

Überführungszahlen bei Elektrolytschmelzen

R. Haase

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

(Z. Naturforsch. **29a**, 534–535 [1974];
eingegangen am 28. Januar 1974)

Transport Numbers in Ionic Melts

For an ionic melt, consisting of three ion constituents, the limiting values for infinite dilution of all the internal and effective transport numbers are calculated. The diagrams shown in an earlier paper, concerning $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ at 260 °C, are extended so to include the limiting behaviour of the effective transport numbers.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹, in der die Überführung in Elektrolytschmelzen mit drei ionischen Bestandteilen behandelt wird, sind noch nicht die Grenzwerte der Überführungszahlen bei unendlicher Verdünnung diskutiert worden. Diese Diskussion soll jetzt nachgeholt werden.

Bezeichnet man mit x_2 den Molenbruch der Komponente 2, so entspricht der Grenzübergang $x_2 \rightarrow 0$ der reinen flüssigen Komponente 1 (ionische Bestandteile α und γ) und der Grenzübergang $x_2 \rightarrow 1$ der reinen flüssigen Komponente 2 (ionische Bestandteile β und γ).

Wie aus den Definitionen¹ ersichtlich, gilt zunächst für die innere Überführungszahl t_α bzw. t_β ($= 1 - t_\alpha$) des ionischen Bestandteils α bzw. β :

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} t_\alpha = 1, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} t_\beta = 0, \quad (1)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\alpha = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\beta = 1, \quad (2)$$

in Übereinstimmung mit Abb. 1 der früheren Arbeit¹.

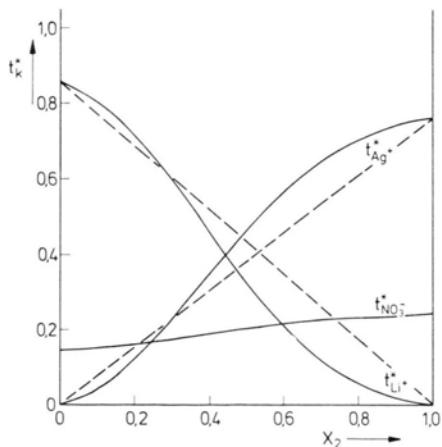


Abb. 1. $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260 °C: Effektive Überführungszahlen $t_{\text{Li}^+}^*$, $t_{\text{Ag}^+}^*$ und $t_{\text{NO}_3^-}^*$ für den Fall A (Silberelektroden) in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats.

Aus den Gln. (1) und (2) in Verbindung mit den Beziehungen (49) bis (52) der früheren Arbeit¹ findet man für die effektiven Überführungszahlen t_α^* , t_β^* und t_γ^* ($= 1 - t_\alpha^* - t_\beta^*$) der ionischen Bestandteile α , β und γ im Falle A (Metallelektroden, reversibel für β):

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} t_\alpha^* = (1 - s)/r, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} t_\beta^* = 0, \\ \lim_{x_2 \rightarrow 0} t_\gamma^* = 1 - (1 - s)/r, \quad (3)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\alpha^* = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\beta^* = 1 - s, \\ \lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\gamma^* = s. \quad (4)$$

Hierin sind r und s dimensionslose Größen, die sich auf die Volumeneffekte beziehen¹.

Für die Salzschmelze $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ (α : Li^+ , β : Ag^+ , γ : NO_3^-) bei 260 °C erhält man¹: $r = 0,888$; $s = 0,241$. Damit gewinnt man aus den Gln. (3) und (4) die Grenzwerte der effektiven Überführungszahlen für den Fall A (Silberelektroden). In Abb. 1 ist der Konzentrationsverlauf von $t_{\text{Li}^+}^*$, $t_{\text{Ag}^+}^*$ und $t_{\text{NO}_3^-}^*$ mit Berücksichtigung der Grenzwerte dargestellt. (Die gestrichelten Linien sind Hilfsgeraden zur Verdeutlichung der Abweichungen vom linearen Verlauf.) Diese Abbildung vervollständigt Abb. 2 der früheren Arbeit¹.

Aus den Gln. (1) und (2) in Verbindung mit den Beziehungen (55) bis (57) der früheren Arbeit¹ leitet man für die effektiven Überführungszahlen

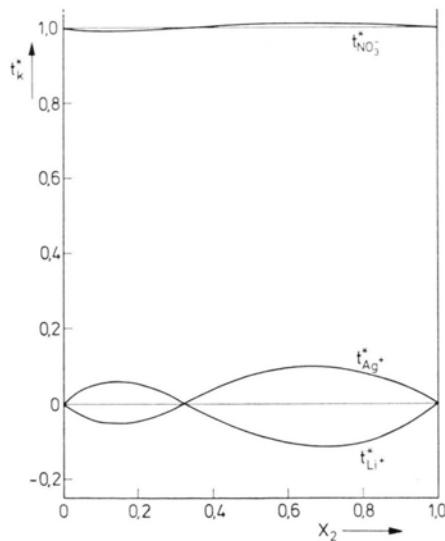


Abb. 2. $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260 °C: Effektive Überführungszahlen $t_{\text{Li}^+}^*$, $t_{\text{Ag}^+}^*$ und $t_{\text{NO}_3^-}^*$ für den Fall B (Nitratelektroden) in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 des Silbernitrats.

im Falle B (Gaselektroden, reversibel für γ) folgende Grenzgesetze ab:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} t_a^* = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} t_\beta^* = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 0} t_\gamma^* = 1, \quad (5)$$

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} t_a^* = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\beta^* = 0, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\gamma^* = 1, \quad (6)$$

die auch von der Anschauung her einleuchten.

Für die Salzschmelze $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 260°C gelangt man mit Hilfe der Gln. (5) und (6) zu den Grenzwerten der effektiven Überführungszahlen im Falle B (Nitratelektroden). Damit ergeben sich für

den Konzentrationsverlauf von $t_{\text{Li}^+}^*$, $t_{\text{Ag}^+}^*$ und $t_{\text{NO}_3^-}^*$ die Kurven in Abb. 2. Diese Abbildung vervollständigt Abb. 3 der früheren Arbeit¹.

Es sei bei dieser Gelegenheit auf ein Versehen in der vorigen Arbeit¹ hingewiesen: Es muß im letzten Absatz der linken Spalte von S. 1899 statt X_i ($i = \alpha, \beta$) heißen: X_j ($j = 1, 2$); denn in Gl. (14) stehen die Äquivalentmengenbrüche X_1 und X_2 der Komponenten 1 und 2. Weiterhin ist auf der rechten Seite von Gl. (38) auf S. 1902 die Faraday-Konstante F als Faktor einzusetzen.

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