

takte zwischen den Tetraederketten wie $(\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3)_n$ besitzen; (2) und (3)^[1] röntgenamorph sind und demnach nur schlecht ausgebildete und möglicherweise kürzere Tetraederketten als $(\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3)_n$ enthalten.

Das rötlichgelbe (4), das ziegelrote (5), das orangefarbene (6) und das rotbraune (7) sind ebenfalls polymer und bestehen aus NJ_3C -Tetraederketten, die mit ihrem nicht an der Kette beteiligten Jod-Atom entweder wie (7) durch J—J-Kontakte verbunden sind oder wie (4)–(6) die Stickstoff-Base binden. Im Falle von (5) wird dieses Ergebnis durch röntgenographische Untersuchungen bestätigt.

Das gelbe (8) ist wahrscheinlich monomer; zwei sehr langwellige FIR-Banden $< 100 \text{ cm}^{-1}$ können entweder als Gitterschwingungen oder als sehr schwache intermolekulare N—J-Kontakte, also als eine Vorstufe zu einer stabilen Tetraederkette, gedeutet werden.

[GDCh-Ortsverband Aachen, am 8. Juni 1971] [VB 311]

[1] J. Jander, U. Engelhardt u. G. Weber, *Angew. Chem.* 74, 75 (1962); *Angew. Chem. internat. Edit.* 1, 46 (1962).

[2] J. Jander, L. Bayersdorfer u. K. Höhne, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357, 215 (1968).

[3] H. Hartl, H. Bärnighausen u. J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 357, 225 (1968).

[4] K. Knuth, J. Jander u. U. Engelhardt, *Z. Naturforsch.* 24b, 1476 (1969).

[5] J. Jander u. U. Engelhardt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 339, 225 (1965).

Geschmolzene Salze bei hohen Drucken und hohen Temperaturen

Von Klaus Tödheide^[*]

Bisher ist es noch kaum möglich, die makroskopischen Eigenschaften geschmolzener Salze aus den Eigenschaften der Ionen und Moleküle mit den Methoden der statistischen Mechanik zu berechnen. Aus diesem Grunde wurden Modelle für geschmolzene Salze entwickelt, die dazu dienen, experimentelle Resultate zu interpretieren und Vorhersagen zu gestatten, wo experimentelles Material nicht vorliegt. Um zu prüfen, ob die Modelle die Dichteabhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften geschmolzener Salze richtig zu beschreiben vermögen, sind experimentelle Untersuchungen bei hohen Drucken notwendig.

Erste Arbeiten dieser Art sind in den vergangenen Jahren ausgeführt worden. So wurde die spezifische Leitfähigkeit geschmolzener Alkalinitrate bis zu Drucken von 60 kbar gemessen. Im Bereich niedriger und mittlerer Drucke (für NaNO_3 bis etwa 20 kbar) ergeben sich für den Log-

arithmus der gemessenen spezifischen Leitfähigkeit als Funktion des Druckes und der reziproken absoluten Temperatur Geraden, aus deren Anstiegen zusammen mit gemessenen PVT-Daten Aktivierungsvolumina und -energien der Äquivalentleitfähigkeit berechnet wurden. Das Aktivierungsvolumen steigt von $0.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beim LiNO_3 auf $8.0 \text{ cm}^3/\text{mol}$ beim CsNO_3 , während die Aktivierungsenergie bei konstantem Volumen gleichzeitig von 3.5 auf 1.4 kcal/mol fällt. Das Verhältnis der Aktivierungsenergie bei konstantem Volumen zu der bei konstantem Druck fällt von 0.97 für LiNO_3 auf 0.36 für CsNO_3 . Dieser Befund zeigt, daß beim LiNO_3 beim Ladungstransport kaum Energie zur Volumenaufweitung verwendet wird, beim CsNO_3 jedoch etwa zwei Drittel der gesamten isobaren Aktivierungsenergie.

Die Meßergebnisse lassen sich durch keines der für geschmolzene Salze gebräuchlichen Modelle quantitativ beschreiben, sind jedoch in qualitativer Übereinstimmung mit dem von Fürth entwickelten „density fluctuation hole“-Modell, in dem durch Dichteschwankungen entstehende Löcher von der Größe der Ionen für den Ladungstransport wesentlich sind.

Komprimiert man die geschmolzenen Alkalinitrate auf Dichten, die die Dichte des entsprechenden Festkörpers übersteigen, findet man einen Abfall des Aktivierungsvolumens in einem engen Druckbereich auf die Hälfte seines ursprünglichen Wertes bei gleichzeitigem starken Anstieg der Aktivierungsenergie. Der Übergang geschieht beim NaNO_3 bei etwa 22 kbar, beim KNO_3 bereits bei etwa 14 kbar. Für das LiNO_3 mit dem verhältnismäßig kleinen Li^+ -Ion wird im gesamten Druckbereich kein Abfall des Aktivierungsvolumens gefunden. Auch diese Beobachtungen passen qualitativ in das „hole“-Modell, da bei diesen Dichten keine für die größeren Ionen ausreichend großen Löcher mehr gebildet werden.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von zu glasiger Erstarrung neigenden Salzschnmelzen unter hohem Druck haben gezeigt, daß sich die Transportvorgänge in diesen Salzen besser durch die Modelle von Cohen und Turnbull sowie von Adam und Gibbs beschreiben lassen.

Im Bereich überkritischer Temperaturen, in dem sich die Dichte des Salzes durch Druckerhöhung kontinuierlich von der eines verdünnten Gases auf die einer Flüssigkeit erhöhen läßt, kann der Übergang vom nichtleitenden Dampf in eine ionenleitende dichte fluide Phase bei konstanter Temperatur als Funktion des mittleren Teilchenabstandes verfolgt werden, wenn spezifische Leitfähigkeit und Dichte als Funktion von Druck und Temperatur gemessen werden. Messungen an BiCl_3 , dessen kritische Temperatur bei 905°C liegt, haben gezeigt, daß der Anstieg der molaren Leitfähigkeit um vier bis fünf Zehnerpotenzen vorwiegend in einem engen Dichteintervall um die kritische Dichte herum geschieht.

[GDCh-Ortsverband Göttingen, am 10. Juni 1971] [VB 312]

[*] Dr. K. Tödheide

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität
75 Karlsruhe, Postfach 6380