

# Zur Deutung von Hittorfschen Überführungsversuchen bei Elektrolytschmelzen mit drei ionischen Bestandteilen

R. Haase

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II  
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1897–1905 [1973]; eingegangen am 1. Juli 1973)

*Interpretation of Hittorf Transference Experiments in Ionic Melts with Three Ion Constituents*

For an ionic melt, consisting of three ion constituents, the relation between internal and effective transport numbers is established. The interpretation of Hittorf transference experiments in terms of the two kinds of transport numbers is given. It is shown that the usual experimental procedures lead to the internal transport numbers which only depend on the properties of the melt. The effective transport numbers, depending on the boundary conditions of the experiments, can be calculated from the internal transport numbers and from density data. Thus there is only one independent transport number. The ionic melt  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  at  $260^\circ\text{C}$  is taken as an example. Here the internal transport numbers of  $\text{Li}^+$  and  $\text{Ag}^+$  are positive in the whole range of compositions, as usual in simple systems. But the effective transport number of either  $\text{Li}^+$  or  $\text{Ag}^+$  — depending on the concentration considered — becomes negative if the Hittorf experiments are performed with nitrate electrodes.

## Einleitung

Enthält eine Elektrolytschmelze mindestens drei ionische Bestandteile, so lassen sich Hittorfsche Überführungsversuche, die mit Konzentrationsänderungen in den Elektrodenräumen verknüpft sind, durchführen. In der Literatur sind derartige Experimente teils mit Hilfe „effektiver Überführungsahlen“, teils mit Hilfe „innerer Überführungsahlen“ beschrieben worden. Die letzten Größen hängen mit den Transporteigenschaften der Schmelze selbst, die ersten Größen auch mit der Art der benutzten Elektroden zusammen. Will man nur die Schmelze charakterisieren und beispielsweise „innere Beweglichkeiten“ ermitteln, so sind ausschließlich die inneren Überführungsahlen von Interesse. Die bemerkenswerte Tatsache jedoch, daß in bestimmten Fällen bei der Elektrolyse Kationen zur Anode oder Anionen zur Kathode wandern, obwohl die inneren Überführungsahlen positiv sind, läßt sich quantitativ nur durch die effektiven Überführungsahlen beschreiben.

In der vorliegenden Arbeit sollen für Schmelzen mit drei ionischen Bestandteilen die Zusammenhänge zwischen effektiven und inneren Überführungsahlen sowie die Interpretation von Hittorfschen Überführungsversuchen behandelt werden. Am Beispiel der Salzsäure  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  (bei  $260^\circ\text{C}$ ) soll gezeigt werden, wie die inneren und

effektiven Überführungsahlen als Konzentrationsfunktionen aussehen.

Wenn sich auch einige der hier abgeleiteten Formeln in der Literatur schon finden, so fehlte doch bisher eine generelle und systematische Darstellung. Neu ist insbesondere die am Schluß dieser Arbeit angegebene Berechnung der effektiven Überführungsahlen aus Meßwerten der inneren Überführungsahlen.

## Allgemeines

Als „Elektrolytschmelze mit drei ionischen Bestandteilen“ bezeichnen wir eine flüssige Mischung, die sich aus zwei Elektrolyten mit je zwei ionischen Bestandteilen zusammensetzt, wobei ein Bestandteil den beiden Elektrolyten gemeinsam ist. Beispiele sind die Salzsäuren  $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$  und  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  oder die flüssige Mischung  $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ , die auch bei Zimmertemperatur existenzfähig ist.

Als Konzentrationsvariable verwenden wir die Molarität (volumenbezogene Stoffmenge) einer Komponente oder eines ionischen Bestandteils. Der zuerst genannte Elektrolyt sei die Komponente 1 (Molarität  $c_1$ ), der andere Elektrolyt die Komponente 2 (Molarität  $c_2$ ). Die Komponente 1 enthalte die ionischen Bestandteile  $\alpha$  (Molarität  $c_\alpha$ , Ladungszahl  $z_\alpha$ , Zerfallszahl  $\nu_\alpha$ ) und  $\gamma$  ( $c_\gamma$ ,  $z_\gamma$ ,  $\nu_\gamma$ ), die Komponente 2 die ionischen Bestandteile  $\beta$  ( $c_\beta$ ,  $z_\beta$ ,  $\nu_\beta$ ) und  $\gamma$  ( $c_\gamma$ ,  $z_\gamma$ ,  $\nu_\gamma$ ). Der Bestandteil  $\gamma$

Sonderdruckanforderungen an: Prof. Dr. R. Haase,  
D-5100 Aachen, Melatener Straße 107.



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.

ist mithin den beiden Komponenten gemeinsam. Für  $z_\gamma > 0$  haben wir:  $z_\alpha < 0$ ,  $z_\beta < 0$ , für  $z_\gamma < 0$ :  $z_\alpha > 0$ ,  $z_\beta > 0$ . So gilt etwa für das System NaCl + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:  $z_\alpha = -1$ ,  $v_\alpha = 1$ ,  $z_\beta = -2$ ,  $v_\beta = 1$ ,  $z_\gamma = 1$ ,  $v_\gamma = 1$ ,  $v_\gamma' = 2$ .

Es sind folgende Bedingungen erfüllt:

$$z_\alpha v_\alpha + z_\gamma v_\gamma = 0, \quad z_\beta v_\beta + z_\gamma v_\gamma' = 0, \quad (1)$$

$$c_\alpha = v_\alpha c_1, \quad c_\beta = v_\beta c_2, \quad c_\gamma = v_\gamma c_1 + v_\gamma' c_2, \quad (2)$$

$$z_\alpha c_\alpha + z_\beta c_\beta + z_\gamma c_\gamma = 0. \quad (3)$$

Führt man die Äquivalentmengen  $N_\alpha$ ,  $N_\beta$ ,  $N_\gamma$  bzw.  $N_1$ ,  $N_2$  der ionischen Bestandteile  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  bzw. der Komponenten 1 und 2 ein, so gelten für jeden Bereich mit dem Volumen  $V$  die Beziehungen

$$\begin{aligned} |z_\alpha| c_\alpha V &= N_\alpha = N_1, & |z_\beta| c_\beta V &= N_\beta = N_2, \\ |z_\gamma| c_\gamma V &= N_\gamma = N_1 + N_2. \end{aligned} \quad (4)$$

Damit erhalten wir:

$$\begin{aligned} -\frac{z_\alpha c_\alpha}{z_\gamma c_\gamma} &= \frac{|z_\alpha| c_\alpha}{|z_\gamma| c_\gamma} = \frac{N_1}{N_1 + N_2} \equiv X_1, & (5) \\ -\frac{z_\beta c_\beta}{z_\gamma c_\gamma} &= \frac{|z_\beta| c_\beta}{|z_\gamma| c_\gamma} = \frac{N_2}{N_1 + N_2} \equiv X_2 = 1 - X_1. & (6) \end{aligned}$$

Hierin ist  $X_1$  bzw.  $X_2$  der Äquivalentmengenbruch (bei 1-1-wertigen Elektrolyten der Molenbruch) der Komponente 1 bzw. 2.

### Elektrizitätsleitung

Wir beginnen die Diskussion mit einigen allgemeinen Ausführungen, die für jeden Ladungs- und Stofftransport in einer Schmelze mit drei ionischen Bestandteilen gelten.

Es seien  $F$  die Faraday-Konstante,  $\mathbf{v}_k$  die lokale Geschwindigkeit des ionischen Bestandteiles  $k$  ( $k = \alpha, \beta, \gamma$ ) und  $\boldsymbol{\omega}$  eine beliebige Bezugsgeschwindigkeit. Dabei werden  $\mathbf{v}_k$  und  $\boldsymbol{\omega}$  relativ zu den Gefäßwänden, d.h. relativ zu den starren Begrenzungen der Apparatur, gemessen. Die partielle elektrische Stromdichte  $\mathbf{I}_k$  des Bestandteils  $k$  und die gesamte elektrische Stromdichte  $\mathbf{I}$  sind dann durch die Ausdrücke

$$\mathbf{I}_k = F z_k c_k (\mathbf{v}_k - \boldsymbol{\omega}), \quad \mathbf{I} = \mathbf{I}_\alpha + \mathbf{I}_\beta + \mathbf{I}_\gamma \quad (7)$$

gegeben. Wie aus den Gln. (3) und (7) ersichtlich, ist  $\mathbf{I}$  gegenüber einem Wechsel der Bezugsgeschwindigkeit invariant.

Wir betrachten nun zwei spezielle Bezugssysteme<sup>1-3</sup>: das *äußere Bezugssystem*, das sich auf die Bewegung relativ zu den Gefäßwänden bezieht ( $\boldsymbol{\omega} = 0$ ), und das *innere Bezugssystem*, das die Bewegung relativ zum gemeinsamen ionischen Bestandteil  $\gamma$  betrifft ( $\boldsymbol{\omega} = \mathbf{v}_\gamma$ ). Bezeichnen wir mit  $\mathbf{I}_k^*$  bzw.  ${}_\gamma \mathbf{I}_k$  den Vektor  $\mathbf{I}_k$  im äußeren bzw. inneren Bezugssystem, so finden wir aus Gl. (7):

$$\begin{aligned} \mathbf{I}_\alpha^* &= F z_\alpha c_\alpha \mathbf{v}_\alpha, & \mathbf{I}_\beta^* &= F z_\beta c_\beta \mathbf{v}_\beta, \\ \mathbf{I}_\gamma^* &= F z_\gamma c_\gamma \mathbf{v}_\gamma, \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} {}_\gamma \mathbf{I}_\alpha &= F z_\alpha c_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\gamma), \\ {}_\gamma \mathbf{I}_\beta &= F z_\beta c_\beta (\mathbf{v}_\beta - \mathbf{v}_\gamma). \end{aligned} \quad (9)$$

Aus Gl. (8) und (9) ergibt sich mit Gl. (5) und (6):

$${}_\gamma \mathbf{I}_\alpha = \mathbf{I}_\alpha^* + X_1 \mathbf{I}_\gamma^*, \quad {}_\gamma \mathbf{I}_\beta = \mathbf{I}_\beta^* + X_2 \mathbf{I}_\gamma^*. \quad (10)$$

Die Beziehungen (10) werden wir unten benutzen.

Die im folgenden betrachteten Vorgänge betreffen die Elektrizitätsleitung oder genauer den Transport von Ionen in einem äußeren elektrischen Feld. Dabei sollen Konzentrations-, Druck- und Temperaturgradienten nicht vorhanden oder jedenfalls so klein sein, daß sie nicht durch Diffusion, Druckdiffusion und Thermodiffusion zu den Relativgeschwindigkeiten  $\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\gamma$  und  $\mathbf{v}_\beta - \mathbf{v}_\gamma$  beitragen. Ein kleiner Druckgradient ist unter Umständen vorhanden und zur Gewährleistung der Raumerfüllung erforderlich [vgl. das System (15)]. Er verleiht allen ionischen Bestandteilen die gleiche, zusätzliche Geschwindigkeit in Richtung zur Kathode oder Anode und ist umso kleiner, je kleiner der Strömungswiderstand der Meßzelle ist. Bei Anwesenheit eines Diaphragmas ist er meßbar<sup>2</sup>.

### Überföhrungszahlen

Entsprechend den beiden genannten Bezugssystemen, definieren wir für die Elektrizitätsleitung zwei Arten von Überföhrungszahlen: die *effektiven Überföhrungszahlen*  $t_\alpha^*$ ,  $t_\beta^*$  und  $t_\gamma^*$  der ionischen Bestandteile  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$ :

$$t_\alpha^* \equiv \mathbf{I}_\alpha^* / \mathbf{I}, \quad t_\beta^* \equiv \mathbf{I}_\beta^* / \mathbf{I}, \quad t_\gamma^* \equiv \mathbf{I}_\gamma^* / \mathbf{I} \quad (11)$$

sowie die *inneren Überföhrungszahlen*  $t_\alpha$  und  $t_\beta$  der ionischen Bestandteile  $\alpha$  und  $\beta$ :

$$t_\alpha \equiv {}_\gamma \mathbf{I}_\alpha / \mathbf{I}, \quad t_\beta \equiv {}_\gamma \mathbf{I}_\beta / \mathbf{I}. \quad (12)$$

Die effektiven Überföhrungszahlen<sup>4</sup> sind identisch mit den „transport fractions“ von Aziz und Wetmore<sup>5</sup>.

Aus Gl. (7), (11) und (12) folgt:

$$t_{\alpha}^* + t_{\beta}^* + t_{\gamma}^* = 1, \quad t_{\alpha} + t_{\beta} = 1. \quad (13)$$

Aus Gl. (10), (11) und (12) leiten wir ab:

$$t_{\alpha} = t_{\alpha}^* + X_1 t_{\gamma}^*, \quad t_{\beta} = t_{\beta}^* + X_2 t_{\gamma}^*. \quad (14)$$

Dies sind die allgemeinen Zusammenhänge zwischen den effektiven und inneren Überführungszahlen<sup>6</sup>. Wie wir später sehen werden, gibt es letzten Endes nur eine einzige unabhängige Überführungszahl.

Die inneren Überführungszahlen beziehen sich auf Relativbewegungen innerhalb der Schmelze. Sie hängen daher, wie die elektrische Leitfähigkeit und die inneren Ionenbeweglichkeiten, allein von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der betrachteten Schmelze ab. Im einfachsten Falle entsprechen die freien Ionen den ionischen Bestandteilen der Schmelze. Dann sind die inneren Überführungszahlen, genau wie die Hittorfschen Überführungszahlen bei Elektrolytlösungen, positiv; denn ein Kation bzw. ein Anion bewegt sich relativ zu den Gegenionen (Anionen bzw. Kationen) in einem äußeren elektrischen Feld immer in Feldrichtung bzw. entgegen der Feldrichtung, und dies führt nach Gl. (9) und (12) zu positiven Werten von  $t_{\alpha}$  und  $t_{\beta}$ . In der Tat zeigen die experimentellen Daten, daß bei einfachen Typen von Salzschnmelzen, etwa Alkalihalogenidschmelzen oder Nitratschmelzen, die inneren Überführungszahlen stets positiv sind. Findet man bei Schmelzen negative Werte der inneren Überführungszahlen, so kann man dies, wie im Falle negativer Werte der Hittorfschen Überführungszahlen bei Elektrolytlösungen, durch „Komplexbildung“ deuten.

Die effektiven Überführungszahlen beziehen sich auf Wanderungen relativ zu den Gefäßwänden und hängen daher auch von den Bedingungen in den Elektrodenräumen, insbesondere von der Art der Elektroden ab. Sie werden in bestimmten Fällen negativ, auch wenn der Normalfall  $t_{\alpha} > 0$ ,  $t_{\beta} > 0$  vorliegt. Wird beispielsweise ein Überführungsversuch so durchgeführt, daß  $t_{\gamma}^* \approx 1$  ist [vgl. das System (16) und Abb. 3], so erhält man aus Gl. (14):  $t_i^* \approx t_i - X_i$  ( $i = \alpha, \beta$ ). Dann gilt für  $X_i > t_i$ :  $t_i^* < 0$ . Entspricht also hier der Bestandteil  $i$  der Schmelze einer Kationenart, so wandert  $i$  in der Meßapparatur von der Kathode zur Anode, wird demnach von den Anionen (Bestandteil  $\gamma$ ) mitgenommen. Dieser Mitnahmeeffekt beruht auf der starken Bewegung der Anionen, die an den Elektroden gebildet bzw. abgeschieden werden.

Man kann sich den genannten Effekt (positive Werte der inneren Überführungszahlen, aber negativer Wert einer effektiven Überführungszahl) auch leicht anschaulich klar machen: Elektrolysiert man eine Schmelze des Typs NaCl + KCl zwischen Chlorelektroden, so beobachtet man Konzentrationsverschiebungen in den Elektrodenräumen. Dann muß entweder Na<sup>+</sup> oder K<sup>+</sup>, relativ zur Meßapparatur, von der Kathode zur Anode wandern, obwohl die Bewegung relativ zu Cl<sup>-</sup> stets normal verläuft. Zu diesem Phänomen gibt es bei Elektrolytlösungen keine Analogie.

Nachdem bereits früher dargelegt worden ist<sup>3,7-10</sup>, wie man durch EMK-Messungen an Konzentrationsketten (mit Überführung) zu den inneren Überführungszahlen gelangt, sollen jetzt die Deutung und Auswertung von Hittorfschen Überführungsversuchen an Elektrolytschmelzen systematisch untersucht werden.

### Überführungsversuche

Bei einem *Hittorfschen Überführungsversuch* wird die Ladung bestimmt, die während der Versuchszeit die Schmelze passiert. Gleichzeitig mißt man die Zunahme bzw. Abnahme der Stoffmenge eines ionischen Bestandteils oder einer Komponente in einem der Elektrodenräume. Die beiden Elektrodenräume sind voneinander durch einen relativ großen Mittelraum getrennt. Dabei trägt die experimentelle Anordnung Sorge dafür, daß Konzentrationsänderungen praktisch nur in den Elektrodenräumen stattfinden.

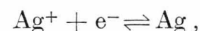
Wir beschränken die Betrachtungen auf Systeme mit zwei gleichen, chemisch unveränderlichen Elektroden, die für einen der drei ionischen Bestandteile ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) reversibel sind. Beispiele sind die Systeme



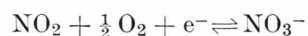
und



mit Silber- bzw. Nitratoelektroden<sup>10a</sup>. Bei der Elektrolyse der Schmelze  $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$  läuft an den Elektroden im Falle (15) die Reaktion



im Falle (16) die Reaktion



in einer der beiden Richtungen ab. Die während der Versuchszeit an der einen Elektrode gebildete Stoff-

menge von  $\text{Ag}^+$  bzw.  $\text{NO}_3^-$  ist gleich der an der anderen Elektrode abgeschiedenen Stoffmenge von  $\text{Ag}^+$  bzw.  $\text{NO}_3^-$ .

Das System (15) stellt ein Beispiel für den *Fall A* dar, bei dem die Elektroden für einen nicht-gemeinsamen Bestandteil ( $\alpha$  oder  $\beta$ ) reversibel sind. Das System (16) repräsentiert den *Fall B*, bei dem die Elektroden für den gemeinsamen Bestandteil ( $\gamma$ ) reversibel sind.

Derjenige ionische Bestandteil, der die Elektrodenoberflächen passiert — entsprechend  $\text{Ag}^+$  beim Beispiel (15) und  $\text{NO}_3^-$  beim Beispiel (16) —, werde generell als Bestandteil  $r$ , jeder andere ionische Bestandteil als Bestandteil  $s$  bezeichnet. Der Raum um die Elektrode, an welcher der Bestandteil  $r$  gebildet bzw. abgeschieden wird, sei der Elektrodenraum I bzw. II. Schließlich soll  $\Delta N_k^{\text{I}}$  bzw.  $\Delta N_k^{\text{II}}$  ( $= -\Delta N_k^{\text{I}}$ ) die Zunahme der Äquivalentmenge des Bestandteils  $k$  ( $k = r, s$ ) im Elektrodenraum I bzw. II sein.

Generell setzt sich  $\Delta N_k$  aus zwei Termen zusammen: einem Beitrag durch Bildung bzw. Abscheidung an der Elektrode und einem Beitrag durch Abwanderung bzw. Zuwanderung. Die Wanderung zwischen Elektrodenräumen und Mittelraum wird gemäß Gl. (11) durch die effektiven Überföhrungszahlen beschrieben, weil sich diese auf die Bewegung relativ zu den Gefäßwänden beziehen. Da der Bestandteil  $r$  aus dem Elektrodenraum I, wo er gebildet wird, über den Mittelraum in den Elektrodenraum II wandert, wo er abgeschieden wird, ist die effektive Überföhrungszahl  $t_r^*$  dieses Bestandteils nach Gl. (8) und (11) stets positiv. Die Größe  $t_s^*$  hingegen kann negativ werden.

Wir bezeichnen mit  $q$  den Betrag der Ladung, die das System während der Versuchszeit passiert. Wir benutzen weiterhin die Abkürzung  $Q \equiv q/F$ . Dann ist  $Q$  der Beitrag zu  $\Delta N_r^{\text{I}}$ , der auf der Bildung des Bestandteils  $r$  an der betreffenden Elektrode beruht. Weiterhin ist gemäß Gl. (11)  $-t_r^*Q$  der Beitrag zu  $\Delta N_r^{\text{II}}$ , der durch die Abwanderung des Bestandteils  $r$  aus dem Elektrodenraum I in den Mittelraum bedingt ist. Schließlich stellt  $\pm |t_s^*|Q$  den einzigen Beitrag zu  $\Delta N_s^{\text{I}}$  dar. Wir haben also:

$$\Delta N_r^{\text{I}} = -\Delta N_r^{\text{II}} = (1 - t_r^*)Q, \quad (17)$$

$$\Delta N_s^{\text{I}} = -\Delta N_s^{\text{II}} = \pm |t_s^*|Q. \quad (18)$$

In Gl. (18) gilt das positive bzw. negative Vorzeichen, wenn im Elektrodenraum I eine Zuwanderung bzw. Abwanderung des Bestandteils  $s$  stattfindet.

Im *Falle A* bedeutet  $r$  entweder  $\alpha$  oder  $\beta$ . Wählen wir  $\beta$  als Bestandteil  $r$ , so ist  $t_\beta^*$  positiv. Für  $t_\alpha^* > 0$  bzw.  $t_\alpha^* < 0$  (Abwanderung bzw. Zuwanderung von  $\alpha$  im Elektrodenraum I) ist in Gl. (18) das negative bzw. positive Vorzeichen gültig, so daß in jedem Falle anstelle von  $\pm |t_s^*|$  der Ausdruck  $-t_\alpha^*$  steht. Für  $t_\gamma^* > 0$  bzw.  $t_\gamma^* < 0$  (Zuwanderung bzw. Abwanderung von  $\gamma$  im Elektrodenraum I) gilt in Gl. (18) das positive bzw. negative Vorzeichen, so daß in jedem Falle anstelle von  $\pm |t_s^*|$  der Ausdruck  $t_\gamma^*$  steht. Daher erhalten wir aus Gl. (17) und (18):

$$\Delta N_\alpha^{\text{I}} = -\Delta N_\alpha^{\text{II}} = -t_\alpha^*Q, \quad (19a)$$

$$\Delta N_\beta^{\text{I}} = -\Delta N_\beta^{\text{II}} = (1 - t_\beta^*)Q, \quad (19b)$$

$$\Delta N_\gamma^{\text{I}} = -\Delta N_\gamma^{\text{II}} = t_\gamma^*Q. \quad (19c)$$

Infolge der Identität (13) ist die Bedingung

$$\Delta N_\alpha + \Delta N_\beta = \Delta N_\gamma \quad (20)$$

erfüllt, wie es nach (4) sein muß.

Im *Falle B* bedeutet  $r$  stets  $\gamma$  ( $t_\gamma^* > 0$ ). Für  $t_\alpha^* > 0$  bzw.  $t_\alpha^* < 0$  (Zuwanderung bzw. Abwanderung von  $\alpha$  im Elektrodenraum I) ist in Gl. (18) das positive bzw. negative Vorzeichen gültig, so daß in jedem Falle anstelle von  $\pm |t_s^*|$  der Ausdruck  $t_\alpha^*$  steht. Analoges gilt für  $\beta$ . Somit finden wir aus Gl. (17) und (18):

$$\Delta N_\alpha^{\text{I}} = -\Delta N_\alpha^{\text{II}} = t_\alpha^*Q, \quad (21a)$$

$$\Delta N_\beta^{\text{I}} = -\Delta N_\beta^{\text{II}} = t_\beta^*Q, \quad (21b)$$

$$\Delta N_\gamma^{\text{I}} = -\Delta N_\gamma^{\text{II}} = (1 - t_\gamma^*)Q. \quad (21c)$$

Die Bedingung (20) ist wieder erfüllt.

### Auswertung der Versuche

Im Prinzip kann man  $Q$ ,  $\Delta N_\alpha$ ,  $\Delta N_\beta$  und — zur Kontrolle gemäß Gl. (20) —  $\Delta N_\gamma$  messen. Dann lassen sich aus den Beziehungen (19) oder (21) die effektiven Überföhrungszahlen  $t_\alpha^*$ ,  $t_\beta^*$ ,  $t_\gamma^*$  und schließlich mit Gl. (14) die inneren Überföhrungszahlen  $t_\alpha$ ,  $t_\beta$  ermitteln.

Bei der üblichen praktischen Durchführung der Hittorfschen Überföhrungsversuche, wie sie beispielsweise Aziz und Wetmore<sup>5</sup>, Duke und Fleming<sup>11</sup>, Moynihan und Laity<sup>12</sup> sowie Kawamura und Okada<sup>13</sup> beschrieben haben, bestimmt man neben  $Q$  die Zusammensetzung der homogenen Schmelze vor der Elektrolyse (Äquivalentmengen-



bruch  $X_1$  der Komponente 1) sowie die Äquivalentmengen  $N_1'$  und  $N_2'$  der Komponenten 1 und 2 in einem Elektrodenraum nach der Elektrolyse (Äquivalentmengenbruch  $X_1'$  der Komponente 1). Man kennt also nicht die Äquivalentmengen  $N_1$  und  $N_2$  der beiden Komponenten im Elektrodenraum vor der Elektrolyse. Handelt es sich um den Elektrodenraum I, so gilt gemäß Gl. (4) und (5):

$$\begin{aligned} \Delta N_{\alpha}^I &= N_1' - N_1, & \Delta N_{\beta}^I &= N_2' - N_2, \\ X_1 &= N_1/(N_1 + N_2), & X_1' &= N_1'/(N_1' + N_2'), \\ \Delta X_1 &\equiv X_1' - X_1. \end{aligned}$$

Hieraus leitet man mit Gl. (4) ab:

$$\begin{aligned} (N_1' + N_2') \Delta X_1 &= N_{\gamma}' \Delta X_1 & (22) \\ &= (1 - X_1) \Delta N_{\alpha}^I - X_1 \Delta N_{\beta}^I, \end{aligned}$$

wobei jetzt die linke Seite meßbar ist und  $N_{\gamma}'$  die Äquivalentmenge des ionischen Bestandteils  $\gamma$  im Elektrodenraum I nach der Elektrolyse darstellt.

Aus Gl. (13), (19), (21) und (22) folgt:

$$N_{\gamma}' \Delta X_1 = -(t_{\alpha}^* + X_1 t_{\gamma}^*) Q \quad (\text{Fall A}), \quad (23)$$

$$N_{\gamma}' \Delta X_1 = (t_{\alpha}^* + X_1 t_{\gamma}^* - X_1) Q \quad (\text{Fall B}). \quad (24)$$

Die Beziehung (23) bzw. (24) geht auf Aziz und Wetmore<sup>5</sup> bzw. auf Moynihan und Laity<sup>12</sup> zurück.

Kombination der Gln. (14), (23) und (24) führt schließlich auf die Zusammenhänge<sup>14</sup>:

$$N_{\gamma}' \Delta X_1 = -t_{\alpha} Q \quad (\text{Fall A}), \quad (25)$$

$$N_{\gamma}' \Delta X_1 = (t_{\alpha} - X_1) Q \quad (\text{Fall B}). \quad (26)$$

Aus den experimentell zugänglichen Größen  $Q$ ,  $N_{\gamma}'$  und  $\Delta X_1$  kann also die innere Überföhrungszahl  $t_{\alpha}$  bzw.  $t_{\beta}$  ( $= 1 - t_{\alpha}$ ) des ionischen Bestandteils  $\alpha$  bzw.  $\beta$  bestimmt werden.

Bei der üblichen Art der Durchführung von Hittorfschen Überführungsversuchen gelangt man mithin zu den inneren Überföhrungszahlen, genau wie bei EMK-Messungen an Konzentrationsketten. Ebenfalls meßbar ist die elektrische Leitfähigkeit  $\kappa$  der Schmelze. Es gelten die Beziehungen:

$$\lambda_{\alpha} = F u_{\alpha} = t_{\alpha} \kappa \bar{V} / X_1, \quad \lambda_{\beta} = F u_{\beta} = t_{\beta} \kappa \bar{V} / X_2,$$

worin  $\bar{V} = V/(N_1 + N_2)$  das äquivalentmengenbezogene Volumen (bei 1-1-wertigen Elektrolyten das molare Volumen  $\bar{V}$ ) der Schmelze bedeutet. Somit lassen sich auch die inneren Beweglichkeiten  $u_{\alpha}$  und  $u_{\beta}$  bzw. inneren Ionenleitfähigkeiten  $\lambda_{\alpha}$  und  $\lambda_{\beta}$  der Bestandteile  $\alpha$  und  $\beta$  aus experimentellen Daten gewinnen.

Die Größen  $\kappa$ ,  $t_{\alpha}$ ,  $t_{\beta}$ ,  $\lambda_{\alpha}$  und  $\lambda_{\beta}$  hängen allein von der Temperatur, dem Druck und der Zusammensetzung der Schmelze ab. Daher hat beispielsweise die innere Überföhrungszahl  $t_{\alpha}$  ( $= t_{K^+}$ ) für die Schmelze  $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei 300 °C und 1 bar für eine gegebene Zusammensetzung einen festen Wert, gleichgültig, ob sie am System (15) nach Gl. (25) oder am System (16) nach Gl. (26) ermittelt worden ist.

Aus Gl. (26) ergeben sich mit  $X_1 > 0$  folgende interessante Aussagen für den Fall B:

$$t_{\alpha} < X_1: \quad \Delta X_1 < 0 \quad (\text{Bestandteil } \alpha \text{ wandert mit } \gamma), \quad (27)$$

$$t_{\alpha} = X_1: \quad \Delta X_1 = 0 \quad (\text{kein Effekt}), \quad (28)$$

$$t_{\alpha} > X_1: \quad \Delta X_1 > 0 \quad (\text{Bestandteil } \beta \text{ wandert mit } \gamma), \quad (29)$$

wobei „Wandern“ immer die Bewegung relativ zu den Gefäßwänden bedeutet. Es kann also bei einem Hittorfschen Überführungsversuch an einer gegebenen Schmelze mit festen Werten der Temperatur und des Druckes vorkommen, daß sich im Kathodenraum bei einer bestimmten Zusammensetzung der Bestandteil  $\alpha$  und bei einer anderen Zusammensetzung der Bestandteil  $\beta$  anreichert<sup>15</sup>.

### Berechnung der effektiven Überföhrungszahlen

Da an den Elektroden lediglich ein einziger ionischer Bestandteil gebildet oder abgeschieden wird, müssen noch gewisse Bedingungen berücksichtigt werden, die darauf hinauslaufen, daß von den zunächst zwei unabhängigen effektiven Überföhrungszahlen nur noch eine unabhängig bleibt. Es können dann aus gemessenen inneren Überföhrungszahlen gemäß Gl. (14) die effektiven Überföhrungszahlen berechnet werden.

Erfahrungsgemäß hängt bei einfachen Typen von Schmelzen das molare Volumen linear von den Molenbrüchen der Komponenten ab, so daß die partiellen molaren Volumina  $V_1$  und  $V_2$  der Komponenten 1 und 2 in der Mischung gleich den molaren Volumina  $V_1^{\bullet}$  und  $V_2^{\bullet}$  der reinen flüssigen Komponenten 1 und 2 sind:

$$V_1 = V_1^{\bullet}, \quad V_2 = V_2^{\bullet}. \quad (30)$$

Der allgemeine Zusammenhang zwischen  $V_1$ ,  $V_2$  und den partiellen molaren Volumina  $V_k$  ( $k = \alpha, \beta, \gamma$ ) der ionischen Bestandteile lautet:

$$V_1 = v_{\alpha} V_{\alpha} + v_{\gamma} V_{\gamma}, \quad V_2 = v_{\beta} V_{\beta} + v_{\gamma}' V_{\gamma} \quad (31)$$

oder nach Gl. (1):

$$\frac{V_\alpha}{z_\alpha} - \frac{V_\gamma}{z_\gamma} = \frac{V_1}{z_\alpha v_\alpha}, \quad \frac{V_\beta}{z_\beta} - \frac{V_\gamma}{z_\gamma} = \frac{V_2}{z_\beta v_\beta}. \quad (32)$$

Es gilt mithin unter den Bedingungen (30):

$$V_k = \text{const} \quad (k = \alpha, \beta, \gamma). \quad (33)$$

Alle partiellen molaren Volumina sind also unabhängig von der Zusammensetzung der Schmelze und damit bei den Überführungsversuchen örtlich und zeitlich konstant. Durch diese Voraussetzung werden die folgenden Rechnungen vereinfacht.

Wir betrachten jetzt eine ebene Elektrode und einen Ausschnitt aus der Schmelze, der sich in der Richtung senkrecht zur Elektrodenoberfläche erstreckt. Dann liegt eindimensionale Elektrizitätsleitung vor. Die gesamte elektrische Stromdichte  $\mathbf{I}$  [siehe Gl. (7)] ist demnach ortsunabhängig:

$$\mathbf{I} = \mathbf{I}_\alpha^* + \mathbf{I}_\beta^* + \mathbf{I}_\gamma^* = (\mathbf{I}_\alpha^*)_0 + (\mathbf{I}_\beta^*)_0 + (\mathbf{I}_\gamma^*)_0. \quad (34)$$

Dabei bezeichnet der Index 0 den Wert einer Größe an der Elektrodenoberfläche. Es sei weiterhin

$$\mathbf{w} \equiv \sum_k c_k V_k \mathbf{v}_k \quad (35)$$

die „mittlere Volumengeschwindigkeit“. Dann läßt sich beweisen<sup>16</sup>, daß unter der Voraussetzung (33) auch der Vektor  $\mathbf{w}$  bei eindimensionalen Problemen örtlich konstant ist:

$$\mathbf{w} = \mathbf{w}_0. \quad (36)$$

Hieraus erhalten wir mit Gl. (8), (33) und (35):

$$\sum_k (V_k/z_k) \mathbf{I}_k^* = \sum_k (V_k/z_k) (\mathbf{I}_k^*)_0 \quad (37)$$

mit

$$(\mathbf{I}_k^*)_0 = z_k (c_k)_0 (\mathbf{v}_k)_0 \quad (k = \alpha, \beta, \gamma). \quad (38)$$

Die Voraussetzung der eindimensionalen Elektrizitätsleitung hat keinerlei Einschränkungen hinsichtlich der Gültigkeit der Endresultate zur Folge.

Aus Gl. (34) und (37) leiten wir durch Elimination von  $\mathbf{I}_\gamma^*$  und  $(\mathbf{I}_\gamma^*)_0$  bei Beachtung von Gl. (32) ab:

$$\begin{aligned} \frac{V_1}{z_\alpha v_\alpha} \mathbf{I}_\alpha^* + \frac{V_2}{z_\beta v_\beta} \mathbf{I}_\beta^* &= \frac{V_1}{z_\alpha v_\alpha} (\mathbf{I}_\alpha^*)_0 \\ &+ \frac{V_2}{z_\beta v_\beta} (\mathbf{I}_\beta^*)_0. \end{aligned} \quad (39)$$

Multipliziert man diese Gleichung mit  $z_\beta v_\beta / (V_2 \mathbf{I})$ , so findet man mit Hilfe von Gl. (11):

$$r t_\alpha^* + t_\beta^* = r (\mathbf{I}_\alpha^*)_0 / \mathbf{I} + (\mathbf{I}_\beta^*)_0 / \mathbf{I} \quad (40)$$

mit der Abkürzung [siehe Gl. (1)]

$$r \equiv \frac{z_\beta v_\beta V_1}{z_\alpha v_\alpha V_2} = \frac{v_\gamma'}{v_\gamma} \frac{V_1}{V_2}. \quad (41)$$

In Gl. (40) sind bereits die effektiven Überführungszahlen  $t_\alpha^*$  und  $t_\beta^*$  enthalten.

Im *Falle A* betrachten wir ein System des Typs (15) mit Metallelektroden (reversibel für den Bestandteil  $\beta$  mit  $z_\beta > 0$ ) und geschlossenen Elektrodenräumen. Ist die Elektrode (Oberfläche  $\Omega$ ) die Kathode bzw. Anode, so nimmt bei der Elektrolyse die Stoffmenge  $n$  der Elektrodensubstanz (molares Volumen  $\bar{V}_E$ ) zu bzw. ab. Verschiebt sich die Grenzfläche zwischen der Elektrode und der Schmelze mit der Geschwindigkeit  $\mathbf{v}_0$  (relativ zu den Gefäßwänden), so folgt für die Volumenzunahme der Elektrode während des Zeitelementes  $dt$ :

$$\bar{V}_E dn = \pm \Omega |\mathbf{v}_0| dt \quad (42)$$

mit positivem bzw. negativem Vorzeichen für eine Kathode ( $dn/dt > 0$ ) bzw. Anode ( $dn/dt < 0$ ). Weiterhin ergibt sich für die während des Zeitelementes  $dt$  durch die Grenzfläche transportierte Ladung

$$z_\beta F dn = \pm |\mathbf{I}| \Omega dt. \quad (43)$$

Da die Vektoren  $\mathbf{v}_0$  und  $\mathbf{I}$  für  $z_\beta > 0$  stets entgegengesetzte Richtung haben, resultiert aus Gl. (42) und (43):

$$\mathbf{v}_0 = -\bar{V}_E \mathbf{I} / z_\beta F. \quad (44)$$

Die Grenzfläche ist nur für den Bestandteil  $\beta$  passierbar. Daher gilt:

$$(\mathbf{v}_\alpha)_0 = (\mathbf{v}_\gamma)_0 = \mathbf{v}_0, \quad (\mathbf{v}_\beta)_0 \neq \mathbf{v}_0. \quad (45)$$

Aus Gl. (34), (38), (44) und (45) erhalten wir:

$$(\mathbf{I}_\alpha^*)_0 = F z_\alpha (c_\alpha)_0 \mathbf{v}_0 = -\frac{z_\alpha}{z_\beta} (c_\alpha)_0 \bar{V}_E \mathbf{I}, \quad (46a)$$

$$(\mathbf{I}_\gamma^*)_0 = F z_\gamma (c_\gamma)_0 \mathbf{v}_0 = -\frac{z_\gamma}{z_\beta} (c_\gamma)_0 \bar{V}_E \mathbf{I}, \quad (46b)$$

$$(\mathbf{I}_\beta^*)_0 = \mathbf{I} - (\mathbf{I}_\alpha^*)_0 - (\mathbf{I}_\gamma^*)_0 = [1 - (c_\beta)_0 \bar{V}_E] \mathbf{I}, \quad (46c)$$

wobei im letzten Teil von Gl. (46c) die Beziehung (3) benutzt worden ist.

Aus Gl. (46a) und (46c) leiten wir mit Gl. (2) und (41) bei Berücksichtigung der Identität

$$(c_1)_0 V_1 + (c_2)_0 V_2 = 1$$

ab:

$$r (\mathbf{I}_\alpha^*)_0 / \mathbf{I} + (\mathbf{I}_\beta^*)_0 / \mathbf{I} = 1 - s \quad (47)$$

mit

$$s \equiv v_{\beta} \bar{V}_E / V_2. \quad (48)$$

Durch Kombination von Gl. (40) mit Gl. (47) finden wir:

$$r t_{\alpha}^* + t_{\beta}^* = 1 - s \quad (\text{Fall A}), \quad (49)$$

also eine Verknüpfung zwischen  $t_{\alpha}^*$  und  $t_{\beta}^*$ .

Nach Gl. (13) gilt:

$$t_{\gamma}^* = 1 - t_{\alpha}^* - t_{\beta}^*. \quad (50)$$

Damit ergibt sich aus Gl. (49):

$$t_{\gamma}^* = s + (r - 1) t_{\alpha}^* \quad (\text{Fall A}). \quad (51)$$

Hieraus folgt mit Gl. (14):

$$t_{\alpha}^* = \frac{t_{\alpha} - s X_1}{1 + (r - 1) X_1} \quad (\text{Fall A}). \quad (52)$$

Mit Hilfe der Beziehungen (50) bis (52) lassen sich die effektiven Überföhrungszahlen  $t_{\alpha}^*$ ,  $t_{\beta}^*$ ,  $t_{\gamma}^*$  aus der inneren Überföhrungszahl  $t_{\alpha}$  ( $= 1 - t_{\beta}$ ) berechnen.

Sind keine „Volumeneffekte“ vorhanden ( $r = 1$ ,  $s = 0$ ), so föhren die Gln. (49) bis (52) auf die Aussagen

$$t_{\alpha}^* = t_{\alpha}, \quad t_{\beta}^* = t_{\beta}, \quad t_{\gamma}^* = 0 \quad (\text{Fall A}),$$

die auch von der Anschauung her einleuchten.

Im *Falle B* betrachten wir ein System des Typs (16) mit Gaselektroden (reversibel für den Bestandteil  $\gamma$ ) und offenen Elektrodenräumen. Hier ist die Grenzfläche zwischen Elektrode und Schmelze raumfest. An der Elektrodenoberfläche bewegt sich demgemäß nur der Bestandteil  $\gamma$ . Es gilt mithin:

$$(\mathbf{I}_{\alpha}^*)_0 = (\mathbf{I}_{\beta}^*)_0 = 0. \quad (53)$$

Da die Bedingung [siehe Gl. (34)]

$$(\mathbf{I}_{\gamma}^*)_0 = \mathbf{I} \neq 0 \quad (54)$$

erfüllt ist, resultiert aus Gl. (40) und (53):

$$r t_{\alpha}^* + t_{\beta}^* = 0 \quad (\text{Fall B}), \quad (55)$$

in scharfem Gegensatz zu Gl. (49). Aus Gl. (55) ist ersichtlich, daß für  $t_{\alpha}^* \neq 0$ ,  $t_{\beta}^* \neq 0$  entweder  $t_{\alpha}^*$  oder  $t_{\beta}^*$  negativ werden muß.

Aus Gl. (50) und (55) erhalten wir:

$$t_{\gamma}^* = 1 + (r - 1) t_{\alpha}^* \quad (\text{Fall B}). \quad (56)$$

Hieraus finden wir mit Gl. (14):

$$t_{\alpha}^* = \frac{t_{\alpha} - X_1}{1 + (r - 1) X_1} \quad (\text{Fall B}). \quad (57)$$

Mit Hilfe von Gl. (55) bis (57) lassen sich die effektiven Überföhrungszahlen  $t_{\alpha}^*$ ,  $t_{\beta}^*$ ,  $t_{\gamma}^*$  aus der inneren Überföhrungszahl  $t_{\alpha}$  ( $= 1 - t_{\beta}$ ) berechnen.

Infolge der Bedingungen  $r > 0$ ,  $X_1 > 0$ ,  $X_2 > 0$ ,  $X_1 + X_2 = 1$  ist der Ausdruck

$$1 + (r - 1) X_1 = r X_1 + X_2$$

stets positiv. Daher gilt gemäß Gl. (55) bis (57) für den Fall B:

$$t_{\alpha}^* > 0, \quad t_{\beta}^* < 0 \quad \text{für} \quad t_{\alpha} > X_1, \quad (58a)$$

$$t_{\alpha}^* = t_{\beta}^* = 0, \quad t_{\gamma}^* = 1 \quad \text{für} \quad t_{\alpha} = X_1, \quad (58b)$$

$$t_{\alpha}^* < 0, \quad t_{\beta}^* > 0 \quad \text{für} \quad t_{\alpha} < X_1, \quad (58c)$$

in Übereinstimmung mit den Aussagen (27) bis (29).

Bei Ausschluß von „Volumeneffekten“ ( $r = 1$ ) gelangt man mit Gl. (55) bis (57) zu den Beziehungen

$$t_{\alpha}^* = t_{\alpha} - X_1, \quad t_{\beta}^* = -t_{\alpha}^*, \quad t_{\gamma}^* = 1 \quad (\text{Fall B}),$$

von denen die beiden letzten auch anschaulich verständlich sind.

Aus den vorangehenden Rechnungen geht deutlich hervor, in welchen Fällen es zu negativen Werten der effektiven Überföhrungszahlen kommt. Wie weiterhin aus den Gln. (49) bis (52) und (55) bis (57) ersichtlich, gibt es nur *eine einzige unabhängige Überföhrungszahl*.

### Zahlenwerte der Überföhrungszahlen

Als Beispiel für die Berechnung von effektiven Überföhrungszahlen aus inneren Überföhrungszahlen und weiteren experimentellen Daten wählen wir die Salzschnmelze  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  ( $\alpha$ :  $\text{Li}^+$ ,  $\beta$ :  $\text{Ag}^+$ ,  $\gamma$ :  $\text{NO}_3^-$ ) bei  $260^\circ\text{C}$  (und 1 bar).

Die Voraussetzung (30) ist hier innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt. Für das molare Volumen  $V_1$  bzw.  $V_2$  des reinen flüssigen Lithiumnitrats bzw. Silbernitrats ergibt sich<sup>10</sup>:

$$V_1 = 38,515 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad V_2 = 43,371 \text{ cm}^3/\text{mol}. \quad (59)$$

Damit folgt aus Gl. (41):

$$r = 0,888. \quad (60)$$

Für das molare Volumen  $\bar{V}_E$  des festen Silbers (des Elektrodenmaterials im Falle A) bei  $260^\circ\text{C}$  finden wir<sup>17</sup>

$$\bar{V}_E = 10,43 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Hiermit erhalten wir aus Gl. (48) und (59):

$$s = 0,241. \quad (61)$$

Offensichtlich sind im vorliegenden Falle die Näherungen  $r \approx 1$ ,  $s \approx 0$ , die einer Vernachlässigung der „Volumeneffekte“ entsprechen, nicht erlaubt.

Die inneren Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}$  und  $t_{\text{Ag}^+}$  ( $= 1 - t_{\text{Li}^+}$ ) für die Schmelze  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  (bei 260 °C) wurden von Richter und Amkreutz<sup>10</sup> aus EMK-Messungen an Konzentrationsketten im gesamten Mischungsbereich ermittelt. In Abb. 1 sind die Funktionen  $t_{\text{Li}^+}(x_2)$  und  $t_{\text{Ag}^+}(x_2)$  dargestellt, wobei  $x_2 (= X_2)$  der Molenbruch des Silbernitrats ist.

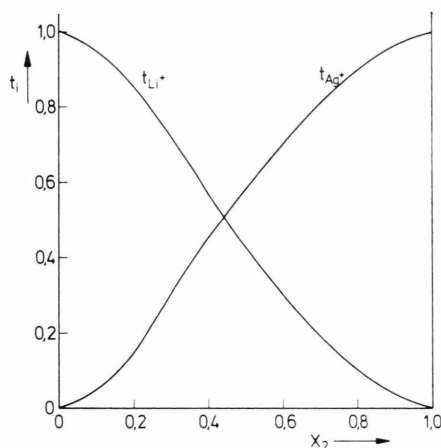
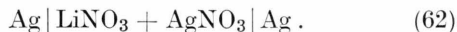


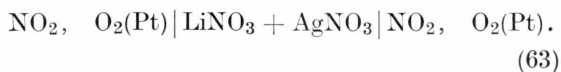
Abb. 1.  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei 260 °C: Innere Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}$  und  $t_{\text{Ag}^+}$  in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_2$  des Silbernitrats nach Richter und Amkreutz<sup>10</sup>.

Aus den Daten in Abb. 1 berechnet man mit Hilfe von Gl. (52), (60), (61), (51) und (50) die effektiven Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}^*$ ,  $t_{\text{Ag}^+}^*$  und  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  für den Fall A, d.h. für Hittorfsche Überföhrungsversuche am System



Wie man aus Abb. 2 erkennt, weichen  $t_{\text{Li}^+}^*$  und  $t_{\text{Ag}^+}^*$  deutlich von  $t_{\text{Li}^+}$  und  $t_{\text{Ag}^+}$  ab, bleiben aber — wie auch  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  — positiv. Prinzipiell könnte  $t_{\text{Li}^+}^*$  bzw.  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  nach Gl. (52) bzw. (51) negativ werden.

Schließlich berechnet man aus den Daten in Abb. 1 mit Hilfe von Gl. (57), (60), (55) und (56) die effektiven Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}^*$ ,  $t_{\text{Ag}^+}^*$  und  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  für den Fall B, d.h. für Hittorfsche Überföhrungsversuche am System



Wie aus Abb. 3 ersichtlich, ist teils  $t_{\text{Ag}^+}^*$ , teils  $t_{\text{Li}^+}^*$

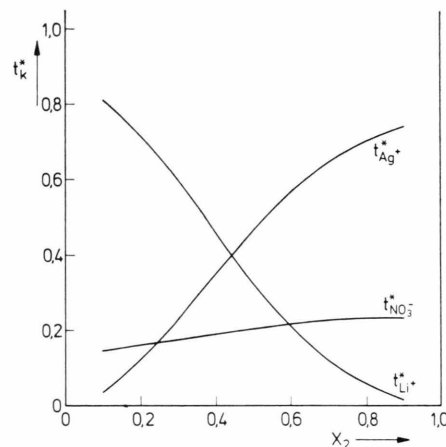


Abb. 2.  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei 260 °C: Effektive Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}^*$ ,  $t_{\text{Ag}^+}^*$  und  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  für den Fall A in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_2$  des Silbernitrats, berechnet nach Gl. (50), (51), (52), (60) und (61).

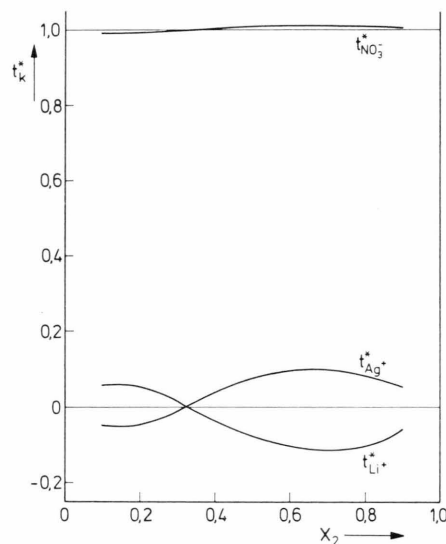


Abb. 3.  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei 260 °C: Effektive Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}^*$ ,  $t_{\text{Ag}^+}^*$  und  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  für den Fall B in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_2$  des Silbernitrats, berechnet nach Gl. (55), (56), (57) und (60).

negativ. Hier wandert in der Meßapparatur  $\text{Ag}^+$  bzw.  $\text{Li}^+$  von der Kathode zur Anode. Bei einer singulären Zusammensetzung ( $X_1 = t_\alpha$ ,  $X_2 = t_\beta$ ) gilt

$$t_{\text{Li}^+}^* = t_{\text{Ag}^+}^* = 0, \quad t_{\text{NO}_3^-}^* = 1,$$

in Übereinstimmung mit Gleichung (58b). Die Größe  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  liegt sonst in der Nähe von 1 und wird gemäß Gl. (56) und (60) für  $t_{\text{Li}^+}^* < 0$  größer als 1.



Die Abbildungen zeigen eindrucksvoll: Für eine gegebene Schmelze mit festen Werten der inneren Überführungszahlen hängen die effektiven Überführungszahlen noch von den Randbedingungen der Experimente, insbesondere davon ab, ob Fall A oder Fall B vorliegt.

Herrn Prof. Dr. A. Klemm (Mainz) bin ich für wertvolle briefliche Diskussionen und Literaturhinweise sehr dankbar. Herrn Doz. Dr. J. Richter danke ich für die Ausführung von numerischen Rechnungen und die Anfertigung der Abbildungen.

- <sup>1</sup> A. Klemm, Z. Naturforsch. **15a**, 173 [1960].
- <sup>2</sup> W. Fischer u. A. Klemm, Z. Naturforsch. **16a**, 563 [1961].
- <sup>3</sup> A. Klemm, in „Molten Salt Chemistry“ (Herausgeber: M. Blander), S. 559, Interscience, New York 1964.
- <sup>4</sup> Der naheliegende Name „äußere Überführungszahl“ ist bereits seit langem vergeben. Nach Klemm<sup>1-3</sup> bezieht sich dieser Begriff auf den durch ein äußeres elektrisches Feld verursachten Transport von Ionen durch ein Diaphragma bei Abwesenheit eines Druckgradienten.
- <sup>5</sup> P. M. Aziz u. F. E. W. Wetmore, Can. J. Chem. **30**, 779 [1952].
- <sup>6</sup> Für die Überführungszahlen  $\omega t_k$  ( $k = \alpha, \beta, \gamma$ ) in einem beliebigen Bezugssystem ( $\omega$  beliebig) erhält man aus Gl. (5), (6), (7), (9) und (12) folgende Zusammenhänge, die den Beziehungen (14) analog sind:
 
$$t_\alpha = \omega t_\alpha + X_1 \omega t_\gamma, \quad t_\beta = \omega t_\beta + X_2 \omega t_\gamma.$$
- <sup>7</sup> H. Schönert u. C. Sinistri, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **66**, 413 [1962].
- <sup>8</sup> J. Richter, Ber. Bunsenges. physik. Chem. **72**, 681 [1968].
- <sup>9</sup> R. Haase u. J. Richter, Z. Naturforsch. **24a**, 418 [1969].
- <sup>10</sup> J. Richter u. E. Amkreutz, Z. Naturforsch. **27a**, 280 [1972].
- <sup>10a</sup> Nicht so eindeutig sind die Verhältnisse bei einem System des Typs
 
$$\text{Pt}|\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3|\text{Pt}.$$
 Hier hängen die effektiven Überführungszahlen beispielsweise davon ab, ob das Volumen (an fester und flüssiger Substanz) im Kathoden- oder im Anodenraum konstant bleibt.
- <sup>11</sup> F. R. Duke u. R. A. Fleming, J. Electrochem. Soc. **106**, 130 [1959].
- <sup>12</sup> C. T. Moynihan u. R. W. Laity, J. Phys. Chem. **68**, 3312 [1964].
- <sup>13</sup> K. Kawamura u. M. Okada, Electrochim. Acta **16**, 1151 [1971].
- <sup>14</sup> Die Beziehungen (25) und (26) können auch ohne den Umweg über (23) und (24) abgeleitet werden, wie Klemm<sup>3</sup> gezeigt hat. Man argumentiert dann ähnlich wie bei Elektrolytlösungen: Man berechnet mit Gl. (12) die Änderung der Äquivalentmengen der Komponenten in einer Portion der Schmelze, die eine gegebene Menge der Bezugssubstanz ( $\gamma$ ) enthält. In der Tat ist die Formel (35) auf S. 545 des Artikels von Klemm<sup>3</sup> inhaltlich identisch mit der obigen Gleichung (25). Unsere Darstellungsweise hat den Vorteil, daß man gleichzeitig zu der viel zitierten Formel von Aziz und Wetmore und damit zu den effektiven Überführungszahlen gelangt, die in den älteren Arbeiten<sup>5,11</sup> ausschließlich diskutiert werden.
- <sup>15</sup> Bei einer Konzentrationskette (mit Überführung) mit zwei gleichen Elektroden, die für den gemeinsamen Bestandteil reversibel sind, verschwindet die EMK für  $t_\alpha = X_1$ , in verblüffender Analogie zur Aussage (28). Dies folgt durch Kombination von Gl. (4) bis (6) in dieser Arbeit mit der Beziehung (39) in der Abhandlung von Haase und Richter<sup>9</sup>.
- <sup>16</sup> R. Haase, Z. physik. Chem. Neue Folge **39**, 27 [1963].
- <sup>17</sup> Metals Handbook, 8th ed., Vol. I, p. 1181, American Society for Metals, Novelty, Ohio 1961.