

# Überföhrungszahlen bei Elektrolytschmelzen

R. Haase

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

(Z. Naturforsch. 29 a, 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 Arbeit<sup>1</sup>, in der die Überföhrung in Elektrolytschmelzen mit drei ionischen Bestandteilen behandelt wird, sind noch nicht die Grenzwerte der Überföhrungszahlen 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  $\alpha$  und  $\gamma$ ) und der Grenzübergang  $x_2 \rightarrow 1$  der reinen flüssigen Komponente 2 (ionische Bestandteile  $\beta$  und  $\gamma$ ).

Wie aus den Definitionen<sup>1</sup> ersichtlich, gilt zunächst für die innere Überföhrungszahl  $t_\alpha$  bzw.  $t_\beta$  ( $= 1 - t_\alpha$ ) des ionischen Bestandteils  $\alpha$  bzw.  $\beta$ :

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

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

in Übereinstimmung mit Abb. 1 der früheren Arbeit<sup>1</sup>.

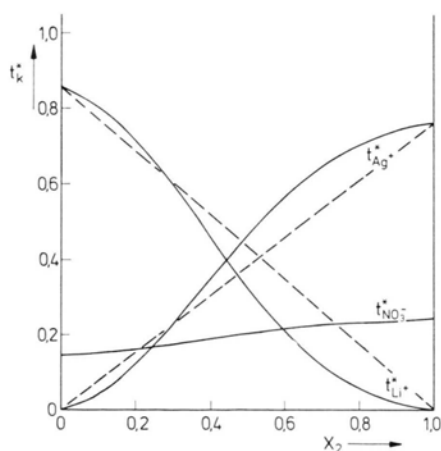


Abb. 1.  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei 260 °C: Effektive Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}^*$ ,  $t_{\text{Ag}^+}^*$  und  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  für den Fall A (Silberelektroden) in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_2$  des Silbernitrats.

Aus den Gln. (1) und (2) in Verbindung mit den Beziehungen (49) bis (52) der früheren Arbeit<sup>1</sup> findet man für die effektiven Überföhrungszahlen  $t_\alpha^*$ ,  $t_\beta^*$  und  $t_\gamma^*$  ( $= 1 - t_\alpha^* - t_\beta^*$ ) der ionischen Bestandteile  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  im Falle A (Metallelektroden, reversibel für  $\beta$ ):

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

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

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

$$\lim_{x_2 \rightarrow 1} t_\gamma^* = s.$$

Hierin sind  $r$  und  $s$  dimensionslose Größen, die sich auf die Volumeneffekte beziehen<sup>1</sup>.

Für die Salzschmelze  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  ( $\alpha$ :  $\text{Li}^+$ ,  $\beta$ :  $\text{Ag}^+$ ,  $\gamma$ :  $\text{NO}_3^-$ ) bei 260 °C erhält man<sup>1</sup>:  $r = 0,888$ ;  $s = 0,241$ . Damit gewinnt man aus den Gln. (3) und (4) die Grenzwerte der effektiven Überföhrungszahlen 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 Arbeit<sup>1</sup>.

Aus den Gln. (1) und (2) in Verbindung mit den Beziehungen (55) bis (57) der früheren Arbeit<sup>1</sup> leitet man für die effektiven Überföhrungszahlen

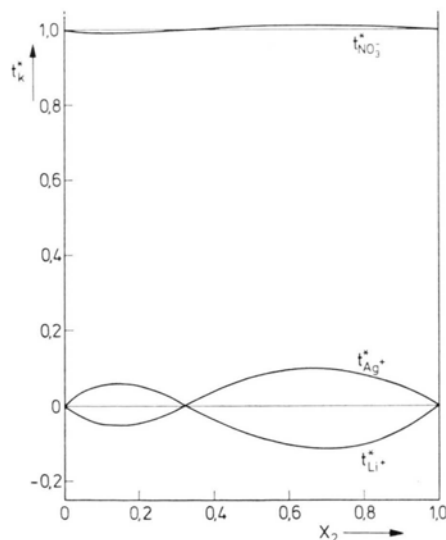


Abb. 2.  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei 260 °C: Effektive Überföhrungszahlen  $t_{\text{Li}^+}^*$ ,  $t_{\text{Ag}^+}^*$  und  $t_{\text{NO}_3^-}^*$  für den Fall B (Nitrat-elektroden) in Abhängigkeit vom Molenbruch  $x_2$  des Silbernitrats.

im Falle B (Gaselektroden, reversibel für  $\gamma$ ) folgende Grenzesetze ab:

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

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

die auch von der Anschauung her einleuchten.

Für die Salzschnmelze  $\text{LiNO}_3 + \text{AgNO}_3$  bei  $260^\circ\text{C}$  gelangt man mit Hilfe der Gln. (5) und (6) zu den Grenzwerten der effektiven Überföhrungszahlen im Falle B (Nitratedelektroden). 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 Arbeit<sup>1</sup>.

Es sei bei dieser Gelegenheit auf ein Versehen in der vorigen Arbeit<sup>1</sup> 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.

<sup>1</sup> R. Haase, Z. Naturforsch. **28 a**, 1897 [1973].