

# Der Einfluß von Dichte und Temperatur auf die Eigenschaften reiner geschmolzener Salze

Von Klaus Tödheide<sup>[\*]</sup>

Professor Ernst Ulrich Franck zum 60. Geburtstag gewidmet

Die geschmolzenen Salze unterscheiden sich von anderen Flüssigkeiten durch eine hohe Ladungsträgerkonzentration, auf die viele ihrer Eigenschaften, unter anderem die hohe Ionenleitfähigkeit, zurückzuführen sind. Experimentelle und theoretische Untersuchungen haben in den letzten Jahren Informationen über die statische und dynamische Struktur dieses Flüssigkeitstyps und deren Zusammenhang mit den makroskopischen Eigenschaften erbracht. Sie ergeben ein konsistentes, wenn auch noch unvollkommenes Bild des Verhaltens der Salze über weite Temperatur- und Dichtebereiche, insbesondere des Übergangs vom Isolator zum Ionenleiter, der sich ausgehend vom Salzdampf mit zunehmender Dichte vollzieht.

## 1. Einleitung

Die geschmolzenen Salze sind schon seit vielen Jahrzehnten Gegenstand experimenteller sowie theoretischer Untersuchungen. Zur Entwicklung und Verbesserung technischer Verfahren unter Verwendung geschmolzener Salze und für die Suche nach neuen Anwendungsmöglichkeiten war die quantitative Kenntnis von Gleichgewichts- und Transporteigenschaften von reinen geschmolzenen Salzen und von Salzmischungen erforderlich. Da die statistisch-mechanische Behandlung von Flüssigkeiten noch nicht hinreichend weit fortgeschritten war, um die gemessenen Daten untereinander und mit den Eigenschaften der molekularen Bestandteile zu verknüpfen, wurden zu diesem Zweck halbempirische Modelle entwickelt<sup>[1]</sup>. Der bis etwa 1965 erreichte Kenntnisstand ist in einigen Büchern<sup>[2-5]</sup> und Übersichtsartikeln dargestellt<sup>[6-13]</sup>. Die bis dahin gemessenen Daten wurden in einem Handbuch zusammengestellt<sup>[14]</sup>.

Auffällig ist, daß bis zu diesem Zeitpunkt die Eigenschaften geschmolzener Salze entweder nur bei einer Temperatur oder als Funktion der Temperatur bei konstantem Druck (Normaldruck) gemessen und diskutiert wurden. Da sich jedoch bei konstantem Druck mit der Temperatur auch die Dichte ändert, enthielten die gemessenen Temperaturabhängigkeiten stets auch eine Dichteabhängigkeit, die bei der Interpretation vernachlässigt wurde. Daß die Dichte die Eigenschaften aber entscheidend beeinflussen kann, zeigt ein extremes Beispiel: flüssiges Kaliumchlorid ist ein guter Ionenleiter, während der mit ihm im Gleichgewicht befindliche Dampf nur aus Molekülen oder Molekül ASSOZIATEN besteht und deshalb ein Isolator ist. Es gibt also bei konstanter Temperatur einen Übergang vom Isolator zum Ionenleiter, wenn die Dichte von sehr kleinen auf für Flüssigkeiten typische Werte gesteigert wird.

Zur Erleichterung der Interpretation gemessener Daten ist daher eine saubere Trennung von Temperatur- und Dichte- oder Volumeneinflüssen wünschenswert. Bei der theoretischen Behandlung von Flüssigkeiten mit den Methoden der statistischen Mechanik und der Computersimulation macht die Trennung keinerlei Schwierigkeiten, da Volumen und

Temperatur als unabhängige Variable gewählt werden können. Experimentell läßt sie sich durch Hochdruckuntersuchungen in Verbindung mit der Messung von *PVT*-Daten über den entsprechenden Druck- und Temperaturbereich erreichen.

Über die neueren Fortschritte bei der Ermittlung der Gleichgewichts- und Transporteigenschaften sowie des Dissoziationsverhaltens von geschmolzenen Salzen in Abhängigkeit von Temperatur und Dichte wird im folgenden berichtet. Wo möglich, sollen die Resultate von statistisch-mechanischer Behandlung, Computersimulation und Experiment miteinander verglichen werden.

## 2. Gleichgewichtseigenschaften

### 2.1. Vorbemerkungen

Die makroskopischen Eigenschaften geschmolzener Salze und ihre Struktur lassen sich wie die anderer Flüssigkeiten im Prinzip aus den Eigenschaften ihrer molekularen Bestandteile und den Wechselwirkungen zwischen ihnen berechnen, wenn man die Bahnen aller Teilchen als Funktion der Zeit verfolgt. Dies ist am einfachsten für solche Salze, die vollständig dissoziiert und aus einatomigen, kugelsymmetrischen Ionen aufgebaut sind, wie z. B. die Alkalimetallhalogenide. In diesem Fall enthält die Hamilton-Funktion  $\mathcal{H}$  des Systems keinen Beitrag innerer Freiheitsgrade und die potentielle Energie  $U_N$  hängt nur von den Ortskoordinaten der Teilchen, nicht aber von gegenseitigen Orientierungen ab:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N (1/2 \cdot m) |\dot{\vec{r}}_i(t)|^2 + U_N(\vec{r}_1(t), \dots, \vec{r}_N(t)) \quad (1)$$

Der Mikrozustand eines abgeschlossenen Systems  $N$  solcher Teilchen mit der Masse  $m$  ist durch die Angabe der Ortsvektoren  $\vec{r}_i$  und Impulsvektoren  $\vec{p}_i$  aller Teilchen eindeutig festgelegt. Seine zeitliche Veränderung wird durch die gekoppelten Differentialgleichungen (Hamilton)

1. Ordnung

$$\dot{\vec{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i}; \quad \dot{\vec{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i}; \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2)$$

[\*] Dr. K. Tödheide

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität  
Postfach 63 80, D-7500 Karlsruhe 1

oder die gekoppelten Differentialgleichungen (Newton)  
2. Ordnung

$$\ddot{\vec{r}}_i = m \ddot{\vec{r}}_i = - \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} = - \frac{\partial U_N(\vec{r}^N)}{\partial \vec{r}_i} \quad (3)$$

beschrieben. Die potentielle Energie kann ebenfalls im Prinzip durch Lösen der Schrödinger-Gleichung für alle beteiligten Kerne und Elektronen in der Born-Oppenheimer-Näherung bestimmt werden<sup>[15]</sup>.

Bei Teilchenzahlen der Größenordnung  $10^{23}$  ist jedoch weder die Berechnung von  $U_N$  noch das Lösen der Differentialgleichungen (2) oder (3) praktikabel. Diese Schwierigkeit zu umgehen, werden verschiedene Wege beschritten:

1. Die statistische Mechanik versucht, die makroskopischen Größen als über Verteilungsfunktionen gewogene Mittelwerte so weit wie möglich mit analytischen Methoden darzustellen<sup>[16]</sup>.

2. Die Computersimulationen führen die erforderlichen Mittelungen numerisch an Systemen mit nur  $10^2$  bis  $10^3$  Teilchen aus. Um den Einfluß der Systembegrenzung auszuschalten, der bei so kleinen Systemen eine große Rolle spielt, werden periodische Randbedingungen eingeführt<sup>[17,18]</sup>. Die moleküldynamische Methode löst die Bewegungsgleichungen (3) und bildet zeitliche Mittelwerte. Die Monte-Carlo-Methode errechnet Ensemblemittelwerte, wobei die Mikrozustände des Systems nach einer Zufallsmethode erzeugt werden. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein so erzeugter Mikrozustand zur Mittelwertbildung herangezogen wird, ist dabei proportional zum zugehörigen Boltzmann-Faktor.

Die umfassendste Wahrscheinlichkeitsaussage über ein System mit  $N$  Teilchen der beschriebenen Art liefert eine Verteilungsfunktion  $P^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N, t)$ , die durch Multiplikation mit dem Volumenelement im Phasenraum  $d\vec{r}^N d\vec{p}^N$  die auf eins normierte Wahrscheinlichkeit ergibt, das System zum Zeitpunkt  $t$  in einem Mikrozustand anzutreffen, in dem jedes Teilchen  $i=1, \dots, N$  sich am Ort  $\vec{r}_i$  mit dem Impuls  $\vec{p}_i$  befindet. Wegen der hohen Teilchenzahl ist diese Funktion für den praktischen Gebrauch ungeeignet. Sie enthält ohnedies mehr Information, als zur Berechnung der makroskopischen Größen erforderlich ist. Es ist deshalb zweckmäßig, Verteilungsfunktionen niedriger Ordnung zu definieren, die aus der Funktion  $P^{(N)}$  durch Integration über die Koordinaten und Impulse eines Teils der Teilchen hervorgehen, wobei selbstverständlich ein Teil der in  $P^{(N)}$  enthaltenen Information verlorengeht. Im Gleichgewicht werden alle Verteilungsfunktionen unabhängig von der Zeit.

## 2.2. Radiale Verteilungsfunktion

Aus der Gleichgewichtsverteilungsfunktion für  $N$  Teilchen erhält man durch Integration über alle Impulskoordinaten und über  $N-2$  Ortskoordinaten und durch Einfügen eines kombinatorischen Faktors, der die Ununterscheidbarkeit der Teilchen berücksichtigt, die Paarverteilungsfunktion:

$$f_0^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{N!}{(N-2)!} \int \int P^{(N)}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^{N-2} d\vec{p}^N \quad (4)$$

Dividiert man diese Funktion durch das Quadrat der mittleren Teilchenzahldichte  $\rho = N/V$ , erhält man

$$g_0^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = f_0^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) / \rho^2 \quad (5)$$

Für eine isotrope Flüssigkeit hängt diese Funktion nur vom Abstand der beiden Teilchen ab und wird dann radiale Verteilungsfunktion  $g(r)$  genannt:

$$g_0^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = g(r) \quad (6)$$

Sie spielt in der Behandlung der Gleichgewichtseigenschaften von Flüssigkeiten eine zentrale Rolle:

1. Sie ist das Verhältnis der lokalen zur mittleren Dichte

$$g(r) = \rho(r) / \rho \quad (7)$$

und hängt daher mit der Zahl der Teilchen  $dN(r)$  in einer Kugelschale der Dicke  $dr$  im Abstand  $r$  um ein herausgegriffenes Teilchen zusammen

$$dN(r) = \rho g(r) 4\pi r^2 dr \quad (8)$$

und kann so leicht aus Computersimulationen erhalten werden.

2. Die radiale Verteilungsfunktion kann aus Streuexperimenten, z. B. aus Röntgenbeugung oder elastischer Neutronenstreuung gewonnen werden.

3. Die statistische Mechanik zeigt, daß die radiale Verteilungsfunktion mit der Kompressibilität  $\kappa_T$  des Systems verknüpft ist.

$$\rho k T \kappa_T = 1 + 4\pi \rho \int_0^\infty [g(r) - 1] r^2 dr \quad (9)$$

Falls sich die gesamte potentielle Energie  $U_N$  als Summe effektiver Paarpotentiale

$$U_N(\vec{r}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N u_{ij}(r) \quad (10)$$

schreiben läßt, ergeben sich besonders einfache Beziehungen zwischen der radialen Verteilungsfunktion und der inneren Energie  $U$  und dem Druck  $P$

$$U = \frac{3}{2} N k T + 2\pi N \rho \int_0^\infty u(r) g(r) r^2 dr \quad (11)$$

$$P = \rho k T - \frac{2}{3} \pi \rho^2 \int_0^\infty \frac{du(r)}{dr} g(r) r^3 dr \quad (12)$$

Zur Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften genügt dann die Kenntnis des effektiven Paarpotentials und der radialen Verteilungsfunktion als Funktion von Temperatur und Dichte.

Die Verwendbarkeit effektiver Paarpotentiale für geschmolzene Alkalimetallhalogenide wurde eingehend von Woodcock<sup>[19]</sup> und von Sangster und Dixon<sup>[20]</sup> diskutiert. Bei nicht zu großem Unterschied in den Ionengrößen hat sich das Born-Mayer-Huggins-Potential

$$u_{ij}(r) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 r} + B_{ij} \exp(-A_{ij} r) - C_{ij} r^{-6} - D_{ij} r^{-8} \quad (13)$$

als brauchbar, wenn auch verbesserungsbedürftig erwiesen. Es enthält keinen Term, der die Polarisierbarkeit der Ionen berücksichtigt.  $z_i e$  ist die Ladung eines Ions. Die Konstanten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  und  $D$  können aus den Eigenschaften der entsprechenden festen Salze gewonnen werden<sup>[20, 23]</sup>.

Bei geschmolzenen Salzen gibt es gegenüber einfachen Flüssigkeiten (z. B. Argon) zwei Komplikationen:

1. Da positiv und negativ geladene Teilchen in der Schmelze vorhanden sind, werden auch für die einfachsten Salze drei verschiedene partielle radiale Verteilungsfunktionen  $g_{++}(r)$ ,  $g_{+-}(r)$  und  $g_{--}(r)$  zur Beschreibung benötigt.

2. Der von der Ladung der Teilchen stammende Coulomb-Term im Paarpotential (13) erschwert wegen seiner großen Reichweite sowohl die statistische Behandlung als auch die Computersimulationen.

### 2.2.1. Messung der radialen Verteilungsfunktionen

Über die Anordnung von Teilchen in Schmelzen geben Beugungsexperimente ähnlich wie über ihre Positionen in Kristallen Auskunft. Zur Bestimmung der radialen Verteilungsfunktionen in geschmolzenen Salzen ist die elastische Neutronenstreuung besonders gut geeignet. Da die Neutronen an den Atomkernen gestreut werden, geben sie erstens unmittelbar Auskunft über die Kernlagen und zweitens kann das Streuverhalten einer Probe durch Isotopensubstitution stark verändert werden, ohne daß die Anordnung der Teilchen dadurch beeinflußt würde.

Aus der unter einem Streuwinkel  $2\theta$  gemessenen Streuintensität erhält man nach Berücksichtigung von Korrekturen für Untergrund-, Mehrfach- und inkohärente Streuung und nach geeigneter Normierung eine Streufunktion  $I(Q)$ , die mit den partiellen Strukturfaktoren  $S_{\alpha\beta}(Q)$  ( $\alpha, \beta = +, -$ ) eines binären Systems zusammenhängt<sup>[24-26]</sup>:

$$I(Q) = N[x_+ f_+^2 S_{++}(Q) + x_- f_-^2 S_{--}(Q) + f_+ f_- S_{+-}(Q)] \quad (14)$$

mit  $Q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ , worin  $\lambda$  die Wellenlänge der benutzten Neutronen,  $f_\alpha$  die mittlere Streulänge und  $x_\alpha$  der Molenbruch der Ionen vom Typ  $\alpha$  sind. Die partiellen Strukturfaktoren hängen über eine Fourier-Transformation mit den radialen Verteilungsfunktionen zusammen:

$$S_{\alpha\beta}(Q) = \delta_{\alpha\beta} + \frac{8\pi x_\alpha x_\beta \rho}{x_\alpha + x_\beta} \int_0^\infty [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \frac{\sin Qr}{Qr} r^2 dr \quad (15)$$

worin  $\delta_{\alpha\beta}$  das Kronecker-Symbol ist. Führt man eine Isotopensubstitution des Anions in der Schmelze aus, so ändert sich  $f_-$  in Gl. (14), die  $S_{\alpha\beta}$  bleiben jedoch unverändert. Auf diese Weise können durch Messung der elastischen Neutronenstreuung an drei geeignet gewählten Isotopenzusammensetzungen die drei partiellen Strukturfaktoren und daraus durch Fourier-Transformation in Umkehrung von Gl. (15) die partiellen radialen Verteilungsfunktionen gewonnen werden. Für eine solche Substitution eignet sich Chlor besonders gut, da sich die kohärenten Streulängen von  $^{35}\text{Cl}$  und  $^{37}\text{Cl}$  um nahezu einen Faktor fünf unterscheiden.

Bisher wurden Messungen an  $\text{CuCl}$ <sup>[27]</sup>,  $\text{KCl}$  und  $\text{CsCl}$ <sup>[28]</sup>,  $\text{NaCl}$ <sup>[29]</sup>,  $\text{RbCl}$ <sup>[30]</sup>,  $\text{AgCl}$ <sup>[31]</sup> und an  $\text{BaCl}_2$ <sup>[32]</sup> ausgeführt. Abbildung 1 zeigt als Ergebnis die partiellen radialen Verteilungsfunktionen für geschmolzenes  $\text{NaCl}$  bei 875 °C und 1 atm. Folgende Befunde können daraus entnommen werden:

1. Die Teilchen sind, wie das starke Maximum von  $g_{\text{NaCl}}$  bei 260 pm zeigt, vorwiegend von Teilchen entgegengesetzter Ladung umgeben, wie es bei ionischem Aufbau zu erwarten ist.

2. Der Abstand  $\text{Na}-\text{Cl}$  im ersten Maximum ist erheblich kürzer als im Festkörper (276 pm), obwohl das Volumen allein beim Schmelzen um ca. 25% zunimmt.

3. Die Koordinationszahl für die nächsten Nachbarn, die aus der Fläche unter dem ersten Peak von  $g_{\text{NaCl}}$  ermittelt wird, ist  $5.8 \pm 0.1$  und somit nur wenig kleiner als im  $\text{NaCl}$ -Kristall.

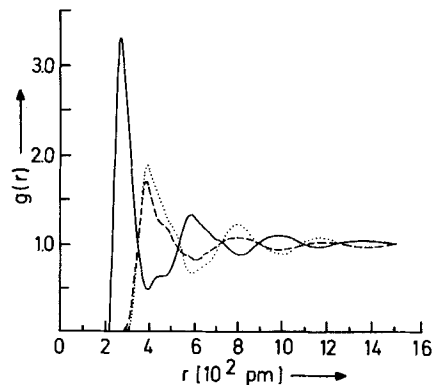


Abb. 1. Partielle radiale Verteilungsfunktionen in geschmolzenem Natriumchlorid bei 875 °C nach Messungen von Edwards et al. [29]:

—  $g_{\text{NaCl}}$ ; ---  $g_{\text{NaNa}}$ ; .....  $g_{\text{ClCl}}$ .

4.  $g_{\text{NaNa}}$  und  $g_{\text{ClCl}}$  sind nicht sehr verschieden voneinander. Wenn die Ionenradien ähnlicher werden, z. B. für  $\text{RbCl}$ , fallen die Funktionen  $g_{++}$  und  $g_{--}$  fast zusammen.

5. Die Maxima von  $g_{\text{NaNa}}$  und  $g_{\text{ClCl}}$  fallen in die Minima von  $g_{\text{NaCl}}$  und umgekehrt. Dies zeigt eine starke Tendenz zur Ladungskompensation, die oberhalb 500 pm fast vollständig ist.

6. Die Zahl der übernächsten (gleichgeladenen) Nachbarn beträgt  $13.0 \pm 0.5$ .

7. Der kürzeste Abstand zwischen Na und Cl beträgt 220 pm, zwischen Na und Na 270 pm und zwischen Cl und Cl 300 pm.

8. Da  $g_{\text{NaNa}}$  und  $g_{\text{ClCl}}$  bei Abständen unterhalb des ersten Minimums von  $g_{\text{NaCl}}$  bereits endliche Werte annehmen, befindet sich ein nicht zu vernachlässigender Anteil von gleichgeladenen Ionen in der ersten Koordinationssphäre.

9. Die Struktur in den partiellen Verteilungsfunktionen setzt sich bis zu Abständen oberhalb 1 nm fort, während die mittlere radiale Verteilungsfunktion

$$g_m(r) = 1/2 \cdot [g_{+-}(r) + 1/2 \cdot (g_{++}(r) + g_{--}(r))]$$

die aus einem einzigen Beugungsexperiment bestimmt werden kann, oberhalb von 500 pm kaum mehr Struktur aufweist.

Die Ergebnisse für die übrigen Alkalimetallhalogenide zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Abweichungen, die für  $\text{KCl}$  und  $\text{CsCl}$ <sup>[28]</sup> gefunden wurden, sind wahrscheinlich auf Meßfehler zurückzuführen<sup>[29]</sup>.

Die partiellen radialen Verteilungsfunktionen von  $\text{BaCl}_2$ <sup>[32]</sup> sind in Abbildung 2 wiedergegeben. Die auffälligsten Änderungen gegenüber den Alkalimetallhalogeniden sind:

1.  $g_{\text{BaBa}}$  und  $g_{\text{ClCl}}$  unterscheiden sich stark. Dies rührt zum größten Teil vom Ladungsunterschied her. Die geringe Strukturierung von  $g_{\text{ClCl}}$  gegenüber  $g_{\text{BaBa}}$  bei großen Abständen ist wahrscheinlich auf die größere Beweglichkeit der  $\text{Cl}^-$ -Ionen zurückzuführen.

2. Die Penetration der Chlorionen in ihre erste Koordinationssphäre ist erheblich.

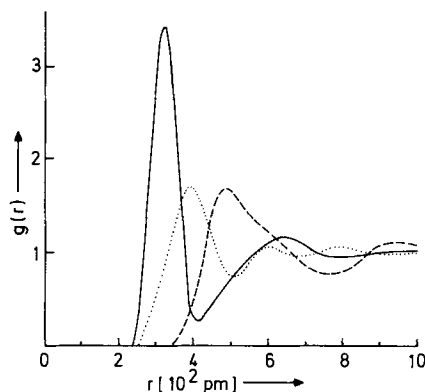


Abb. 2. Partielle radiale Verteilungsfunktionen in geschmolzenem Bariumchlorid bei 1025 °C nach Messungen von Edwards et al. [32]:

—  $g_{\text{BaCl}_2}$ ; ----  $g_{\text{BaBa}}$ ; .....  $g_{\text{ClCl}}$ .

Bisher fehlen Messungen der elastischen Neutronenstreuung an geschmolzenen Salzen bei erhöhten Drücken, so daß der Dichteinfluß auf die radialen Verteilungsfunktionen noch nicht experimentell bestimmt wurde.

### 2.2.2. Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen über Computersimulationen

Die Berechnung der partiellen radialen Verteilungsfunktionen in geschmolzenen Salzen ist sowohl mit der Monte-Carlo- als auch mit der moleküldynamischen Methode möglich. Bei der Simulation muß der Coulomb-Term im effektiven Paarpotential zerlegt und die Ewald-Summation<sup>[21, 23]</sup> ausgeführt werden, um quantitativ befriedigende Ergebnisse zu bekommen. Die bisher vorliegenden Resultate<sup>[20, 33]</sup> wurden zum überwiegenden Teil für Alkalimetallhalogenide erhalten. Hierbei erwies sich das Born-Mayer-Huggins-Potential [Gl. (13)] mit den Konstanten von Fumi und Tosi<sup>[22, 23]</sup> den anderen benutzten effektiven Paarpotentialen überlegen. Die berechneten radialen Verteilungsfunktionen stimmen in allen im vorigen Abschnitt hervorgehobenen wesentlichen Merkmalen mit den gemessenen überein. Das erste Maximum von  $g_{+-}$  erscheint bei den Rechnungen durchweg etwas höher und bei einem um 10 pm kürzeren Abstand. Für die Zahl der nächsten Nachbarn wird bei den Rechnungen ein etwas kleinerer Wert gefunden. Abbildung 3 zeigt dies am Beispiel von NaCl durch Vergleich der Messungen von Edwards et al.<sup>[29]</sup> mit Rechnungen von Lewis et al.<sup>[34]</sup>. Sie zeigt darüber hinaus, daß die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen durch Einführung eines Schalenmodells<sup>[75]</sup> auf die radiale Verteilungsfunktion in diesem Fall keinen nennenswerten Einfluß hat. Bei Salzen mit größerer Differenz der Ionenradien (z. B. NaI) beginnt der Einfluß der Polarisierbarkeit erkennbar zu werden<sup>[20]</sup>. Er wirkt sich hauptsächlich auf  $g_{++}$  aus, dessen erstes Maximum zu kleineren Abständen verschoben wird.

Radiale Verteilungsfunktionen für Erdalkalimetallhalogenide wurden von Rahman et al.<sup>[35]</sup> ( $\text{BeF}_2$ ) und von de Leeuw<sup>[36, 37]</sup> ( $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ) berechnet. Ein direkter Vergleich mit dem Experiment ist bisher nicht möglich, doch zeigen die für  $\text{SrCl}_2$  berechneten partiellen Verteilungsfunktionen die gleichen charakteristischen Merkmale wie die für  $\text{BaCl}_2$ <sup>[32]</sup> gemessenen (Abb. 2).

van Wechem<sup>[38]</sup> führte Rechnungen an  $\text{KNO}_3$  aus, wobei er das Nitrat-Ion als flache Scheibe mit einem Radius von 230 pm annahm und drei verschiedene Punktladungsmodelle verwendete. Wie zu erwarten, hängen die berechneten winkelabhängigen Verteilungsfunktionen stark vom Modell ab. Ein Vergleich mit dem Experiment ist noch nicht möglich.

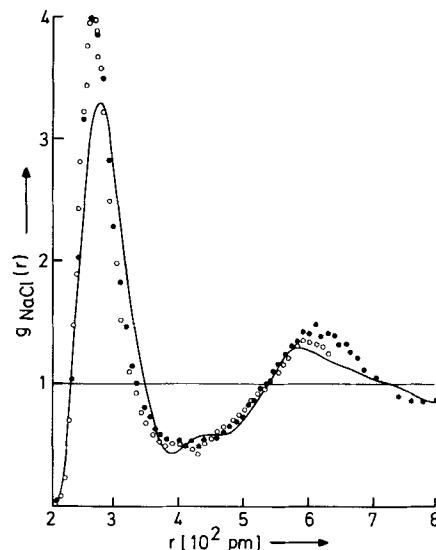


Abb. 3. Partielle radiale Verteilungsfunktion  $g_{\text{NaCl}}$  in geschmolzenem Natriumchlorid nach Sangster und Dixon [20]:

— Messungen [29] bei 1148 K;

..... MC-Rechnungen [34] bei 1073 K;

..... MD-Rechnungen mit Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen [75] bei 1427 K.

Den Einfluß der Dichte auf die radialen Verteilungsfunktionen zeigt Abbildung 4, in der Monte-Carlo-Ergebnisse für KCl<sup>[39]</sup> dargestellt sind. Hier fallen  $g_{++}$  und  $g_{--}$  innerhalb

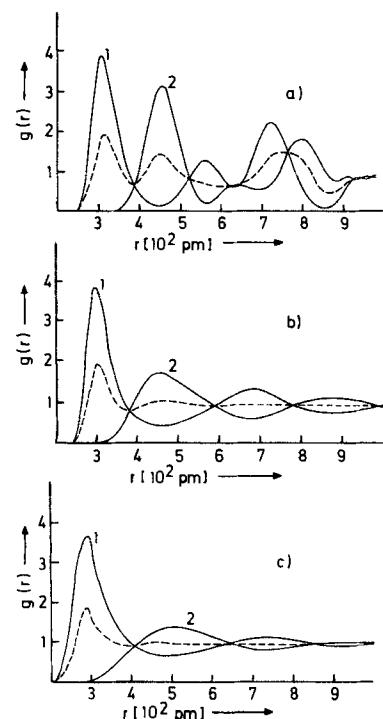


Abb. 4. Partielle radiale Verteilungsfunktionen in Kaliumchlorid nach Woodcock und Singer [39]: a) festes KCl; b) und c) flüssiges KCl (Temperaturen und Molvolumina siehe Tabelle 1). 1:  $g_{\text{KCl}}$ ; 2:  $g_{\text{KK}} = g_{\text{ClCl}}$ ; ----  $g_m = \frac{1}{2} g_{\text{KCl}} + g_{\text{KK}}$ .

Tabelle 1. Charakteristische Daten der in Abb. 4 dargestellten radialen Verteilungsfunktionen von Kaliumchlorid nach Monte-Carlo-Rechnungen [39].

Abb.	$T/K$	$V/\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	Zustand	$d_{+-}/\text{pm}$	$r_{+-}^{\text{max}}/\text{pm}$	$r_{+-}^{\text{min}}/\text{pm}$	$n_{+-}$	$d_{++}/\text{pm}$	$r_{++}^{\text{max}}/\text{pm}$	$r_{++}^{\text{min}}/\text{pm}$	$n_{++}$
4a	1045	41.48	fest	234	307	445	6.0	318	454	570	12.2
4b	1045	48.80	flüssig	233	296	455	5.5	298	438	675	15.6
4c	2874	97.60	flüssig	211	289	515	3.9	254	513	735	10.1

der Genauigkeitsgrenzen zusammen. Die charakteristischen Größen der in den drei Teilbildern wiedergegebenen Funktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Beim Schmelzen von KCl (Abb. 4, a→b) verschiebt sich das erste Maximum von  $g_{+-}$  zu kleinerem Abstand, obwohl das Volumen um etwa 20% zunimmt. Der Peak wird breiter, die Zahl der nächsten Nachbarn  $n_{+-}$  nimmt geringfügig ab. Der Abstand der dichtesten Annäherung  $d_{+-}$  bleibt konstant. Für die gleichgeladenen Ionen wird der Abstand im Maximum kleiner,  $n_{++}$  nimmt zu, und  $d_{++}$  nimmt deutlich ab. Beim Vergrößern des Volumens der Schmelze um einen Faktor zwei (Abb. 4, b→c) verringert sich der Abstand  $r_{+-}^{\text{max}}$  abermals bei gleichzeitiger Verminderung der Koordinationszahl. Hier deutet sich an, daß im Grenzfall sehr geringer Dichten  $r_{+-}^{\text{max}}$  sich dem Gleichgewichtsabstand im isolierten KCl-Molekül (267 pm) nähern und die Koordinationszahl  $n_{+-}$  dem Grenzwert eins zustreben muß. Wegen der höheren Temperatur und somit höheren kinetischen Energie der Ionen wird  $d_{+-}$  beträchtlich kleiner.

Wie dieses und andere Beispiele zeigen, bieten Computersimulationen eine Möglichkeit, die Struktur der geschmolzenen Salze mit radialsymmetrischen Ionen zu berechnen und dabei eine befriedigende Genauigkeit zu erreichen. Darüber hinaus lassen sie auch Berechnungen für Zustandsbereiche zu, die dem Experiment bisher unzugänglich sind.

### 2.2.3. Statistisch-mechanische Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen

Die analytische Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen aus dem Paarpotential stößt für dichte fluide Phasen allgemein auf große Schwierigkeiten, da in die Born-Green-Integrodifferentialgleichung, welche die beiden Funktionen miteinander verknüpft, die Dreiteilchenfunktion als weitere Unbekannte eingeht<sup>[26]</sup>. Die Lösung des Problems gelingt nur, wenn Annahmen über die radiale Verteilungsfunktion oder ihren Zusammenhang mit der Dreiteilchenfunktion gemacht werden (z. B. Percus-Yevick-Ansatz<sup>[40]</sup>). Die sich daraus ergebenden Verknüpfungsgleichungen von  $g(r)$  und  $u(r)$  können manchmal für einfache Modellpotentiale wie das Hartkugelpotential exakt, für realistischere Potentiale jedoch nur näherungsweise gelöst werden. Störungsrechnungen brachten bisher am meisten Erfolg<sup>[41]</sup>. Für einfache Flüssigkeiten (Argon) wurden Systeme aus harten oder weichen Kugeln, deren Durchmesser temperatur- oder dichteabhängig sein kann, als Bezugssystem für die Störungsrechnung verwendet. Es liegt nahe, für geschmolzene Salze ein System aus geladenen harten Kugeln bei einem ersten Versuch als Bezugssystem zu wählen. Monte-Carlo-Rechnungen von Larsen<sup>[42]</sup> an dem einfachsten solcher Systeme, in dem die entgegengesetzt geladenen Kugeln gleiche Durchmesser besitzen, haben gezeigt, daß es die wesentlichen Anforderungen an ein Bezugssystem für Ionenschmelzen erfüllt. Über Versuche, die radiale Verteilungsfunktion eines Bezugssystems aus harten geladenen Kugeln analytisch zu berechnen,

berichtet vor kurzem Gillan<sup>[43]</sup> sowie Parrinello und Tosl<sup>[25]</sup>. Bisher gelang die Lösung des Problems nur näherungsweise, und zwar in MSA-Näherung (mean spherical approximation)<sup>[44–46]</sup> und der selbstkonsistenten Ornstein-Zernike-Näherung (SCOZA)<sup>[47,48]</sup>. Beide Näherungen liefern wesentliche Merkmale der Monte-Carlo-Verteilungsfunktionen, weisen jedoch auch Mängel auf. So ergibt MSA physikalisch sinnlose negative Werte für  $g_{+-}(r)$  bei kleinen Werten von  $r$ . Eine rein analytische Behandlung eines für geschmolzene Salze geeigneten Bezugssystems, auf dem Störungsrechnungen für Ionenschmelzen mit realistischen Paarpotentialen aufgebaut werden könnten, steht noch aus.

## 2.3. Thermodynamische Eigenschaften

### 2.3.1. Statistisch-mechanische Berechnung

Die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften und die Herleitung einer Zustandsgleichung für einfache Salze ist mit den in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Methoden im Prinzip möglich. Die heute noch notwendigen Näherungen führen jedoch zu einigen Unzulänglichkeiten. Bei der MSA-Näherung erhält man thermodynamisch inkonsistente Resultate. Berechnet man z. B. den Druck über Gl. (9) oder Gl. (12), so sind die Ergebnisse unvereinbar. Die SCOZA-Näherung vermeidet diese Inkonsistenz durch Einführung von vier anpaßbaren Parametern. Als Folge davon können aber negative Werte des Druckes für Zustandsbereiche resultieren, in denen das System durchaus stabil ist<sup>[49]</sup>. Brauchbare Aussagen über thermodynamische Eigenschaften geschmolzener Salze lassen sich auf diese Weise derzeit noch nicht ermitteln.

### 2.3.2. Computersimulationen

Die Entwicklung der Computersimulationen mit dem Ziel, thermodynamische Daten geschmolzener Salze zu berechnen, ist an einigen Übersichtsartikeln<sup>[20,33,50]</sup> abzulesen. Die meisten Rechnungen liegen für Alkalimetallhalogenide vor bei Wertepaaren von Temperatur und Volumen, für die experimentell ein Druck von 1 atm gemessen wird. Das Born-Mayer-Huggins-Potential (13) liefert die beste Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen verbessert die Ergebnisse meist nicht. Tabelle 2 zeigt einen Vergleich von Monte-Carlo-Ergebnissen für KCl am normalen Schmelzpunkt mit experimentellen Daten. Die gute Übereinstimmung bei der Wärmekapazität (Molwärme) ist sicherlich zufällig. Die innere Energie kann verhältnismäßig genau berechnet werden. Wie die Tabelle verdeutlicht, liegen die Abweichungen für die übrigen Größen auch in diesem für die Rechnungen günstigen Beispiel zum größten Teil außerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. Der Fehler für den über das Virial berechneten Druck ist besonders groß. Schäfer und Klemm<sup>[54]</sup> weisen darauf hin, daß das Virial und damit der Druck we-

gen der großen Reichweite des Paarpotentials stark schwankt. Zur Berechnung brauchbarer Druckwerte ist daher eine Verbesserung der Statistik durch Vergrößerung des Volumens erforderlich, was bei konstanter Dichte eine erhebliche Vergrößerung der Teilchenzahl und damit der Rechenzeit bedeutet.

Tabelle 2. Monte-Carlo-Ergebnisse von *Woodcock* und *Singer* [39] sowie experimentelle Daten (vgl. Lit.) für geschmolzenes Kaliumchlorid bei 1045 K und 48.80 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>.

	MC	Exp.	Abweichung [%]	Lit.
$U/\text{kJ mol}^{-1}$	-629.4	-625.5	- 0.6	[51]
$P/\text{bar}$	670	1.01	—	[52]
$10^6 \kappa_T/\text{bar}^{-1}$	30.6	36.5	- 16.2	[53]
$10^4 \alpha_P/\text{K}^{-1}$	3.04	3.82	- 20.4	[52]
$\beta_V/\text{bar K}^{-1}$	9.93	10.5	- 5.4	[52, 53]
$C_P/\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	67.3	66.9	0.6	[51]
$C_V/\text{JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	51.7	46.9	10.2	[52]

Ein Vorzug der Computersimulationen ist, daß sie die von den einzelnen Termen des Paarpotentials (13) stammenden Anteile an den makroskopischen Größen erkennen lassen. Für KCl bei 1045 K und einem Molvolumen von 48.80 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> fanden *Woodcock* und *Singer*<sup>[39]</sup> folgende Beiträge (in kJ mol<sup>-1</sup>) zur gesamten potentiellen Energie von -655.5 kJ mol<sup>-1</sup>: Coulomb-Term -724.4, Abstoßung K<sup>+</sup>-K<sup>+</sup> 1.9, Abstoßung Cl<sup>-</sup>-Cl<sup>-</sup> 2.6, Abstoßung K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> 91.5,  $r^{-6}$ -Term -23.7,  $r^{-8}$ -Term -3.4. Eine Vernachlässigung des  $r^{-8}$ -Terms, der nur etwa 0.5% zur potentiellen Energie beiträgt, führt zu einer Volumenvergrößerung um etwa 5%.

Neben der großen Zahl auf Normaldruck bezogener Rechnungen gibt es auch einige für höhere Drücke. Deren Ergebnisse werden im nächsten Abschnitt mit experimentellen Daten verglichen.

### 2.3.3. Experimentelle Befunde

Thermodynamische Daten bei hohen Drücken wurden für geschmolzene Salze bisher ausschließlich aus *PVT*-Messungen gewonnen, die für die Alkalimetallnitrats<sup>[55-57]</sup>, Silbernitrat<sup>[55]</sup>, einige organische Salze<sup>[58-60]</sup>, Bismutchlorid<sup>[61]</sup> und Kaliumchlorid<sup>[62]</sup> mit verschiedenen Meßmethoden ausgeführt wurden. Bei Temperaturen nicht zu weit über der Schmelztemperatur lassen sich die gemessenen Dichteisothermen gut durch die Isothermengleichung von *Tait*<sup>[64]</sup> darstellen:

$$[\rho(P) - \rho(P_0)]/\rho(P) = A \ln[(B + P)/(B + P_0)] \quad (16)$$

Hierin ist  $P_0$  ein Bezugsdruck (meist 1 bar),  $A$  und  $B$  sind Konstanten.

Die *Tait*-Gleichung hat sich auch zur Darstellung der Dichteisothermen anderer Flüssigkeiten bewährt<sup>[65]</sup>, obwohl sie im Grenzfall unendlich hohen Druckes ein physikalisch unsinniges Resultat liefert. Für geschmolzenes KCl konnte die *Tait*-Gleichung zu einer Zustandsgleichung erweitert werden<sup>[63]</sup>. Dazu müssen  $A$  und  $B$  temperaturabhängig angesetzt werden. Mit

$$A(T) = A_0 + A_1(T - T_F) \quad (17)$$

$$B(T) = B_0 + B_1(T - T_F) + B_2(T - T_F)^2 \quad (18)$$

und den in Tabelle 3 angegebenen Werten für die Konstanten ist es möglich, die gemessenen *PVT*-Daten des geschmolzenen Kaliumchlorids bis 1325 K und 6 kbar darzustellen mit einer Standardabweichung von 0.04% in der Dichte, die um einen Faktor zehn kleiner ist als der Meßfehler (0.41%) bei den höchsten Drücken.

Die Genauigkeit der *PVT*-Daten und ihrer analytischen Darstellung reicht aus, um daraus andere thermodynamische Größen wie thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Kompressibilität und inneren Druck für das geschmolzene KCl als typischem Beispiel für eine Ionenschmelze als Funktion von Druck und Temperatur mit guter Genauigkeit zu berechnen. Enthalpie, Entropie, freie Enthalpie und Molwärmen können anhand der üblichen thermodynamischen Relationen für hohe Drücke aus ihren Werten bei Normaldruck berechnet werden.

Tabelle 3. Konstanten für die *Tait*-Gleichung mit temperaturabhängigen Parametern  $A$  und  $B$  nach Gl. (16)-(18).

Konstante	Wert
$T_F$	1043.5 K
$A_0$	0.093619
$A_1$	$7.2495 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
$B_0$	2750.5 bar
$B_1$	$-3.8324 \text{ bar K}^{-1}$
$B_2$	$3.4383 \cdot 10^{-3} \text{ bar K}^{-2}$

Die Kompressibilität von KCl ist in Abbildung 5 als Funktion des Druckes für verschiedene Temperaturen dargestellt. Sie ist bei Normaldruck erheblich kleiner als die normaler Flüssigkeiten, wird aber bei hohen Drücken mit ihnen vergleichbar. Dies zeigt, daß bei hohem Druck die individuellen Unterschiede im Paarpotential unbedeutend werden und die durch Größe und Gestalt der Teilchen bestimmten Abstoßungskräfte allein die Kompressibilität bestimmen.

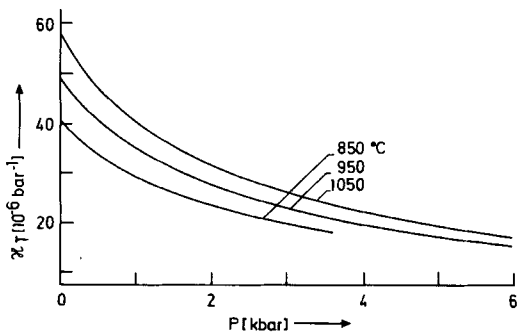


Abb. 5. Kompressibilität des geschmolzenen Kaliumchlorids [63].

Der innere Druck beträgt für KCl am Schmelzpunkt etwa 8.8 kbar. Auch für die geschmolzenen Nitrats wurden Werte um 10 kbar gefunden<sup>[66]</sup> gegenüber 2.5 bis 3.5 kbar für viele einfache Flüssigkeiten. Aus *PVT*-Messungen an Tetraalkylammonium-tetraalkylboraten und ihren isoelektronischen Kohlenwasserstoff-Analoga geht hervor, daß der innere

Druck der ionischen Flüssigkeiten stets um einen Faktor 1.5 höher ist als in der entsprechenden nichtionischen Flüssigkeit<sup>[59]</sup>. Für KCl durchläuft der innere Druck als Funktion des Volumens ein breites Maximum bei etwa 50 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> und fällt mit zunehmendem Volumen schwach, mit abnehmendem Volumen rasch ab. Dieser Abfall wurde bei den Computersimulationen<sup>[39]</sup> nicht gefunden. Dies zeigt neben anderen Befunden, daß die Abstoßung im verwendeten Paarpotential [Gl. (13)] zu weich ist.

Die Molwärme  $C_p$  von KCl ist in Abbildung 6 dargestellt. Die Werte bei Normaldruck wurden aus Schallgeschwindigkeitsmessungen von Bockris und Richards<sup>[53]</sup> berechnet. Die Molwärme wird mit zunehmendem Druck und mit steigender Temperatur geringer. Eine negative Temperaturabhängigkeit von  $C_p$  ist zwar ungewöhnlich, wurde aber auch für NaNO<sub>3</sub> und KNO<sub>3</sub><sup>[67]</sup>, für Wasser<sup>[68]</sup> und Quecksilber<sup>[69]</sup> gefunden. Die Computerrechnungen für KCl<sup>[39]</sup> zeigen den gleichen Trend. Auch  $C_v$  fällt mit steigender Temperatur.

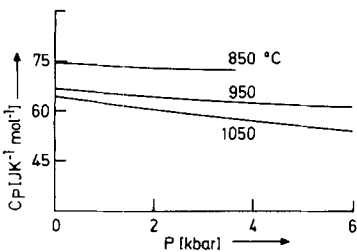


Abb. 6. Molwärme (Wärmekapazität) des geschmolzenen Kaliumchlorids [63].

Die experimentellen Daten für KCl eignen sich gut zum Vergleich mit den Ergebnissen der Computersimulationen über einen größeren Temperatur- und Dichtebereich. Tabelle 4 zeigt diesen Vergleich für die  $PVT$ -Daten mit den besten Rechnungen. Die Differenz zwischen den von Woodcock und Singer<sup>[39]</sup> mit der Monte-Carlo-Methode und dem Born-

Mayer-Huggins-Paarpotential berechneten und den gemessenen Dichten beträgt bis zu 2%. Das entspricht einer Druckdifferenz von ungefähr 850 bar. Monte-Carlo-Rechnungen von Larsen et al.<sup>[70]</sup> ergeben Dichteabweichungen von etwa 4%. Andere Rechnungen<sup>[71-74]</sup>, die nicht in die Tabelle aufgenommen und bei denen Dichteabweichungen bis zu 15% erhalten wurden, demonstrieren, daß die Monte-Carlo-Methode in Kombination mit dem Born-Mayer-Huggins-Paarpotential den anderen Rechnungen überlegen ist und daß die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Ionen für thermodynamische Größen keine Verbesserung bringt. Tabelle 5 zeigt einen Vergleich für die abgeleiteten Größen. Temperatur- und Druckabhängigkeit von thermischem Ausdehnungskoeffizienten, Kompressibilität, Spannungskoeffizienten und Molwärme, nicht aber die des inneren Druckes, werden im Trend durch die Simulationen richtig wiedergegeben. Die Abweichung von den gemessenen Größen ist jedoch in der Regel deutlich größer als der Meßfehler. Der Vergleich führt daher zu dem Schluß, daß die Computersimulationen auch in dem für sie günstigen Fall eines Salzes mit kugelsymmetrischen Ionen in einem für das Experiment schwer zugänglichen Zustandsbereich nicht die Genauigkeit guter Messungen erreichen.

Da genaue  $PVT$ -Messungen an geschmolzenen Salzen bei hohem Druck jedoch schwierig und zeitraubend sind, ist die Berechnung der Daten mit einer empirischen Zustandsgleichung für die Auswertung und Deutung anderer Messungen wünschenswert. Dazu hat sich die Gleichung

$$\rho(P, T) = \rho(P_0, T) / \{1 - 0.1 \ln[1 + 10P \cdot \kappa_T(P_0, T)]\} \quad (19)$$

als sehr nützlich erwiesen. Sie geht aus Gl. (16) hervor, wenn man  $A = 0.1$  und  $B(T) = 0.1 \cdot \kappa_T(P_0, T)^{-1}$  aus der Kompressibilität bei Normaldruck berechnet. Gl. (19) gibt die bisher gemessenen Dichten geschmolzener Salze einschließlich der organischen Salze im Druckbereich bis 5 kbar mit einer Genauigkeit von besser als 1% wieder. Es ist daher anzunehmen, daß sie auch bisher nicht gemessene  $PVT$ -Daten mit dieser Genauigkeit zu berechnen gestattet und damit den besten Computerrechnungen in diesem Punkt überlegen ist.

Tabelle 4.  $PVT$ -Daten von geschmolzenem KCl: Vergleich von Computersimulationsergebnissen („cal“-Werte; vgl. Lit.) mit experimentellen Werten [63].

Lit.	$T_{\text{cal}}$ [°C]	$\rho_{\text{cal}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$P_{\text{cal}}$ [bar]	$\rho_{\text{exp}}(T_{\text{cal}}, P_{\text{cal}})$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$\frac{100(\rho_{\text{cal}} - \rho_{\text{exp}})}{\rho_{\text{exp}}}$	$P_{\text{exp}}(T_{\text{cal}}, \rho_{\text{cal}})$ [bar]	$P_{\text{cal}} - P_{\text{exp}}$ [bar]
[39]	772	1.608	2820	1.635	-1.7	1967	853
	772	1.528	670	1.558	-2.0	29	641
	1033	1.528	3710	1.560	-2.0	2856	854
	1033	1.455	1440	1.465	-0.7	1260	180
	1033	1.389	(-30)	1.372	+1.3	195	-225
[70]	810	1.439	1	1.504	-4.3		
	810	1.491	810	1.544	-3.4		

Tabelle 5. Vergleich von Computersimulationsergebnissen [39] mit experimentellen Daten für geschmolzenes KCl.

$T$ [°C]	$P$ [bar]	$10^4 \alpha_P$ [K <sup>-1</sup> ]		$10^6 \kappa_T$ [bar <sup>-1</sup> ]		$\beta_V$ [bar K <sup>-1</sup> ]		$P_i$ [kbar]		$C_p$ [JK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	
		cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal	exp	cal	exp
772	2820	2.33	2.56	19.2	18.2	12.1	14.1	12.6	8.6	60.9	84.2
772	670	3.04	3.41	30.6	24.0	9.92	12.1	10.4	8.6	67.3	85.7
1033	3710	0.35	2.52	4.04	23.0	8.66	11.1	11.3	7.7	45.3	58.1
1033	1440	2.19	3.24	30.2	34.3	7.24	9.5	9.45	8.2	56.0	61.1
1033	(-30)	3.37	4.24	52.5	57.0	6.42	7.1	8.38	7.6	61.5	64.1

### 3. Transporteigenschaften

#### 3.1. Statistische Behandlung, Computersimulationen und inelastische Neutronenstreuung

Zur statistischen Behandlung der Transportvorgänge in dichten Flüssigkeiten werden zeitabhängige Verteilungsfunktionen benötigt, die das dynamische Verhalten beschreiben. Falls die gesamte potentielle Energie des Systems als Summe von Paarwechselwirkungen dargestellt werden kann, genügt zur Berechnung der makroskopischen Transporteigenschaften wie z. B. Viskosität oder Wärmeleitung die Kenntnis der Ein- und Zweiteilchenfunktionen. Für sie erhält man eine Integrodifferentialgleichung, die beide unbekannten Funktionen enthält. Eine Lösung der Gleichung ist nur mit zusätzlichen Annahmen möglich, die jeweils nur für bestimmte Zustandsbereiche (z. B. verdünnte Gase) brauchbar sind. Für dichte fluide Phasen haben *Rice* und *Alnatt* (siehe [28]) Gleichungen abgeleitet, die die Transportkoeffizienten aus molekularen Parametern und aus Verteilungsfunktionen zu berechnen ermöglichen. Sie zerlegen dazu das Paarpotential in einen Abstoßungsanteil, der durch das Hartkugelpotential repräsentiert wird, und in einen „weichen“ Anziehungsteil und berechnen die Einflüsse dieser beiden Teile auf die Transportkoeffizienten unabhängig voneinander. Die anhand der Rice-Alnatt-Theorie berechneten Transportkoeffizienten weichen bereits für einfache Flüssigkeiten erheblich von den experimentell ermittelten ab [28]. *Cafky* und *Babb* [76] berechneten die Transportkoeffizienten für verdichtete Gase mit dem Rice-Alnatt-Formalismus. Bei Annäherung an flüssigkeitsähnliche Dichten erhielten sie physikalisch nicht sinnvolle Resultate wie z. B. negative Viskositäten. Moleküldynamische Rechnungen von *Smedley* und *Woodcock* für flüssiges Argon und geschmolzenes Kaliumchlorid zeigen, daß die Kreuzkorrelationen zwischen den von Abstoßung und Anziehung herrührenden Kräften auf die Moleküle in beiden Fällen nicht vernachlässigbar sind und daher eine der Grundannahmen der Rice-Alnatt-Theorie nicht erfüllt ist [77].

Obwohl es zur Zeit weder möglich ist, eine Zweiteilchenkorrelationsfunktion für ein dichtes fluides System mit statistischen Methoden zu berechnen, noch sie mit befriedigendem Ergebnis mit den makroskopischen Transporterscheinungen zu verknüpfen, können Verbindungen zwischen zeitabhängigen Verteilungsfunktionen und experimentell zugänglichen Größen hergestellt werden. Ähnlich wie bei der elastischen kann man aus der inelastischen Neutronenstreuung einen Strukturfaktor  $S(\vec{Q}, \omega)$  ermitteln, der nun neben dem Impulsübertrag auch vom Energieübertrag  $\hbar\omega$  beim Streuprozess abhängt. Aus diesem Strukturfaktor erhält man durch zweifache Fourier-Transformation eine Zweiteilchenkorrelationsfunktion  $G(\vec{r}, t)$ . Sie wird van-Hove-Korrelationsfunktion genannt und gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Teilchen am Ort  $\vec{r}$  zur Zeit  $t$  zu finden, wenn zur Zeit  $t=0$  ein Teilchen am Ort  $\vec{r}=0$  war. Für  $t=0$  hängt sie auf einfache Weise mit der radialen Verteilungsfunktion zusammen

$$G(\vec{r}, 0) = \delta(r) + \rho g(r) = G^S(\vec{r}, 0) + G^J(\vec{r}, 0) \quad (20)$$

wobei der erste Summand  $G^S$  die Selbstkorrelation eines Teilchens und der zweite Summand die Kreuzkorrelationen zwischen verschiedenen Teilchen beschreibt.  $G^S$  kann aus

dem inkohärenten Anteil der Neutronenstreuung getrennt gewonnen werden.

Für geschmolzene Salze werden wiederum drei verschiedene Funktionen  $G_{\alpha\beta}(\vec{r}, t)$  ( $\alpha, \beta = +, -$ ) zur vollständigen Beschreibung benötigt, die über eine Isotopensubstitution bestimmt werden müßten. Bisher sind jedoch nur zwei Experimente zur inelastischen Neutronenstreuung an geschmolzenen Salzen bekannt [78, 79], beide ohne Isotopensubstitution. *Price* und *Copley* [78] ermittelten  $S(\vec{Q}, \omega)$  für RbBr, bei dem die Neutronenstreuungseigenschaften der beiden Kerne so beschaffen sind, daß das Experiment Information über die Dichteschwankungen in diesem Salz liefert. Sowohl das Streuexperiment als auch eine moleküldynamische Rechnung für dieses System [80] zeigen, daß die Dichteschwankungen stark gedämpft sind und in ähnlicher Weise abklingen wie in einer nichtionischen Flüssigkeit. Meßgenauigkeit und -bereich ( $Q$ ) reichten für die Berechnung von  $G(\vec{r}, t)$  nicht aus. Das zweite Experiment wurde an KBr [79] ausgeführt mit dem Ziel, Auskunft über die Ladungsfluktuationen bei hohen Frequenzen zu bekommen. Seine Genauigkeit reichte aber für sichere Aussagen nicht aus.

Die Verknüpfung der makroskopischen Transportkoeffizienten mit (verschiedenen) Zeitkorrelationsfunktionen des Gleichgewichtssystems wird durch die Annahme ermöglicht, daß eine von außen angebrachte Störung eine lineare Funktion der sie verursachenden Kraft ist und daß das System auf diese Störung reagiert wie auf statistische Schwankungen im Gleichgewichtszustand (Linear-Response-Theorie). Für den Selbstdiffusionskoeffizienten erhält man so eine Beziehung (siehe [25])

$$D = \frac{kT}{m} \int_0^\infty Z(t) dt \quad (21)$$

zur normierten Geschwindigkeitsautokorrelationsfunktion

$$Z(t) = \langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_i(0) \rangle / \langle \vec{v}_i(0)^2 \rangle \quad (22)$$

Das Symbol  $\langle \rangle$  bedeutet Mittelung über alle Ionen und verschiedene Zeitnullpunkte.

Die spezifische elektrische (Gleichstrom-)Leitfähigkeit eines Salzes vom MX-Typ (Alkalimetallhalogenide) ergibt sich zu

$$\sigma = \frac{\rho e^2}{\mu} \int_0^\infty J(t) dt \quad (23)$$

worin  $\mu$  die reduzierte Masse der beiden Teilchen ist und

$$J(t) = \langle \vec{j}(t) \vec{j}(0) \rangle / \langle \vec{j}(0)^2 \rangle \quad (24)$$

die normierte Autokorrelationsfunktion des elektrischen Stromes

$$\vec{j}(t) = \sum_{i=1}^N z_i \vec{v}_i(t) \quad (25)$$

In Gl. (25) ist über alle Teilchen zu summieren.  $J(t)$  enthält daher Terme, die ihren Ursprung in der Kreuzkorrelation der Geschwindigkeiten verschiedener Teilchen haben. Es läßt sich zeigen, daß diese Terme für Abweichungen von der Nernst-Einstein-Beziehung verantwortlich sind, die bei geschmolzenen Salzen experimentell gefunden werden. Für ein Modellsystem für ein geschmolzenes Salz, in dem sich die



beiden Ionensorten nur durch das Vorzeichen ihrer Ladung unterscheiden, läßt sich diese Abweichung ausdrücken durch  $\Delta$  in

$$\sigma = \frac{\rho e^2}{kT} (D_+ + D_-) (1 - \Delta) \tag{26}$$

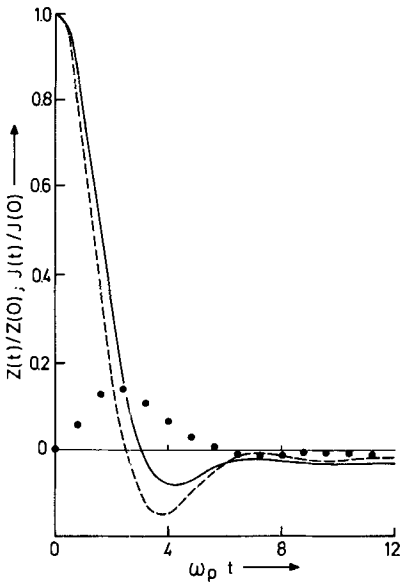


Abb. 7. Normierte Autokorrelationsfunktionen der Geschwindigkeit (—) und des elektrischen Stromes (---) und ihre Differenz (•••••) als Funktion der Zeit [81, 82].  $\omega_p^2 = 4 \pi \rho e^2 / m$ .

Abbildung 7 zeigt die normierten Autokorrelationsfunktionen der Geschwindigkeit und des elektrischen Stroms nach moleküldynamischen Rechnungen von *Hansen und McDonald*<sup>[80, 81]</sup> an einem solchen einfachen Modellsystem. Die Korrelationsfunktionen nehmen nach einer charakteristischen Zeit negative Werte an. Das bedeutet, daß sich die Ionen im Mittel nach Ablauf dieser Zeit nach Zusammenstoß mit ihren Nachbarn in der entgegengesetzten Richtung bewegen. Danach geht die Korrelation verloren. Abbildung 7 zeigt auch die Differenz der beiden Korrelationsfunktionen, aus der sich  $\Delta = 0.19$  ergibt, ein Wert, der nahezu mit dem für NaCl gemessenen (0.18) übereinstimmt. *Ciccotti et al.*<sup>[83]</sup> führten moleküldynamische Rechnungen mit einem realistischen Paarpotential [Gl. (13)] aus. Tabelle 6 zeigt die von ihnen berechneten Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten von Alkalimetallhalogeniden, ihre spezifische Leitfähigkeit sowie die Viskosität und deren gute Übereinstimmung mit gemessenen Daten, besonders für Leitfähigkeit und Viskosität.

Wegen der überaus langen Rechenzeiten bei der Berechnung von Transportkoeffizienten von geschmolzenen Salzen wurden deren Temperatur- und Dichteabhängigkeit bisher nicht berechnet.

### 3.2. Experimentelle Untersuchungen

Bei frühen Messungen von Diffusionskoeffizienten<sup>[84, 85]</sup> und Viskositäten<sup>[86–88]</sup> geschmolzener Alkalimetallnitratre bei erhöhtem Druck wurden Gase zur Druckübertragung verwendet, die sich während der Messungen in dem Salz lösten und so die Ergebnisse verfälschten. Die gemessenen Druckabhängigkeiten der Transportkoeffizienten hängen von der Gasart ab und besagen somit wenig über das reine Salz.

*Cleaver und Herdlicka*<sup>[89]</sup> maßen den Interdiffusionskoeffizienten von Silberionen in geschmolzenen Alkalimetallnitraten mit einer chronopotentiometrischen Methode bis 1 kbar. Das Aktivierungsvolumen für die Diffusion der Silberionen steigt von 5.6 cm<sup>3</sup> mol<sup>−1</sup> in NaNO<sub>3</sub> auf 13.7 cm<sup>3</sup> mol<sup>−1</sup> in CsNO<sub>3</sub> und ist damit größer als das Aktivierungsvolumen für die molare Leitfähigkeit des jeweiligen Lösungsmittels (vgl. Tabelle 8). Daraus wurde gefolgert, daß die erste Koordinationssphäre von Ag<sup>+</sup> in den Nitraten mit der Größe und polarisierenden Wirkung der Kationen des Lösungsmittels verändert wird.

Die im Bereich hoher Drücke am besten untersuchte Transporteigenschaft von geschmolzenen Salzen ist ihre elektrische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit eines geschmolzenen Salzes kann durch

$$\sigma = \sum_i \rho_i |z_i| e \mu_i \tag{27}$$

ausgedrückt werden, worin  $\mu_i$  die Beweglichkeit der Ionen vom Typ  $i$  ist. Summiert wird über alle Ionenarten  $i$ . Die  $\mu_i$  sind nicht unabhängig voneinander. Für  $\rho_i = \nu_i \alpha \rho_0 = \nu_i \alpha N_A / V_m$ , worin  $\nu_i$  ein stöchiometrischer Koeffizient,  $\rho_0$  die Teilchendichte der Moleküle im vollständig undissoziierten Zustand,  $\alpha$  der Dissoziationsgrad,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $V_m$  das Molvolumen sind, ergibt sich

$$\sigma = \sum_i \nu_i |z_i| e N_A \alpha \mu_i / V_m \tag{28}$$

Die Leitfähigkeit kann danach auf drei Wegen durch Variation von Temperatur und Druck verändert werden:

1. über das Molvolumen,
2. über die Beweglichkeit der Ionen,
3. über den Dissoziationsgrad.

Zur Trennung der drei Effekte ist es zweckmäßig, zunächst Salze zu untersuchen, für die  $\alpha = 1$ , d. h. die vollständig in

Tabelle 6. Vergleich von Transportkoeffizienten aus MD-Rechnungen [83] mit experimentellen Daten [14].

Salz		<i>T</i> [K]	<i>V</i> [cm <sup>3</sup> mol <sup>−1</sup> ]	<i>D</i> <sub>+</sub> [10 <sup>−5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>−1</sup> ]	<i>D</i> <sub>−</sub> [10 <sup>−5</sup> cm <sup>2</sup> s <sup>−1</sup> ]	$\sigma$ [Ω <sup>−1</sup> cm <sup>−1</sup> ]	$\eta$ [10 <sup>−3</sup> kg m <sup>−1</sup> s <sup>−1</sup> ]
LiF	cal	1287	15.00	13.6	11.3	12.1	1.14
	exp					9.3	
NaCl	cal	1262	39.10	10.6	9.9	4.2	0.87
	exp			14.0	10.1	4.2	0.83
NaI	cal	1081	57.46	9.4	6.8	2.5	1.08
	exp			10.5	5.9	2.7	1.01
RbCl	cal	1119	56.48	5.0	5.2	1.81	0.99
	exp			6.6	5.8	1.81	0.90

Ionen dissoziiert sind. Dies bedeutet hier nicht wie bei verdünnten Lösungen eine räumliche Trennung der entgegengesetzt geladenen Ionen, sondern daß der erste Peak der radialen Verteilungsfunktion  $g_{+-}$  bei kleinen Werten für  $r$ , die etwa dem Gleichgewichtsabstand der Ionen im isolierten Molekül entsprechen, keine Besonderheit zeigt. Die Leitfähigkeit solcher Salze wurde an vielen Beispielen untersucht. Dazu gehören die Alkalimetallhalogenide<sup>[90-93]</sup>, -nitrate<sup>[94-99]</sup>, andere Oxoanionensalze<sup>[99-100]</sup> und einige organische Salze<sup>[101, 102]</sup>. Abbildung 8 zeigt als Beispiel die spe-

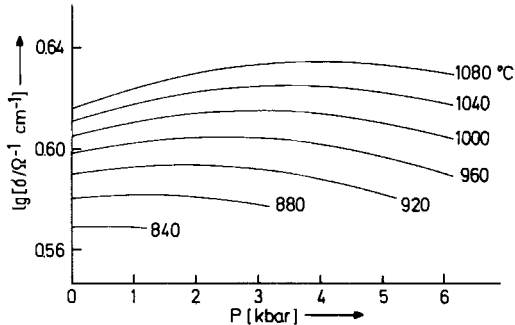


Abb. 8. Spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Natriumchlorids [92].

zifische Leitfähigkeit von geschmolzenem NaCl als Funktion des Druckes bis 6 kbar für Temperaturen bis 1080 °C. Bei den niedrigsten Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit monoton mit steigendem Druck ab. Bei höheren Temperaturen durchläuft sie zunächst ein Maximum, das mit steigender Temperatur ausgeprägter wird und sich zu höheren Drücken verschiebt. Dieses Verhalten kommt durch die Überlagerung der beiden ersten oben genannten Effekte zustande. Bei niedriger Temperatur, wo die Dichte hoch und die Kompressibilität gering sind, bestimmt der Druckeinfluß auf die Beweglichkeit der Ionen die Leitfähigkeit. Bei hoher Temperatur, wo anfangs die Dichte klein und die Kompressibilität groß sind, überwiegt zunächst der Einfluß auf das Molvolumen und erst bei höherem Druck wird der Einfluß auf die Ionenbeweglichkeit wieder vorherrschend. Abbildung 9 zeigt den Einfluß der Ionengröße auf die Druckabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit. Anionenaustausch bei den Natriumsalzen ändert kaum etwas; mit zunehmender Anionengröße verschiebt sich das Maximum leicht zu geringeren

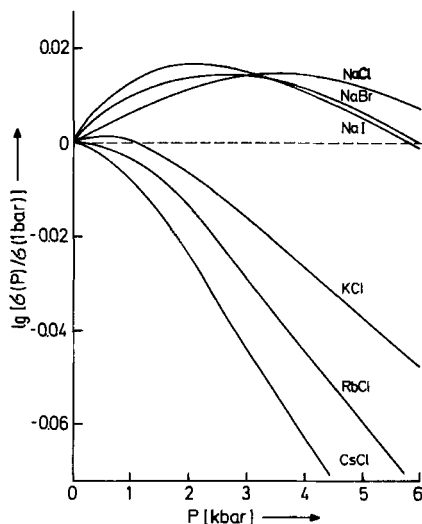


Abb. 9. Einfluß der Ionengröße auf die Druckabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit geschmolzener Alkalimetallhalogenide bei 1040 °C [92].

Drücken. Austausch der Kationen bei den Chloriden bewirkt dagegen eine starke Veränderung: Während die Leitfähigkeit beim KCl noch ein schwaches Maximum durchläuft, fällt sie beim RbCl und CsCl monoton ab. Bei noch höheren Temperaturen, für die bisher allerdings noch keine Messungen vorliegen, würde sich auch für diese Salze ein Maximum zeigen. Druckmaxima in der spezifischen Leitfähigkeit wurden bei Nitraten und anderen Salzen von Oxosäuren nicht gefunden, da sie wegen beginnender Zersetzung nur in engen Temperaturbereichen untersucht werden können (Ausnahme: Lithiumsalze).

Ob die für das Auftreten des Maximums gegebene Erklärung zutrifft, kann durch Multiplikation der spezifischen Leitfähigkeit mit dem gemessenen oder mit Gl. (19) berechneten Molvolumen geprüft werden. Man erhält so die molare Leitfähigkeit

$$\Lambda = \sigma V_m = \sum_i \nu_i |z_i| e N_A \alpha \mu_i \quad (29)$$

Falls  $\alpha = 1$ , sollte die Druckabhängigkeit dieser Größe die Druckabhängigkeit der Ionenbeweglichkeit allein wiedergeben. Als Beispiel für das Resultat zeigt Abbildung 10 die molare Leitfähigkeit von NaCl. Tatsächlich ist das Maximum verschwunden, und die Beweglichkeit der Ionen fällt im ganzen Bereich monoton mit steigendem Druck. Druck- und Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit lassen sich durch das Aktivierungsvolumen  $\Delta V_A$  bzw. die isobare und isochore Aktivierungsenergie  $(E_A)_P$  und  $(E_A)_V$  ausdrücken, die durch die Gleichungen

$$\begin{aligned} \Delta V_A &= -RT(\partial \ln \Lambda / \partial P)_T \\ (E_A)_P &= -R(\partial \ln \Lambda / \partial (1/T))_P \\ (E_A)_V &= -R(\partial \ln \Lambda / \partial (1/T))_V \end{aligned} \quad (30)$$

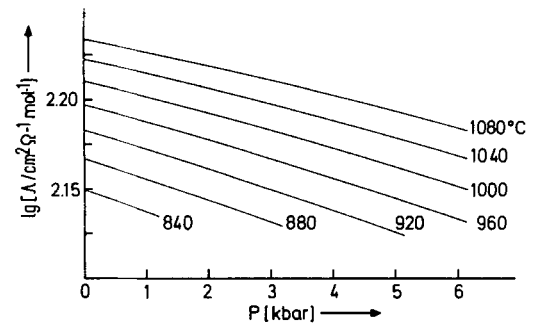


Abb. 10. Molare Leitfähigkeit des geschmolzenen Natriumchlorids [92].

definiert sind. Wie aus den Steigungen der Isothermen in Abbildung 10 hervorgeht, nimmt  $\Delta V_A$  mit steigender Temperatur ab und ist nicht ganz druckunabhängig. Die Aktivierungsenergien nehmen mit steigendem Druck zu.

Die an Alkalimetallhalogeniden für 1000 °C und 5 kbar bestimmten Aktivierungsgrößen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Das Aktivierungsvolumen nimmt mit steigender Ionengröße zu. Der Einfluß des Anions ist erheblich schwächer als der des Kations. Die Aktivierungsenergien sind nicht stark von der Ionengröße abhängig. Ähnliche Verhältnisse findet man auch bei den Alkalimetallnitraten (vgl. Tabelle 8). Das Lithiumnitrat weist ein sehr kleines Aktivierungsvolumen auf und eine deutlich höhere isochore Aktivierungsenergie als die übrigen Nitrats. Dies ist wegen der geringen Größe von  $\text{Li}^+$  (Ionenradius 60 pm), die erheblich

Tabelle 7. Aktivierungsvolumen und -energien für geschmolzene Alkalimetallhalogenide bei 1000 °C und 5 kbar [92].

	$\Delta V_A$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]			$(E_A)_P$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]			$(E_A)_V$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]		
	Cl	Br	I	Cl	Br	I	Cl	Br	I
Na	2.6	3.2	3.8	13.1	13.0	12.3	7.8	6.1	5.7
K	4.8	5.9	6.9	17.0	18.2	17.8	9.6	6.7	6.3
Rb	6.0	6.4	7.4	18.6	18.6	18.7	7.5	5.5	6.2
Cs	7.0	8.6	8.7	19.2	19.4	19.3	7.4	7.3	7.7

Tabelle 8. Aktivierungsvolumen und -energien für geschmolzene Alkalimetallnitrate bei 400 °C und 1 bar [96].

	$\Delta V_A$ [cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ]	$(E_A)_P$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$(E_A)_V$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]	$(E_A)_V / (E_A)_P$
LiNO <sub>3</sub>	0.7	15.1	14.6	0.97
NaNO <sub>3</sub>	3.7	13.4	8.8	0.66
KNO <sub>3</sub>	6.3	15.5	7.9	0.51
RbNO <sub>3</sub>	7.2	16.7	7.5	0.45
CsNO <sub>3</sub> [a]	8.3	15.3	7.1	0.46

[a] Bei 450 °C.

geringere Ionenabstände und damit eine stärkere Coulomb-Anziehung als in den anderen Fällen zuläßt, zu erwarten. Die letzte Spalte von Tabelle 8 gibt das Verhältnis der isochoren zur isobaren Aktivierungsenergie an, das ein Maß für den nicht zur Volumenvergrößerung benötigten Anteil der isobaren Aktivierungsenergie ist. Auch für andere vollständig dissoziierte Salze findet man mit wenigen erklärbaren Ausnahmen die hier dargestellte Abhängigkeit der Aktivierungsgrößen vom Ionenradius, so daß Abschätzungen der Temperatur- und Druckabhängigkeiten der molaren Leitfähigkeit und damit der Ionenbeweglichkeiten auch für solche Salze möglich sind, für die noch keine Messungen vorliegen.

Bei allen bisher untersuchten geschmolzenen Salzen, die nicht zur Glasbildung neigen, beträgt das Aktivierungsvolumen ungefähr 10 Prozent des Molvolumens oder weniger, während es bei festen Ionenleitern 50 Prozent erreichen kann. Falls dieser Unterschied durch die Volumenzunahme beim Schmelzen und die damit entstehende Möglichkeit verursacht wird, durch thermische Dichteschwankungen Hohlräume von der Größe der Ionen im flüssigen Salz zu schaffen, müßte sich bei sehr hohen Dichten der Ladungstransportmechanismus ändern, da dort die Hohlräume sicherlich für die Ionen zu klein werden. Um dies zu prüfen, wurde die Leitfähigkeit von KCl bis 50 kbar und 1500 °C in einer Belt-Apparatur gemessen<sup>[103]</sup>. Abbildung 11 zeigt das Ergebnis.

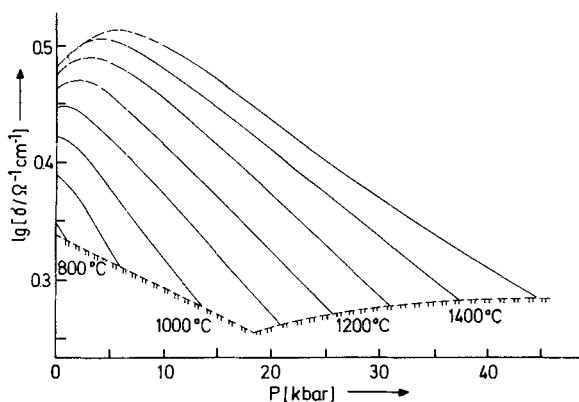


Abb. 11. Spezifische Leitfähigkeit des geschmolzenen Kaliumchlorids bis zu Drücken von 50 kbar [103].

Die Steigung der Leitfähigkeitsisothermen ändert sich nur wenig. Für eine Änderung des Leitfähigkeitsmechanismus gibt es kein Anzeichen, obwohl die höchsten erreichten Dichten größer als die des festen KCl bei Normalbedingungen sind.

Frühere Messungen an den Alkalimetallnitraten bis 50 kbar<sup>[98]</sup> zeigten in einem Druckbereich von 5 kbar eine Abnahme des Aktivierungsvolumens auf die Hälfte seines Niederdruckwertes. Der Übergang wurde für NaNO<sub>3</sub> bei 20 kbar, für KNO<sub>3</sub> bei 14 kbar und für RbNO<sub>3</sub> bei 9 kbar gefunden und trat für LiNO<sub>3</sub> im ausgemessenen Druckbereich nicht auf. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der Änderung der rotatorischen Bewegung des Nitrations bei zunehmender Dichte zusammen.

Aus Messungen der Leitfähigkeit der Lithiumhalogenide von Cleaver et al.<sup>[91]</sup> bis 1 kbar und von Ransford et al.<sup>[93]</sup> bis 6 kbar ergibt sich, daß bei diesen Salzen nicht nur die spezifische, sondern auch die molare Leitfähigkeit als Funktion des Druckes ein Maximum durchläuft. Dies ist am Beispiel von LiBr in Abbildung 12 dargestellt. Es ist wahrscheinlich,

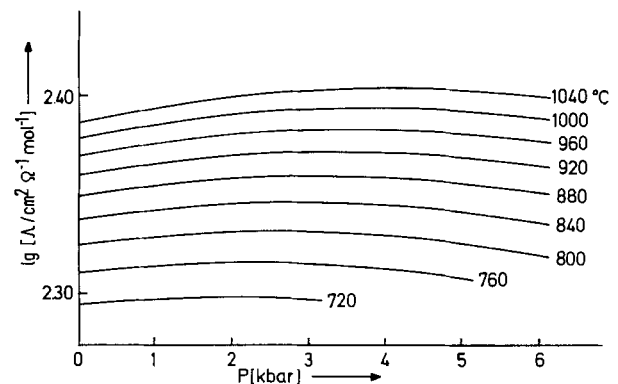


Abb. 12. Molare Leitfähigkeit des geschmolzenen Lithiumbromids [93].

daß dieses Verhalten durch die starke polarisierende Wirkung von Li<sup>+</sup> zustande kommt, die zu einer besonders starken Bindung des Lithiumions an eines der Anionen in seiner ersten Koordinationssphäre führt. Bei Dichteerhöhung wird der Effekt durch die Verringerung des mittleren Abstandes der übrigen benachbarten Anionen zum Lithiumion vermindert und Li<sup>+</sup> dadurch beweglicher. Eine ähnliche Erscheinung wurde an Kristallen von Alkalimetallhalogeniden beobachtet, die mit dem entsprechenden Lithiumsalz dotiert worden waren. Dort befindet sich das Lithiumion nicht auf einem Kationengitterplatz, sondern leicht zu einem der benachbarten Anionen hin verschoben. Durch Druckanwendung wird es in Richtung auf den Gitterplatz verschoben und dadurch beweglicher<sup>[104, 105]</sup>.

Der hier diskutierte Befund zeigt jedoch die Grenzen des Konzepts auf, die Druckeinflüsse auf die molare Leitfähig-

keit in einen Dissoziations- und einen Beweglichkeitsanteil zu zerlegen. Der zur Erklärung der Leitfähigkeitszunahme der Lithiumhalogenide herangezogene Vorgang kann sowohl als Beweglichkeitszunahme wie auch als Anstieg der Dissoziation interpretiert werden.

#### 4. Der Übergang vom Isolator zum Ionenleiter

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, erfährt ein Salz bei einer Zustandsänderung von kleiner zu großer Dichte einen Übergang vom Isolator zum Ionenleiter, der durch die Dissoziation der Moleküle in Ionen mit zunehmender Dichte zustandekommt. Dieser Übergang vollzieht sich bei niedriger Temperatur sprunghaft, wenn die Sättigungsdichte erreicht ist und das Salz kondensiert. Bei überkritischen Temperaturen kann der Übergang jedoch kontinuierlich erfolgen. Messungen von spezifischer Leitfähigkeit und *PVT*-Daten in diesem Bereich können Auskunft über die Art und Weise des Übergangs geben. Die für eine solche Untersuchung am besten geeigneten Alkalimetallhalogenide haben kritische Temperaturen im Bereich um 3000 K<sup>[106]</sup>, zu hoch für statische Hochdruckexperimente. Die Alkalimetallnitratre und andere Oxoanionensalze zersetzen sich aber schon weit unterhalb ihrer kritischen Temperatur. Die ersten Messungen im überkritischen Bereich eines Salzes wurden deshalb an Bismutchlorid ausgeführt<sup>[61, 107]</sup>, das eine kritische Temperatur von 905 °C aufweist und beim normalen Schmelzpunkt ein guter Ionenleiter ist ( $\sigma = 0.4 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Das Ergebnis dieser experimentell schwierigen Untersuchung zeigt Abbildung 13, wo die spezifische Leitfähigkeit von  $\text{BiCl}_3$  als Funktion der Temperatur bis 1200 °C bei Drücken bis 4 kbar dargestellt ist. Die Leitfähigkeit ändert sich im ausgemessenen Bereich um etwa sechs Größenordnungen. Eine so starke Änderung kann nicht auf den in Abschnitt 3.2 diskutierten Beweglichkeitseffekt zurückgehen.

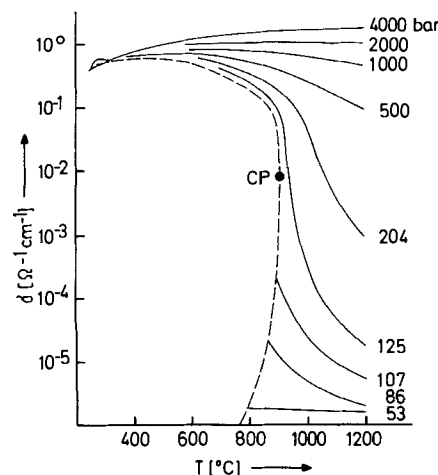


Abb. 13. Spezifische Leitfähigkeit des Bismutchlorids im überkritischen Bereich [107].

In der Nähe des kritischen Punktes (CP), wo sich die Dichte rasch ändert, ist die spezifische Leitfähigkeit von  $\text{BiCl}_3$  extrem temperatur- und druckabhängig. Mit dem ebenfalls gemessenen Molvolumen<sup>[61]</sup> läßt sich die molare Leitfähigkeit berechnen. Sie steigt im untersuchten Bereich, in dem sich die Dichte um einen Faktor 20 ändert, bei konstanter Temperatur mit zunehmender Dichte um fünf Grö-

ßenordnungen, durchläuft ein Maximum und fällt dann wieder, weil das Salz bei hohen Dichten vollständig dissoziiert ist und der Dichteinfluß auf die Beweglichkeit schließlich allein bestimmend wird. In diesem Bereich haben Aktivierungsvolumen ( $3.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ) und isochore Aktivierungsenergie ( $10.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) Werte, die für vollständig dissoziierte Salze typisch sind, während im Bereich geringer Dichten die isobare Aktivierungsenergie bis zu  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$  betragen kann und das Aktivierungsvolumen stark negative Werte annimmt.

Mit der plausiblen Annahme, daß die Dissoziationsreaktion



ist, und mit einer Abschätzung der Ionenbeweglichkeit kann nach Gl. (29) der Dissoziationsgrad des Salzes abgeschätzt werden. Das Ergebnis zeigt Abbildung 14, wo der Dissoziationsgrad mit der durch die Abschätzung der Beweglichkeit

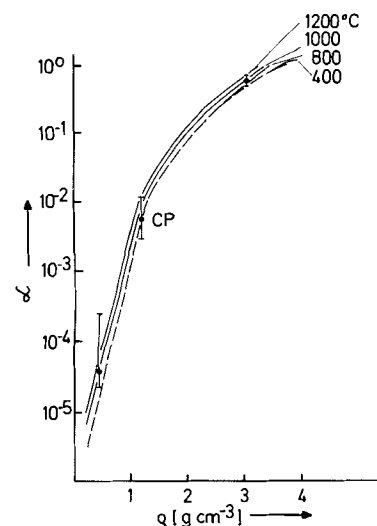


Abb. 14. Dissoziationsgrad des Bismutchlorids [107].

bedingten Fehlerbreite als Funktion der Dichte dargestellt ist. Bei den höchsten Dichten erreicht der Dissoziationsgrad den Wert 1, während er bei der niedrigsten Dichte von  $0.2 \text{ g cm}^{-3}$  etwa  $10^{-5}$  beträgt. Die Begünstigung der Dissoziation mit zunehmender Dichte ist eine Folge der starken Volumenabnahme beim Ablauf der Dissoziationsreaktion. Die dabei gebildeten Ionen lösen einen Elektrostriktionseffekt aus, da sie die verbleibenden Moleküle in ihre „Solvathüllen“ zwingen. Bei konstanter Dichte nimmt der Dissoziationsgrad mit der Temperatur nur geringfügig zu. Am kritischen Punkt (CP) ist nur 1% der  $\text{BiCl}_3$ -Moleküle in Ionen dissoziiert, Bismutchlorid also eine molekulare Flüssigkeit.

Die Befunde an Bismutchlorid werfen die Frage auf, wie sich die Dissoziation bei anderen Salzen, die bei Normaldruck entweder bessere oder schlechtere Ionenleiter sind, mit der Dichte verändert und bei welchen Dichten  $\alpha = 1$  erreicht wird. Wie schon erwähnt, gibt es noch keine Informationen über die Alkalimetallhalogenide. Es gibt jedoch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit<sup>[108]</sup> und Dichte<sup>[109]</sup> von *Buback* und *Franck* an geschmolzenem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , das als Pseudoalkalimetallhalogenid betrachtet werden kann und das bei Temperaturerhöhung unter Druck zu einer gut leitenden Flüssigkeit schmilzt. Bis 30 K unter der kritischen Temperatur von

882 °C konnte die Leitfähigkeit der Schmelze unter ihrem Dampfdruck gemessen werden. Sie steigt bis dahin kontinuierlich an im Gegensatz zu BiCl<sub>3</sub> (Abb. 13) und anderen geschmolzenen Salzen<sup>[110–112]</sup>. NH<sub>4</sub>Cl scheint daher an seinem kritischen Punkt im wesentlichen eine ionische Flüssigkeit zu sein.

Die geschmolzenen Quecksilber(II)-halogenide sind bei Normaldruck schlechte Ionenleiter (vgl. Tabelle 9). Das deutet darauf hin, daß sie nur in geringem Ausmaß dissoziiert sind. Ihre Leitfähigkeit wurde als Funktion des Druckes gemessen<sup>[113–117]</sup>. Sie steigt bei konstanter Temperatur mit zunehmendem Druck stark an. Bis 6 kbar hat sie z. B. beim HgBr<sub>2</sub> um etwa zweieinhalb Größenordnungen zugenommen. Die molare Leitfähigkeit durchläuft als Funktion der Dichte wie beim BiCl<sub>3</sub> ein Maximum, das anzeigt, daß die Salze dort nahezu vollständig dissoziiert sind und die Leitfähigkeit durch den Dichteinfluß auf die Beweglichkeit der Ionen bestimmt wird. Das Maximum liegt für HgI<sub>2</sub> bei 9.5 kbar<sup>[116]</sup>. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeiten können die Dichten ermittelt werden, bei denen diese Salze den vollständig dissoziierten Zustand erreicht haben. Sie sind als reduzierte Dichten in Tabelle 9 eingetragen.

Tabelle 9. Dissoziationsverhalten geschmolzener Salze und polarer Flüssigkeiten: Größenordnung der spezifischen Leitfähigkeit bei Normaldruck (Spalte 2) und reduzierte Dichte  $\rho_r = \rho/\rho_\infty$ , bei der vollständige Dissoziation erreicht wird (Spalte 3).

	$\sigma/\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	$\rho_r$
NH <sub>4</sub> Cl	1	≈ 1
BiCl <sub>3</sub>	10 <sup>-1</sup>	3.2
HgI <sub>2</sub>	10 <sup>-2</sup>	3.9
HgBr <sub>2</sub>	10 <sup>-3</sup>	4.2
HgCl <sub>2</sub>	10 <sup>-5</sup>	4.4
H <sub>2</sub> O	10 <sup>-7</sup>	6.3
NH <sub>3</sub>		≈ 7

Ein ähnliches Verhalten wie die Quecksilberhalogenide zeigt eine Reihe von anderen, bei Normaldruck nicht vollständig dissoziierten Salzen wie AlI<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>, InI<sub>3</sub>, BiI<sub>3</sub> und CdI<sub>2</sub>, deren Leitfähigkeiten von Cleaver et al.<sup>[117]</sup> gemessen wurden.

Es liegt daher nahe anzunehmen, daß auch viele andere unter Normalbedingungen nicht oder kaum dissoziierte Verbindungen, deren Moleküle aus mindestens zwei Bestandteilen mit verschiedener Elektronegativität aufgebaut sind, mit zunehmender Dichte in den dissoziierten Zustand übergehen. So haben Messungen der Leitfähigkeit des Wassers bis 1000 °C und 100 kbar von Holzappel und Franck<sup>[118]</sup> ergeben, daß das Ionenprodukt unter diesen Bedingungen, bei denen die Dichte des Wassers etwa 1.6 g cm<sup>-3</sup> beträgt, um etwa zwölf Größenordnungen größer ist als im flüssigen Wasser unter Normalbedingungen. Mehr als 0.1% der H<sub>2</sub>O-Moleküle ist dort bereits in Ionen dissoziiert. Stoßwellenmessungen<sup>[119]</sup> zeigen, daß das Wasser bei etwa 1.92 g cm<sup>-3</sup> den vollständig dissoziierten Zustand erreicht. Ebenso weisen Messungen der Leitfähigkeit von Ammoniak<sup>[120]</sup> darauf hin, daß NH<sub>3</sub> bei ca. 1.7 g cm<sup>-3</sup> vollständig dissoziiert ist.

Wie die angeführten Beispiele lehren, gibt es tatsächlich keinen qualitativen Unterschied im Dissoziationsverhalten unter Normalbedingungen so verschiedener Stoffe wie NH<sub>4</sub>Cl und Wasser oder typische geschmolzene Salze und polare Flüssigkeiten. Die Zusammenstellung in Tabelle 9 zeigt jedoch, daß es erheblich höherer reduzierter Dichten

und damit sehr hoher Drücke bedarf, damit reine polare Flüssigkeiten vollständig in Ionen dissoziieren, während die Dissoziation für typische geschmolzene Salze bereits weit unterhalb der normalen Flüssigkeitsdichte, die etwa einer reduzierten Dichte von 3 entspricht, abgeschlossen ist.

## 5. Ausblick

Bei der Aufklärung der statischen und dynamischen Eigenschaften geschmolzener Salze und ihrer Temperatur- und Dichteabhängigkeit wurden in den letzten Jahren beträchtliche Fortschritte gemacht. Dabei haben sich die Computersimulationen als hervorragende Mittler zwischen theoretischen und experimentellen Arbeiten erwiesen, da sie einerseits „exakte“ Werte für einfache Modellsysteme liefern, an denen die Qualität von Näherungsmethoden geprüft werden kann, andererseits aber auch Aussagen über die Brauchbarkeit effektiver Paarpotentiale für reale Systeme durch Vergleich mit dem Experiment ermöglichen. Es ist zu erwarten, daß die bei der Behandlung einfacher Salze entwickelten Verfahren so weit verbessert und ergänzt werden, daß auf diesem Wege auch für Salze mit komplizierterem Aufbau und für deren Mischungen die mikroskopische Struktur und ihre Verknüpfung mit den makroskopischen Eigenschaften aufgeklärt werden können. Dies wäre angesichts der gegenwärtigen Entwicklung, solche geschmolzenen Salze außer in ihren traditionellen Anwendungsbereichen auch für Batterien und Brennstoffzellen, zur Kohlevergasung und -entschwefelung, zur Reinigung von Abgasen und für Wärmespeicher im großen Maßstab zu benutzen, ein großer Erfolg.

Eingegangen am 16. Juni 1980 [A 330]

- [1] H. Bloom, I. K. Snook, *Mod. Aspects Electrochem.* 9, 159 (1974).
- [2] M. Blander, *Molten Salt Chemistry*, Wiley-Interscience, New York 1964.
- [3] B. R. Sundheim, *Fused Salts*, McGraw-Hill, New York 1964.
- [4] G. Mamantov, *Molten Salts: Characterization and Analysis*, Marcel Dekker, New York 1969.
- [5] J. Lumsden, *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*, Academic Press, New York 1966.
- [6] O. J. Kleppa, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 16, 187 (1965).
- [7] M. Blander, *Adv. Chem. Phys.* 11, 83 (1967).
- [8] K. Luks, H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 6, 194 (1967).
- [9] D. M. Gruen, *Q. Rev. Chem. Soc.* 19, 349 (1965).
- [10] W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 77, 241 (1965); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4, 222 (1965).
- [11] A. D. Graves, G. J. Hills, D. Inman, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* 4, 116 (1966).
- [12] R. A. Bailey, G. J. Janz, *Chem. Non-Aqueous Solvents I*, 291 (1966).
- [13] G. J. Janz, R. D. Reeves, *Adv. Electrochem. Electrochem. Eng.* 5, 137 (1967).
- [14] G. J. Janz, *Molten Salts Handbook*, Academic Press, New York 1967.
- [15] W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 2, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [16] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, Academic Press, London 1976.
- [17] F. Vesely, *Computersimulationen an Flüssigkeitsmodellen*, Physik Verlag, Weinheim 1978.
- [18] F. Kohler, *The Liquid State*, Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- [19] L. V. Woodcock, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 70, 1405 (1974).
- [20] M. J. L. Sangster, M. Dixon, *Adv. Phys.* 25, 247 (1976).
- [21] L. V. Woodcock, *Adv. Molten Salt Chem.* 3, 1 (1975).
- [22] F. G. Fumi, M. P. Tosi, *J. Phys. Chem. Solids* 21, 31 (1964).
- [23] M. P. Tosi, F. G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids* 21, 45 (1964).
- [24] J. E. Enderby, D. M. North, P. A. Egelstaff, *Philos. Mag.* 14, 961 (1966).
- [25] M. Parrinello, M. P. Tosi, *Riv. Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.* 2, 1 (1979).
- [26] R. A. Howe in C. A. Croxson: *Progress in Liquid Physics*, S. 503, Wiley, New York 1978.
- [27] D. I. Page, K. Mika, *J. Phys. C* 4, 3034 (1971).
- [28] J. E. Derrien, J. Dupuy, *J. Phys. Orsay Fr.* 36, 191 (1975).
- [29] F. G. Edwards, J. E. Enderby, R. A. Howe, D. I. Page, *J. Phys. C* 8, 3483 (1975).

- [30] E. W. J. Mitchell, P. F. J. Poncet, R. J. Stewart, *Philos. Mag.* **34**, 721 (1976).
- [31] J. Y. Derrien, J. Dupuy, *Phys. Chem. Liq.* **1976**, 71.
- [32] F. G. Edwards, R. A. Howe, J. E. Enderby, D. I. Page, *J. Phys. C* **11**, 1053 (1978).
- [33] K. Kawamura, I. Okada, *At. Energy Rev.* **16**, 209 (1978).
- [34] J. W. E. Lewis, K. Singer, L. V. Woodcock, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **71**, 301 (1975).
- [35] A. Rahman, R. H. Fowler, A. H. Narten, *J. Chem. Phys.* **57**, 3010 (1972).
- [36] S. W. de Leeuw, *Mol. Phys.* **36**, 103 (1978).
- [37] S. W. de Leeuw, *Mol. Phys.* **36**, 765 (1978).
- [38] H. van Wechem, Thesis, Amsterdam 1976.
- [39] L. V. Woodcock, K. Singer, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 12 (1971).
- [40] J. K. Percus, G. J. Yevick, *Phys. Rev.* **110**, 1 (1958).
- [41] J. A. Barker, D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587 (1976).
- [42] B. Larsen, *J. Chem. Phys.* **65**, 3431 (1976).
- [43] M. J. Gillan, *Phys. Chem. Liq.* **8**, 121 (1978).
- [44] E. Waisman, J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **52**, 4307 (1970).
- [45] E. Waisman, J. L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.* **56**, 3086, 3093 (1972).
- [46] M. C. Abramo, C. Caccamo, G. Pizzimenti, M. Parrinello, M. P. Tosi, *J. Chem. Phys.* **68**, 2889 (1978).
- [47] J. S. Høje, G. Stell, *J. Chem. Phys.* **67**, 524 (1977).
- [48] B. Larsen, G. Stell, K. C. Wu, *J. Chem. Phys.* **67**, 530 (1977).
- [49] B. Larsen, *J. Chem. Phys.* **68**, 4511 (1978).
- [50] D. Levesque, J. J. Weis, J. P. Hansen in K. Binder: *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, S. 47. Springer-Verlag, Berlin 1979.
- [51] K. K. Kelley, U. S. Bur. Mines Bull. No. 584 (1960).
- [52] E. R. Van Artsdalen, I. S. Yaffe, *J. Phys. Chem.* **59**, 118 (1955).
- [53] J. O'M. Bockris, N. E. Richards, *Proc. R. Soc. A* **241**, 44 (1957).
- [54] L. Schäfer, A. Klemm, *Z. Naturforsch. A* **31**, 1068 (1976).
- [55] B. B. Owens, *J. Chem. Phys.* **44**, 3918 (1966).
- [56] A. F. M. Barton, G. J. Hills, D. J. Fray, J. W. Tomlinson, *High Temp. High Pressures* **2**, 437 (1970).
- [57] J. E. Bannard, A. F. M. Barton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 153 (1978).
- [58] S. W. Rudich, J. E. Lind, Jr., *J. Chem. Phys.* **50**, 3035 (1969).
- [59] T. Grindley, J. E. Lind, Jr., *J. Chem. Phys.* **56**, 3602 (1972).
- [60] A. F. M. Barton, R. J. Speedy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70**, 506 (1974).
- [61] G. Treiber, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 1079 (1973).
- [62] G. Goldmann, K. Tödheide, *Z. Naturforsch. A* **31**, 656 (1976).
- [63] G. Goldmann, K. Tödheide, *Z. Naturforsch. A* **31**, 769 (1976).
- [64] P. G. Tait: *Scientific Papers*, Vol. 2, S. 334. Cambridge University Press 1898.
- [65] E. Kuss, M. Taslimi, *Chem. Ing. Tech.* **42**, 1073 (1970).
- [66] J. E. Bannard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 163 (1978).
- [67] E. W. Dewing, *J. Chem. Eng. Data* **20**, 221 (1975).
- [68] G. S. Kell in F. Franks: *Water, a Comprehensive Treatise*, Vol. 1, S. 363. Plenum Press, New York 1972.
- [69] T. B. Douglas, A. F. Ball, D. C. Ginnings, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **46**, 334 (1951).
- [70] B. Larsen, T. Førland, K. Singer, *Mol. Phys.* **26**, 1521 (1973).
- [71] D. J. Adams, I. R. McDonald, *J. Phys. C* **7**, 2761 (1974).
- [72] S. Romano, I. R. McDonald, *Physica (Amsterdam)* **76**, 625 (1973).
- [73] S. Romano, C. Margheritis, *Physica (Amsterdam)* **77**, 557 (1974).
- [74] J. W. E. Lewis, persönliche Mitteilung 1974.
- [75] M. Dixon, M. J. L. Sangster, *J. Phys. C* **9**, L5 (1976).
- [76] J. W. Cafky, S. E. Babb, Jr., *J. Chem. Phys.* **66**, 5137 (1977).
- [77] S. I. Smedley, L. V. Woodcock, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **70**, 955 (1974).
- [78] D. L. Price, J. R. D. Copley, *Phys. Rev. A* **11**, 2124 (1975).
- [79] J. R. D. Copley, G. Dolling, *J. Phys. C* **11**, 1259 (1978).
- [80] J. R. D. Copley, A. Rahman, *Phys. Rev. A* **13**, 2276 (1976).
- [81] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *J. Phys. C* **7**, L384 (1974).
- [82] J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Phys. Rev. A* **11**, 2111 (1975).
- [83] G. Ciccotti, G. Jacucci, I. R. McDonald, *Phys. Rev. A* **13**, 426 (1976).
- [84] S. B. Tricklebank, L. Nanis, J. O'M. Bockris, *Rev. Sci. Instrum.* **35**, 807 (1964).
- [85] M. K. Nagarajan, J. O'M. Bockris, *J. Phys. Chem.* **70**, 1854 (1966).
- [86] J. L. Copeland, J. B. Christie, *J. Phys. Chem.* **73**, 1205 (1969).
- [87] J. L. Copeland, J. B. Christie, *J. Phys. Chem.* **75**, 103 (1971).
- [88] J. L. Copeland, J. B. Christie, *J. Chem. Phys.* **55**, 4925 (1971).
- [89] B. Cleaver, C. Herdlicka, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **72**, 1861 (1976).
- [90] J. E. Bannard, G. J. Hills, *High Temp. High Pressures* **1**, 571 (1969).
- [91] B. Cleaver, S. I. Smedley, S. N. Spencer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **68**, 1720 (1972).
- [92] R. Schamm, H. P. Vögele, W. Edelböck, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.
- [93] H. C. Ransford, H. P. Vögele, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, im Druck.
- [94] A. F. M. Barton, B. Cleaver, G. J. Hills, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 208 (1968).
- [95] J. E. Bannard, A. F. M. Barton, G. J. Hills, *High Temp. High Pressures* **3**, 65 (1971).
- [96] A. S. Quist, A. Würflinger, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 652 (1972).
- [97] G. Schlichthärle, K. Tödheide, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 1168 (1972).
- [98] V. Pilz, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 29 (1973).
- [99] B. Cleaver, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **75**, 2735 (1979).
- [100] R. Schamm, K. Tödheide, *High Temp. High Pressures* **8**, 59 (1976).
- [101] A. F. M. Barton, R. J. Speedy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **70**, 506 (1974).
- [102] R. J. Speedy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **73**, 471 (1977).
- [103] R. Schamm, Dissertation, Universität Karlsruhe 1978.
- [104] K. Thörmer, F. Lüty, *Phys. Status Solidi B* **90**, 277 (1978).
- [105] U. Holland, F. Lüty, *Phys. Rev. B* **19**, 4298 (1979).
- [106] P. J. McGonigal, *J. Phys. Chem.* **67**, 1931 (1963).
- [107] G. Treiber, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 540 (1973).
- [108] M. Buback, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **77**, 1074 (1973).
- [109] M. Buback, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **76**, 350 (1972).
- [110] L. F. Grantham, S. J. Yosim, *J. Phys. Chem.* **72**, 762 (1968).
- [111] L. F. Grantham, S. J. Yosim, *J. Phys. Chem.* **67**, 2506 (1963).
- [112] L. F. Grantham, S. J. Yosim, *J. Chem. Phys.* **45**, 1192 (1966).
- [113] B. Cleaver, S. I. Smedley, *Trans. Faraday Soc.* **67**, 1115 (1971).
- [114] J. E. Bannard, G. Treiber, *High Temp. High Pressures* **5**, 177 (1973).
- [115] B. Bardoll, K. Tödheide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79**, 490 (1975).
- [116] P. Zani, Thesis, University of Southampton 1977.
- [117] B. Cleaver, P. N. Spencer, M. A. Quddus, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **74**, 686 (1978).
- [118] W. Holzapfel, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 1105 (1966).
- [119] S. D. Hamann, M. Linton, *Trans. Faraday Soc.* **65**, 2186 (1969).
- [120] D. Severin, Dissertation, Universität Karlsruhe 1971.