillaren sind mit Platindraht am Querbalken des 70 cm langen Kapillarenhalters aus Quarz (ϕ 6 mm) befestigt. Er kann bei evakuierter Apparatur gedreht und vertikal bewegt werden.

Bei den ersten Versuchen war der Kapillarenhalter während der Diffusion in Rotation versetzt worden. Ein Einfluß der Rotation auf die Meßergebnisse war jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht erkennbar, weshalb später auf die Rotation verzichtet werden konnte.

Ein durchsichtiger Glasofen mit Kanthal-Wicklung umgibt die Apparatur. Er ist an einen Tempe-



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 digitalized 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.

raturregler angeschlossen. Ein Temperaturschreiber mit einem Ni-Cr/Ni-Temperaturtaster im Finger des Schmelzbades zeigte Schwankungen von maximal $\pm 3^\circ\text{C}$. Da der Ausdehnungskoeffizient von LiCl $3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ beträgt, bewirken diese Schwankungen Längenänderungen des Kapillareninhaltes von maximal $\pm 0,04 \text{ mm}$, was die Diffusion nicht merklich stören konnte.

Die Salze wurden unter Argon als Schutzgas in die Apparatur eingebracht und im Vakuum langsam bis zum Schmelzen erhitzt. Danach wurden die Kapillaren mit dem offenen Ende in die leichten bzw. ^{36}Cl -haltigen Schmelzen getaucht und anschließend mit Hilfe von Argon, das in die Apparatur eingelassen wurde, gefüllt. Vor dem Eintauchen der gefüllten Kapillaren in das Bad wurde die Temperatur um einige Grade auf die Versuchstemperatur erhöht, damit sich die Schmelze etwas vorwölbte. Nach dem Herausheben der Kapillaren aus dem Bad wurde ein manchmal an der Kapillarenöffnung hängender Tropfen beseitigt. Nach dem Erkalten wurden die Kapillaren äußerlich gereinigt und ihr Inhalt in Wasser gelöst.

Chemikalien

Die Darstellung von leichtem LiCl geschah durch Neutralisation von Salzsäure mit leichtem Li_2CO_3 (95,6% ^6Li) vom Oak Ridge National Laboratory, die von ^{36}Cl -haltigem LiCl durch Neutralisation von Salzsäure, die H^{36}Cl vom Radiochemical Centre (Amersham) enthielt, mit Li_2CO_3 . Diese Salze wurden eingedampft und, ebenso wie natürliches LiCl (7,4% ^6Li), vor ihrer Verwendung 24 h lang bei 200° im Vakuum getrocknet.

Analysen

Für die massenspektrometrische Isotopenanalyse des Lithiums kam die von Cameron³ empfohlene Methode, LiJ-Dampf durch Elektronenstoß zu ionisieren, zur Anwendung. Zur Überführung von LiCl (ca. 30 mg pro Probe) in LiJ wurde das Chlor durch Zusatz von Ag_2SO_4 -Lösung zur LiCl-Lösung als AgCl gefällt und abfiltriert, und dann das Sulfat durch Zusatz von BaJ_2 -Lösung zum Filtrat als BaSO_4 gefällt und abfiltriert. Zur Rekristallisation der Niederschläge wurde 5 min erhitzt. Etwas BaJ_2 -Überschuß störte nicht. Im Massenspektrometer (Varian Mat 711) wurde LiJ trägerfrei in einem Tantaltiegel verdampft und durch Elektronenstoß ionisiert. Aus den Höhen der drei Li_2J^+ -Peaks (139, 140, 141) ergab sich das Häufigkeitsverhältnis der Li-Isotope. Kontrollmessungen an den zwei LiJ^+ -Peaks (133, 134) bestätigten das Ergebnis innerhalb 1%.

Die β -Aktivität ($E_{\text{max}} = 0,714 \text{ MeV}$; Halbwertszeit $3,1 \cdot 10^5 \text{ a}$) der ^{36}Cl -haltigen Proben wurde mit einem 15 ml fassenden Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Zähldauer betrug 10 min und ergab ca. 10^4 Impulse. Die Untergrundrate betrug 30 Impulse pro Minute. Wegen der kleinen Zählraten war keine Totzeitkorrektur nötig.

Außer dem Inhalt einer Kapillare wurde jeweils je eine Probe der zugehörigen beiden Ausgangssalze hinsichtlich des Li-Isotopenverhältnisses bzw. der Aktivität analysiert.

Auswertung

Das eindimensionale Diffusionsproblem mit der Randbedingung $c = c_0$ für $x = 0$ und der Anfangsbedingung $c = c_1$ für $0 \leq x \leq \infty$ hat bei konstantem Diffusionskoeffizienten D die Lösung

$$(c - c_1)/(c_0 - c_1) = 1 - \text{erf}(x/2\sqrt{Dt}). \quad (1)$$

Die aus einem Rohr vom Querschnitt F und der Länge l herausdiffundierte Menge ist

$$M = F D \int_0^t (\partial c / \partial x)_{x=0} dt' \quad (2)$$

und auch

$$M = F l (c_1 - \bar{c}), \quad (3)$$

wo \bar{c} die mittlere Konzentration im Rohr ist. Im Fall unendlicher Rohrlänge ergibt sich aus (1) und (2)

$$M = F (2/\sqrt{\pi}) \sqrt{Dt} (c_1 - c_0). \quad (4)$$

Verwendet man Gl. (4) auch bei endlicher Rohrlänge und setzt Gl. (4) in Gl. (3) ein, so erhält man mit

$$\gamma = (\bar{c} - c_0)/(c_1 - c_0) \quad (5)$$

als Näherung für kurze Diffusionszeiten

$$D = (\pi/4) (l^2/t) (1 - \gamma)^2. \quad (6)$$

Der Vergleich mit der exakten Lösung für endliche Rohrlänge zeigt, daß die Verwendung von Gl. (4) und damit Gl. (6) im Bereich $0,5 < \gamma < 1$ einen Fehler in D von höchstens 1% verursacht⁴. Die Diffusionszeiten wurden so gewählt, daß $0,5 < \gamma < 0,56$ für Li und $0,5 < \gamma < 0,52$ für Cl. Somit konnte D unbedenklich nach Gl. (4) oder (6) bestimmt werden.

Zur Bestimmung von D_+ wurde c_1/c_0 und \bar{c}/c_0 gemessen und Gl. (6) verwendet. Mit dem Massenspektrometer mißt man Isotopenhäufigkeitsverhältnisse v innerhalb von Proben und hat dann z. B. $c_1/c_0 = v_1(1 + v_0)/v_0(1 + v_1)$, wobei c die Konzen-

tration desjenigen Li-Isotopes ist, auf das sich der Zähler von v bezieht.

D_- ergab sich aus Gl. (4) durch Messung von $M/(c_1 - c_0)$. Es wurden nacheinander die Aktivitäten des gesamten Kapillareninhaltes und gewogener Mengen der Ausgangssalze 1 und 0 im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Dichte von geschmolzenem LiCl wurde bei der Umrechnung auf Konzentrationen berücksichtigt.

Ergebnisse

Die Meßpunkte und die Ausgleichsgeraden

$$D_+ = [10,6 + 0,0307(\vartheta - 610) \cdot 10^{-5}] \text{ cm}^2/\text{s},$$

$$D_- = [5,8 + 0,0171(\vartheta - 610) \cdot 10^{-5}] \text{ cm}^2/\text{s}$$

sind in Abb. 2 eingezeichnet. Der mittlere quadratische Fehler beträgt $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für D_+ und $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ für D_- . Die sieben Punktpaare in Abb. 2 entsprechen jeweils den beiden Kapillaren eines Diffusionsversuches. Bei drei Diffusionsversuchen fiel eine der beiden Kapillaren aus.

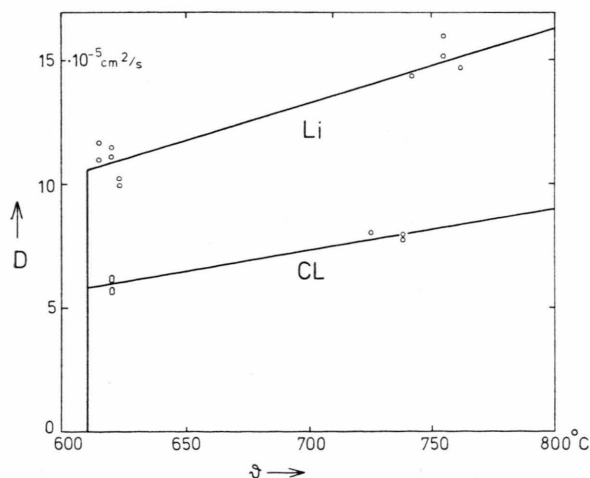


Abb. 2. Ergebnisse von 17 D -Messungen in geschmolzenem LiCl und angepaßte Geraden.

Diskussion

Tabelle 1 bringt die neuesten experimentellen Parameter von Arrhenius-Funktionen für die Selbstdiffusionskoeffizienten D_+ und D_- und die Äquivalentleitfähigkeit Λ der geschmolzenen Alkalihalogenide. Diese Daten liegen der Abb. 3 zugrunde, in der Λ/F^2 , D_+/RT und D_-/RT als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Abbildung 3 zeigt eine

recht befriedigende Konsistenz der experimentellen Ergebnisse. Merkwürdig ist lediglich die geringe Temperaturabhängigkeit von D_- in LiCl und der Befund, daß D_- in KCl größer ist als in NaCl, und daß Λ und D_- in CsCl größer sind als in RbCl.

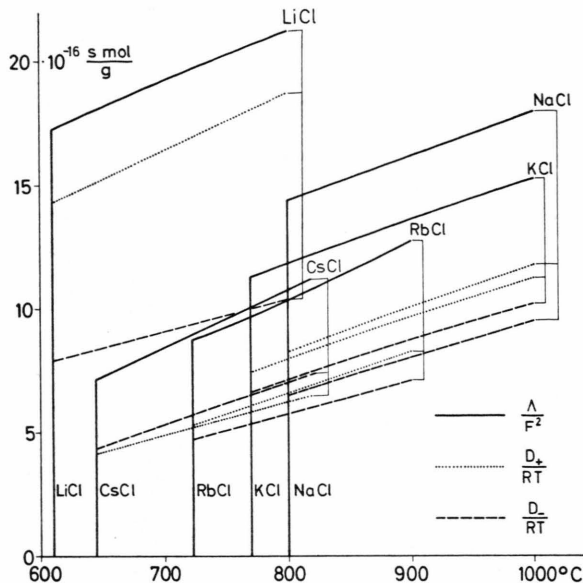


Abb. 3. Meßergebnisse an Alkalichloriden nach Tabelle 1. Durchgezogene Linien: Λ/F^2 , punktierte Linien: D_+/RT , gestrichelte Linien: D_-/RT .

N. B.

$$D/RT [\text{s mol g}^{-1}] = 1,2024 \cdot 10^{-8} D/T [\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}],$$

$$\Lambda/F^2 [\text{s äqu g}^{-1}] = 1,0749 \cdot 10^{-17} \Lambda [\text{cm}^2 \Omega^{-1} \text{äqu}^{-1}].$$

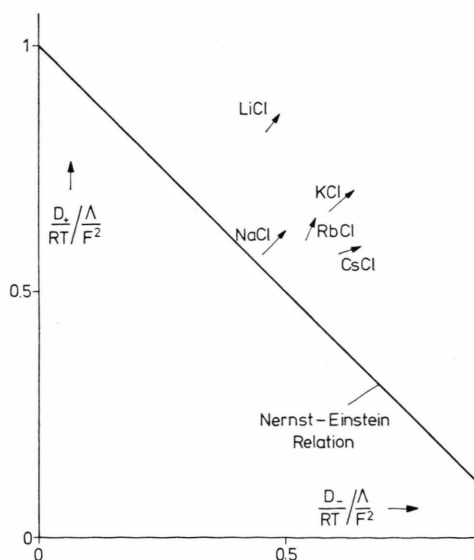


Abb. 4. Meßergebnisse an Alkalichloriden nach Tabelle 1. Die Enden der Pfeile entsprechen der Schmelztemperatur, die Spitzen der Temperatur 100 K über dem Schmelzpunkt.

Tab. 1. Ergebnisse der Selbstdiffusions- und Leitfähigkeits-Messungen an Alkalichloriden, dargestellt in der Form $X = A \exp\{-E/RT\}$, wo $X = D_+$, D_- oder A .

	D_+		D_-		Meßbereich °C	A^d	
	$10^5 A$ cm ² s	E cal mol	$10^5 A$ cm ² s	E cal mol		A cm ² Ω mol	E cal mol
LiCl	123 ^a	4301 ^a	71 ^a	4404 ^a	610–760	508,2	2015
NaCl	210 ^b	7140 ^b	190 ^b	7430 ^b	820–1035	544,6	2990
KCl	180 ^b	6880 ^b	180 ^b	7130 ^b	794–987	548,0	3415
RbCl	251 ^c	8010 ^c	167 ^c	7420 ^c	740–880	754,1	4401
CsCl	173 ^c	7320 ^c	246 ^c	7820 ^c	668–794	1102	5110

^a Diese Arbeit.

^b J. O'M. Bockris, S. R. Richards u. L. Nanis, J. Phys. Chem. **69**, 1627 [1965].

^c J. O'M. Bockris u. G. W. Hooper, Disc. Faraday Soc. **32**, 218 [1961].

^d G. J. Janz, Molten Salts Handbook, Academic Press, New York 1967.

¹ S. Jordan, R. Lenke u. A. Klemm, Z. Naturforsch. **23a**, 1563 [1968].

² Vorläufige Resultate sind in der Arbeit A. Klemm, Z. Naturforsch. **25a**, 1763 [1970] mitgeteilt.

³ A. E. Cameron, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2731 [1955].

⁴ A. T. McKay, Proc. Phys. Soc. London **42**, 547 [1930].

In Abb. 4 sind die Diffusionskoeffizienten mit der Äquivalentleitfähigkeit in Beziehung gesetzt. Das hintere Ende der Pfeile entspricht dem Schmelzpunkt des jeweiligen Salzes und die Spitze einer Temperatur 100° über dem Schmelzpunkt. Für Punkte auf der eingezeichneten Geraden wäre die Nernst-Einsteinsche Beziehung erfüllt. Man sieht, daß A bei allen Salzen kleiner ist als der N.-E.-Beziehung entsprechen würde, und daß diese Abweichung mit der Temperatur zunimmt. Das Herausfallen der Position des Pfeiles für NaCl in Abb. 4 könnte darauf hinweisen, daß der verwendete Literaturwert von A für NaCl zu groß ist.

Die massenspektrometrischen Messungen wurden in der Abteilung von Professor H.-J. Eichhoff am Institut für Anorganische Chemie der Universität Mainz ausgeführt, die Aktivitätsmessungen in der Abteilung von Professor H. Wänke an unserem Institut. Beiden Abteilungen sei für ihre Hilfsbereitschaft gedankt.

Anm. b. d. Korrr.: J. J. A. Ketelaar u. P. P. E. Maenaut (Electrochimica Acta **17**, 2195 [1972]) haben A von NaCl neu gemessen.