

Leitfähigkeitsmessungen an konzentrierten Alkalichlorid- und -nitratlösungen

H. Behret * und F. Schmithals **

(Z. Nтурforsch. 30 a, 1497–1498 [1975];
eingegangen am 22. August 1975)

Conductivity Measurements with Concentrated Solutions of Alkali Chlorides and Nitrates

The conductivity of aqueous and non-aqueous liquid electrolyte solutions was determined in a low frequency region where no dispersion due to dielectric relaxation of the solvent-solute system can be found. The values of the equivalent conductance of concentrated alkali chloride and nitrate solutions were obtained by measurements in a special cell with high cell constant.

Dielektrizitätszahlen polarer Lösungsmittel zeigen im GHz-Bereich ein typisches Dispersionsverhalten. Die Parameter der Dispersionsfunktionen werden durch Elektrolytzusatz beeinflußt. Bei der experimentellen Bestimmung des Dispersionsverhaltens solcher Elektrolytlösungen, wie sie u. a. von uns ausgeführt wurde^{1–3}, tritt das Problem auf, von den insgesamt gemessenen elektrischen Verlusten $\epsilon''(\omega)$ den auf die Leitfähigkeit σ entfallenden Anteil $\sigma/\omega \epsilon_0$ abzutrennen, um die dielektrischen (genauer parelektrischen) Verluste $\epsilon_R''(\omega)$ isoliert zu erhalten:

$$\epsilon_R''(\omega) = \epsilon''(\omega) - \sigma/\omega \epsilon_0.$$

Die Bestimmung der Leitfähigkeitsverlustanteile verlangt Leitfähigkeitsmessungen unterhalb des Frequenzbereichs, in dem dielektrische Verluste aufgrund von Dipolrelaxationen auftreten. Allerdings muß bei diesem Verfahren vorausgesetzt werden, daß die Leitfähigkeit selbst kein Dispersionsverhalten zeigt, der niederfrequent bestimmte Wert also bei der Frequenz der Hauptmessung ebenfalls Gültigkeit hat. Diese Annahme ist nicht unbestreitbar^{4, 5}. Indirekte Schlüsse auf eine geringe Leitfähigkeitsdispersion aufgrund experimenteller Ergebnisse sind in der Literatur vorhanden^{6, 7}. Eine eingehende theoretische Behandlung existiert nur in Form eines Ansatzes für vergleichsweise tiefliegende Frequenz- und Konzentrationsbereiche⁸. Die Konsistenz der Meßergebnisse bezüglich $\epsilon_R''(\omega)$ gibt zu der Vermutung Anlaß, daß eine Leitfähigkeitsdispersion nicht erheblich sein kann^{9, 10}.

Es wurden Leitfähigkeitsmessungen nach der Phasensprungmethode^{11, 12} mit einer Tauchumlaufzelle sehr hoher Zellenkonstante unter Schutzgas durchgeführt. Die Tauchumlaufzelle wurde nach den in loc. cit.¹¹ gegebenen Konstruktionsprinzipien gebaut. Die hohe Zellenkonstante wurde durch entsprechend enge Kapillaren erzielt. Kleine Gasblasen, die

bei engen Kapillaren leicht in den Leitungswegen und in den Elektrodenräumen auftreten, wurden über ein von oben in die Zelle eingeführtes Glasrohr mit einem Teflonschlauch abgesaugt. Der Frequenzgang dieser Zelle ist auch bei den größten Leitfähigkeitsmesswerten kleiner als der Eichfehler des Rheostaten (0,03%). Alle gemessenen Widerstandswerte der Elektrolytlösungen liegen in dem günstigsten Bereich $> 1000 \Omega$ der benutzten Widerstandsdekade. Die Aufnahme der Phasenkurve¹¹ ergibt keine meßbaren Unterschiede zwischen einem rein Ohmschen und dem Elektrolytwiderstand.

Bei der vor der ersten Inbetriebnahme künstlich gealterten Zelle hat sich über drei Jahre hinweg die Konstante nur um 0,015% (von 471,90 auf 471,84 cm⁻¹) geändert. Die Eichungen wurden mit verschiedenen KCl-Konzentrationen¹³ mit einem Konzentrationsfehlerbereich von 0,015% vorgenommen.

Tab. 1. Äquivalentleitfähigkeit $A \cdot 10^3$ (m² Ω⁻¹ mol⁻¹); Meßwerte der wässrigen Lösungen bei 24, 96 ± 0,01 °C.

<i>c</i> (mol/l)	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃
0,5	7,822	8,537	10,241	10,504	10,365
1,0	6,968	7,576	9,212	9,431	9,367
1,5	6,334	6,869	8,464	8,698	
2,0	5,776	6,277	7,894		
3,0	4,840	5,305			
4,0	4,047	4,515			
6,0	2,791				
		LiCl	NaCl	KCl	RbCl
0,5		8,104	9,347	11,705	12,024
1,0		7,211	8,561	11,154	11,500
1,5		6,550	7,974	10,801	11,194
2,0		6,143	7,461	10,500	10,902
3,0		5,231	6,551	9,928	10,359
4,0		4,451	5,721	9,350	
6,0		3,148			
8,0		2,103			
10,0		1,317			
13,0		0,668			

Tab. 2. Äquivalentleitfähigkeit $A \cdot 10^3$ (m² Ω⁻¹ mol⁻¹); Meßwerte der nichtwässrigen Lösungen bei 25,00 ± 0,01 °C.

Lösung <i>c</i> (mol/l)	HCONH ₂	(CH ₃) ₂ SO	CH ₃ OH	(CH ₃) ₆ N ₃ PO
0,5 LiNO ₃	1,749	1,628	3,400	0,718
1,0 LiNO ₃	1,334	0,975	2,355	
2,0 LiNO ₃	0,826	0,340	1,355	
0,5 NaNO ₃	1,744	1,284		
1,0 NaNO ₃	1,293			
0,5 KNO ₃	1,928			
0,5 LiCl		1,179	2,936	
1,0 LiCl	1,221			
		(CH ₃) ₂ CO	HCONHCH ₃	HCON(CH ₃) ₂
0,5 LiNO ₃	0,723		2,317	
1,0 LiNO ₃		1,499		

* Battelle-Institut, D-6000 Frankfurt.

** Universität Bremen, D-2800 Bremen.

Dabei bestätigte sich bei den über die angegebene Zeit verteilten Nacheichungen, daß die Zellkonstante auch keinen „Konzentrationsgang“ zeigte. Weitere Angaben zur Genauigkeit siehe⁹.

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in wäßrigen Lösungen (Tab. 1) bis zur Sättigungskonzentration durchgeführt. In den nichtwäßrigen Lösungsmitteln (Tab. 2) Formamid, Dimethylsulfoxid, Methanol, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Aceton, N-Methyl-formamid und N,N-Dimethyl-formamid wurde

die Leitfähigkeit einzelner Lösungskonzentrationen je nach der Notwendigkeit der Bestimmung der Leitfähigkeitsverluste gemessen.

Die Messungen wurden im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschungsvorhabens am Institut für Physikalische Chemie der Universität des Saarlandes (Direktor Prof. N. G. Schmahl) in der elektrochemischen Arbeitsgruppe von Prof. J. Barthel ausgeführt. Wir danken allen, die diese Arbeit ermöglicht haben.

¹ J. Barthel, F. Schmithals u. H. Behret, *Z. phys. Chem. N.F.* **71**, 115 [1970].

² J. Barthel, H. Behret u. F. Schmithals, *Ber. Bunsenges.* **75**, 305 [1971].

³ H. Behret, F. Schmithals u. J. Barthel, *Z. phys. Chem. N.F.* **96**, 73 [1975].

⁴ E. Weiß, E. Gerdes u. J. H. Hoffmann, *Z. phys. Chem.* **228**, 51 [1965].

⁵ J. B. Hasted, D. N. Ritson u. C. H. Collie, *J. Chem. Phys.* **16**, 1 [1948].

⁶ J. B. Hasted u. G. W. Roderick, *J. Chem. Phys.* **29**, 17 [1958].

⁷ V. I. Little u. V. Smith, *Proc. Phys. Soc. B* **68**, 65 [1955].

⁸ H. Falkenhagen, *Theorie der Elektrolyte*, J. Hirzel-Verlag, Stuttgart 1971.

⁹ H. Behret, Dissertation, Saarbrücken 1970.

¹⁰ F. Schmithals, Dissertation, Saarbrücken 1969.

¹¹ W. Walisch u. J. Barthel, *Z. phys. Chem. N.F.* **34**, 38 [1962].

¹² W. Walisch u. J. Barthel, *Z. phys. Chem. N.F.* **39**, 235 [1963].

¹³ G. Jones u. M. J. Prendergast, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 731 [1937].