

Diffusionsgrenzstrom und verwandte Probleme bei Elektrolytschmelzen mit drei ionischen Bestandteilen

R. Haase

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

(Z. Naturforsch. **29 a**, 1935–1936 [1974]; eingegangen am 9. Oktober 1974)

Limiting Diffusion Current and Related Problems of Ionic Melts with Three Ion Constituents

Starting from the general equation for the simultaneous occurrence of electromigration and diffusion in an ionic melt with three ion constituents, we derive the rigorous expression for the electric flux at an electrode interface. This expression contains the ratio of the interdiffusion coefficient of the melt to the internal transport number of the ion constituent that does not cross the interface. In the case of the limiting diffusion current (occurring in the problem of diffusion overvoltage), the electric flux contains the limiting value for infinite dilution of the interdiffusion coefficient.

Bei den Problemen der Diffusionsüberspannung werden die Formeln, die sich auf ideal verdünnte Elektrolytlösungen (mit neutralem Lösungsmittel) beziehen, oft ohne nähere Diskussion auf Salzschmelzen übertragen. Wir wollen im folgenden am einfachsten Beispiel zeigen, wie die exakten Gleichungen für Elektrolytschmelzen aussehen.

Wir betrachten eine Elektrolytschmelze mit drei ionischen Bestandteilen, etwa die Salzschmelze $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$, mit den Komponenten 1 (KNO_3) und 2 (AgNO_3). Der ionische Bestandteil, der nur in der Komponente 1 bzw. 2 vorkommt, sei der Bestandteil α (K^+) bzw. β (Ag^+). Der beiden Komponenten gemeinsame Bestandteil sei γ (NO_3^-). Weiterhin bezeichnen wir die (für Kationen positive, für Anionen negative) Ladungszahl des ionischen Bestandteils i ($i = \alpha, \beta, \gamma$) mit z_i , die Molarität (Konzentration) des Bestandteils i mit c_i . Schließlich bedeuten v_α , v_β , v_γ und v_γ^* die Zerfallszahlen für die Bestandteile α , β und γ , wobei v_γ bzw. v_γ^* sich auf die Komponente 1 bzw. 2 bezieht.

Zur Beschreibung der Vorgänge in der „Diffusionsschicht“ betrachten wir den gleichzeitigen Ablauf von Elektrizitätsleitung und Diffusion (Interdiffusion) in der Schmelze bei örtlich konstanten Werten der Temperatur und des Druckes.

Wir definieren den Vektor

$$\mathbf{J}_\alpha \equiv c_\alpha (\mathbf{v}_\alpha - \mathbf{v}_\gamma) \quad (1)$$

als Diffusionsstromdichte des ionischen Bestandteils α im inneren oder Hittorf'schen Bezugssystem mit dem ionischen Bestandteil γ als Bezugssubstanz. Hierbei ist der Vektor \mathbf{v}_α bzw. \mathbf{v}_γ die Geschwindig-

keit des ionischen Bestandteils α bzw. γ . Die analoge Größe \mathbf{J}_β benötigen wir hier nicht.

Wir stellen jetzt \mathbf{J}_α in Abhängigkeit von der elektrischen Stromdichte \mathbf{I} und vom Gradienten des Molenbruches x_2 der Komponente 2 dar. Man kann dazu von den Ansätzen der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse ausgehen. Dies bedingt eine längere Rechnung. Einfacher gelangt man zu demselben Resultat durch eine Plausibilitätsbetrachtung, die wir im folgenden durchführen.

Bei verschwindendem Konzentrationsgradienten ($\text{grad } x_2 = 0$) liegt nur Elektrizitätsleitung vor. Wir haben daher:

$$z_\alpha F \mathbf{J}_\alpha = t_\alpha \mathbf{I} (\text{grad } x_2 = 0). \quad (2)$$

Darin ist F die Faraday-Konstante. Gl. (2) definiert¹ die innere Überführungszahl t_α des Bestandteils α .

Bei fehlendem Stromdurchgang ($\mathbf{I} = 0$) handelt es sich allein um Diffusion. Es gilt dann²:

$$\gamma \mathbf{J}_\alpha = D \frac{v_\alpha v_\gamma^*}{c_\gamma \bar{V}^2} \text{grad } x_2 (\mathbf{I} = 0). \quad (3)$$

Hierin bedeutet D den Interdiffusionskoeffizienten der Schmelze, \bar{V} das molare Volumen der Schmelze. Gl. (3) resultiert aus dem Fickschen Gesetz durch Umrechnung vom Fickschen Bezugssystem (mit der mittleren Volumengeschwindigkeit als Bezugsgeschwindigkeit) auf das hier benutzte Bezugssystem und vom Gradienten der Molarität auf den Gradienten des Molenbruches.

Es liegt nun nahe – und ist in der Tat streng richtig –, den gleichzeitigen Ablauf von Elektrizitätsleitung und Diffusion durch den Ansatz

$$\gamma \mathbf{J}_\alpha = \frac{t_\alpha}{z_\alpha F} \mathbf{I} + D \frac{v_\alpha v_\gamma^*}{c_\gamma \bar{V}^2} \text{grad } x_2 \quad (4)$$

zu beschreiben, in dem die Beziehungen (2) und (3) als Sonderfälle enthalten sind. Gleichung (4) ist der entsprechenden Formel³ für konzentrierte Elektrolytlösungen analog.

Während es für $\text{grad } x_2 = 0$ (Elektrizitätsleitung) zwei unabhängige Relativgeschwindigkeiten und daher zwei innere Beweglichkeiten (ermittelbar aus Leitfähigkeit und innerer Überführungszahl t_α) gibt, existiert für $\mathbf{I} = 0$ (Diffusion) lediglich eine unabhängige Relativgeschwindigkeit und demgemäß nur ein einziger Interdiffusionskoeffizient D . Bei unserem Problem kommen wir indessen mit insgesamt zwei Transportgrößen (D und t_α) aus.

Wir betrachten jetzt eine Schmelze (etwa $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$), in die eine Elektrode (z. B. Ag) taucht, die für den ionischen Bestandteil β (z. B. Ag^+) reversibel ist. Bei Anlegen eines äußeren elektri-

schen Feldes fließt durch die Grenzfläche Elektrode/Schmelze ein elektrischer Strom. Bei hinreichend hoher lokaler Stromdichte führt dies bei Abscheidung des Bestandteils β zu einer Verarmung des Bestandteils β (und einer entsprechenden Anreicherung des Bestandteils α) in der Schmelze in unmittelbarer Umgebung der Elektrode. Dadurch entsteht eine Diffusionsschicht, in der neben dem äußeren elektrischen Feld ein Konzentrationsgradient wirksam ist, so daß man Gl. (4) anwenden muß. Es kommt zu einer Diffusionsüberspannung. Wir wollen aber nicht diese, sondern die elektrische Stromdichte an der Elektrodenoberfläche berechnen.

Da die beschriebene Grenzfläche allein für den Bestandteil β passierbar ist, ergibt sich aus Gl. (1):

$$\mathbf{J}_a = 0. \quad (5)$$

Diese Aussage gilt, wie alle folgenden Formeln, nur für die Schmelze an der Elektrodenoberfläche.

Aus den Gleichungen (4) und (5) erhalten wir einen Zusammenhang zwischen den Vektoren \mathbf{I} und $\text{grad } x_2$ an der Elektrodenoberfläche:

$$\mathbf{I} = -\frac{D}{t_a} \frac{z_\alpha r_\alpha r_\gamma^* F}{c_\gamma \bar{V}^2} \text{grad } x_2, \quad (6)$$

wobei die Größen D , t_a , c_γ und \bar{V} für die Zusammensetzung der Schmelze an der Elektrodenoberfläche gültig sind.

Bei eindimensionalen Problemen, d. h. bei Elektrizitätsleitung und Diffusion in Richtung der Ortskoordinaten ξ , ersetzen wir den Vektor \mathbf{I} durch die skalare kartesische Komponente I und den Vektor $\text{grad } x_2$ durch den partiellen Differentialquotienten $\partial x_2 / \partial \xi$ (Ableitung von x_2 nach dem Ort bei fester Zeit) an der Stelle $\xi = 0$, d. h. an der Elektrodenoberfläche. Wir gelangen dann zu dem Ausdruck

$$I = -\frac{D}{t_a} \frac{z_\alpha r_\alpha r_\gamma^* F}{c_\gamma \bar{V}^2} \left(\frac{\partial x_2}{\partial \xi} \right)_{\xi=0}. \quad (7)$$

Die Größe $\partial x_2 / \partial \xi$ kann interferometrisch ermittelt werden, wie O'Brien und Rosenfeld⁴ für wäßrige Kupfersulfatlösungen (mit Kupferelektroden) gezeigt haben. Somit kann man das Verhältnis D/t_a experimentell bestimmen.

Ähnlich wie bei Elektrolytlösungen⁵, definieren wir eine Dicke δ der Diffusionsschicht durch die Formel

$$(\partial x_2 / \partial \xi)_{\xi=0} = (x_2'' - x_2') / \delta. \quad (8)$$

Hierbei ist x_2' bzw. x_2'' der Wert des Molenbruches x_2 der Komponente 2 an der Elektrodenoberfläche

¹ R. Haase, Z. Naturforsch. **28a**, 1897 [1973].

² J. Richter, Z. Naturforsch. **25a**, 373 [1970].

³ H. Schönert, Z. physik. Chem. Neue Folge **54**, 246 [1967].

bzw. im homogenen Inneren der Schmelze.

Berücksichtigen wir die Zusammenhänge

$$-z_\gamma c_\gamma \bar{V} = z_\alpha r_\alpha (1 - x_2) + z_\beta r_\beta x_2, z_\beta r_\beta + z_\gamma r_\gamma^* = 0 \quad (9)$$

und bedenken wir, daß die Größe c_γ in Gl. (7) für die Elektrodenoberfläche gilt und daher durch c_γ' (entsprechend x_2') zu ersetzen ist, so leiten wir aus Gl. (7) und (8) ab

$$I = -\frac{D F}{t_a \bar{V}} \left(\frac{x_2'}{z_\alpha r_\alpha} + \frac{1 - x_2'}{z_\beta r_\beta} \right)^{-1} \frac{x_2'' - x_2'}{\delta}. \quad (10)$$

Dabei beziehen sich D , t_a und \bar{V} wiederum auf die Zusammensetzung der Schmelze an der Elektrodenoberfläche.

Für $z_\alpha r_\alpha = z_\beta r_\beta = 1$ (Beispiel: $\text{KNO}_3 + \text{AgNO}_3$) folgt aus Gl. (10)

$$I = -\frac{D F}{t_a \bar{V}} \frac{x_2'' - x_2'}{\delta}, \quad (11)$$

ein besonders einfacher Ausdruck.

Wesentlich ist, daß in den Formeln (6), (7), (10) und (11) das Verhältnis des Interdiffusionskoeffizienten der Schmelze zur inneren Überführungszahl des nicht-durchtrittsfähigen ionischen Bestandteils auftritt. Auch dieses Resultat entspricht dem Befund³ bei konzentrierten Elektrolytlösungen.

Bei hinreichend hoher äußerer Feldstärke wird der Grenzfall $x_2' = 0$, $I = I_0$ erreicht. Hier werden die Ionen der Sorte β sofort nach ihrer Ankunft aus dem Lösungssinneren an der Elektrode abgeschieden („Diffusionsgrenzstrom“ nach Brunner, 1904). Darauf heißt der Höchstwert I_0 der elektrischen Stromdichte kurz *Grenzstromdichte*.

Die Werte der Größen t_a , D , \bar{V} und δ für $x_2' = 0$ sind: 1, D_0 , V_1 und δ_0 . Hierbei bedeutet D_0 den Grenzwert des Interdiffusionskoeffizienten D für unendliche Verdünnung bezüglich der Komponente 2, V_1 das molare Volumen der reinen flüssigen Komponente 1 und δ_0 die (nicht notwendigerweise mit δ identische) Dicke der Diffusionsschicht für $x_2' = 0$.

Wir finden demnach aus Gl. (10)

$$I_0 = -D_0 F (z_\beta r_\beta x_2'' / V_1 \delta_0). \quad (12)$$

Der Ausdruck für die Grenzstromdichte enthält also den Grenzwert des Interdiffusionskoeffizienten der Schmelze, nicht aber, wie bei Elektrolytlösungen⁵, den Grenzwert der Beweglichkeit einer einzelnen Ionenart.

⁴ P. N. O'Brien u. C. Rosenfeld, J. Phys. Chem. **76**, 643 [1963].

⁵ R. Haase, Transportvorgänge (Band III der Reihe „Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellungen“), Darmstadt 1973, S. 68.