Untersuchungen an Thermoketten

X. Elektrolytschmelzen

R. HAASE und J. RICHTER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen (Z. Naturforsch. 24 a. 418—423 [1969]; eingegangen am 26. November 1968)

Es werden Thermoketten betrachtet, die zwei Elektrolyte mit insgesamt drei Ionenarten in geschmolzenem Zustand enthalten. Mit Hilfe der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse lassen sich die allgemeinen Ausdrücke für den Anfangswert und den Endwert der Thermokraft einer solchen Thermokette gewinnen. Die aus den Messungen bestimmbaren charakteristischen Größen sind die beiden Überführungsentropien der den Elektrolyten nicht gemeinsamen Ionenarten, gemessen relativ zur gemeinsamen Ionensorte. Die entsprechenden Formeln für Thermoketten mit reinen flüssigen Elektrolyten lassen sich als Grenzfälle ableiten. Messungen von Sundheim und Kellner an Thermoketten, kombiniert mit anderen Literaturdaten, ergeben die Überführungsentropien der Natrium- und Silberionen für die binäre Schmelze NaNO $_3$ +AgNO $_3$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei 310 °C. Anhangweise werden die Konsequenzen eines einfachen Ansatzes für die Überführungszahlen, wie er für NaNO $_3$ +AgNO $_3$ zu gelten scheint, besprochen. Dabei werden auch Konzentrationsketten behandelt.

Während die bisherigen Folgen dieser Reihe sich stets mit Lösungen von Elektrolyten in Wasser ¹⁻⁵ oder in einem anderen neutralen Lösungsmittel ⁶ befaßten, soll in der vorliegenden Arbeit auf Elektrolytschmelzen eingegangen werden, auf Systeme also, die kein "Lösungsmittel" enthalten.

Der Einfachheit halber beschränken wir die Diskussion auf binäre Elektrolytschmelzen mit insgesamt drei Ionenarten, d. h. auf Systeme des Typs ${\rm NaNO_3 + AgNO_3}$ oder ${\rm PbCl_2 + PbBr_2}$, weil in neuerer Zeit Thermoketten mit Salzschmelzen dieser Art experimentell untersucht worden sind $^{7-10}$.

Grundlagen

Wir sprechen bei einer Salzschmelze wie PbCl₂ + PbBr₂ kurz von den Ionenarten Pb⁺⁺, Cl⁻ und Br⁻. In Wirklichkeit werden oft komplexe Ionen oder undissoziierte Elektrolytmoleküle bzw. Ionenpaare vorliegen. Man kann — mindestens bei der thermodynamisch-phänomenologischen Behandlung der Transporterscheinungen — die Schwierigkeiten

dadurch umgehen, daß man die "ionischen Bestandteile" einführt ¹¹. Alle folgenden Ausführungen bleiben daher exakt, wenn man an die Stelle des Ausdrucks "Ionenart" den allgemeineren Begriff "ionischer Bestandteil" setzt.

Die beiden Elektrolyte der Schmelze werden als Komponente 1 und Komponente 2 der binären flüssigen Mischung betrachtet. Die nur in der Komponente 1 enthaltene Ionensorte bezeichnen wir als Teilchenart α , die lediglich aus der Komponente 2 stammende Ionensorte als Teilchenart β und die beiden Komponenten gemeinsame Ionensorte als Teilchenart γ . Das Zeichen z_i ($i=\alpha,\beta,\gamma$) bzw. v_i ($i=\alpha,\beta$) bedeutet die Ladungszahl bzw. Zerfallszahl der Ionenart i. So gilt z. B. für PbCl₂ + PbBr₂:

$$z_{\alpha} = z_{\beta} = -1, \quad z_{\gamma} = 2, \quad v_{\alpha} = v_{\beta} = 2.$$

Alle Transportgrößen, die vom Bezugssystem abhängen, werden zweckmäßigerweise relativ zur Teilchenart γ gemessen. Die mittlere Geschwindigkeit der Ionen der Sorte γ stellt mithin die Bezugsgeschwindigkeit dar, so daß die Ionenart γ die Rolle

¹ R. Haase, Z. Phys. Chem. Frankfurt **11**, 379 [1957]; **13**, 21 [1957]; **14**, 292 [1958].

² R. HAASE u. H. SCHÖNERT, Z. Phys. Chem. Frankfurt 25, 193 [1960].

³ R. Haase, K. Hoch u. H. Schönert, Z. Phys. Chem. Frankfurt 27, 421 [1961].

⁴ R. Haase u. G. Behrend, Z. Phys. Chem. Frankfurt 31, 375 [1962].

⁵ R. Haase u. K. Hoch, Z. Phys. Chem. Frankfurt 46, 63 [1965].

⁶ R. Haase u. H.-J. Jansen, Z. Phys. Chem. Frankfurt **61**, 310 [1968].

⁷ B. R. Sundheim u. J. D. Kellner, J. Phys. Chem. **69**, 1204 [1965].

⁸ J. Dupuy, Y. Nakamura, S. Brillant u. J. Brenet, J. Chim. Phys. 1966, 886. — M. Bakës, S. Brillant, J. Brenet, J. Dupuy, J. Guion, Y. Nakamura u. J. Ruch, J. Chim. Phys. 1966, 1491.

⁹ C. SINISTRI, Z. Naturforsch. 21 a, 753 [1966]. — C. SINISTRI u. E. PEZZATI, Ric. Sci. 37, 111 [1967]; Z. Naturforsch. 22 a, 590 [1967]. — C. SINISTRI u. C. MARGHERITIS, Z. Naturforsch. 23 a, 1155 [1968].

K. Wallin u. A. Lundén, Z. Naturforsch. 22 a, 591 [1967].
 H. Schönert u. C. Sinistri, Z. Elektrochem. 66, 413 [1962].

des Lösungsmittels bei Elektrolytlösungen übernimmt. So bedeutet t_a bzw. t_{β} die Hittorfsche Überführungszahl der Ionenart α bzw. β mit der Ionensorte y als Bezugsteilchenart. Es gilt die Identität

$$t_{\alpha} + t_{\beta} = 1. \tag{1}$$

Analog ist *S_a bzw. ${}^*S_\beta$ die Überführungsentropie der Ionenart α bzw. β im Hittorfschen Bezugssystem mit der Ionensorte γ als Bezugsteilchenart. Wie wir sehen werden, können *S_a und ${}^*S_\beta$ aus Messungen an Thermoketten abgeleitet werden, falls die Überführungszahlen und gewisse andere Größen bekannt sind.

Eine Thermokette der hier interessierenden Art kann durch ein Phasenchema des Typs

$$\left| \begin{array}{c|c} \mathbf{M} & \mathbf{Pb} & \mathbf{PbCl_2 + PbBr_2} & \mathbf{Pb} \\ \mathbf{(fl\ddot{u}ssig)} & \mathbf{(fl\ddot{u}ssig)} & \mathbf{(fl\ddot{u}ssig)} & \mathbf{M} \\ T_0 & T_1 & T_2 & T_0 \end{array} \right|$$

gekennzeichnet werden, worin M die Endphase (metallische Elektrodenableitung), T_0 die Zimmertemperatur und T1 bzw. T2 die Temperatur der linken bzw. rechten Elektrode darstellt. Meßbar sind an einer solchen nicht-isothermen galvanischen Kette insbesondere der Anfangswert ε_0 und der Endwert ε_{∞} der Thermokraft. Dabei bezieht sich ε_{0} auf den Ausgangszustand einer anfangs hinsichtlich der Zusammensetzung homogenen Schmelze und ε_{∞} auf den stationären Endzustand mit ungleichförmiger Zusammensetzung, der durch die Überlagerung von Diffusion und Thermodiffusion zustande kommt. Diejenige Ionenart, für welche die Elektroden der Thermokette reversibel sind, wird durch den Index r gekennzeichnet. Für das Beispiel (2) gilt demnach: r = γ = Pb⁺⁺. Wir müssen generell die drei Fälle $r = \alpha$, $r = \beta$ und $r = \gamma$ unterscheiden.

SCHÖNERT und SINISTRI 11 haben mit Hilfe der Methoden der Thermodynamik der irreversiblen Prozesse 12 die allgemeinen Ausdrücke für ε_0 und ε_{∞} abgeleitet. Bei Berücksichtigung der hier eingeführten Definitionen und Fallunterscheidungen erhält man folgende Formeln:

 $r = \alpha$:

$$\mathbf{r} = \alpha:$$

$$\mathfrak{F} \, \varepsilon_0 = \frac{S_{\mathrm{m}}}{z_{\mathrm{x}}} - t_{\beta} \left(\frac{S_1}{z_{\alpha} \, \nu_{\alpha}} - \frac{S_2}{z_{\beta} \, \nu_{\beta}} \right)$$

$$- *S_{\Theta} - \frac{t_a}{z_a} *S_{\alpha} - \frac{t_{\beta}}{z_{\beta}} *S_{\beta} ,$$

$$(3)$$

$$\mathfrak{F}\,\varepsilon_{\infty} = \frac{S_{\rm m}}{z_{\rm s}} - *S_{\theta} - \frac{*S_{a}}{z_{a}}\,;\tag{4}$$

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{\beta}:$$

$$\mathfrak{F} \, \boldsymbol{\varepsilon_0} = \frac{S_{\mathrm{m}}}{z_{\beta}} + t_a \left(\frac{S_1}{z_{\alpha} \, \boldsymbol{\nu_{\alpha}}} - \frac{S_2}{z_{\beta} \, \boldsymbol{\nu_{\beta}}} \right)$$

$$- *S_{\Theta} - \frac{t_a}{z_a} *S_a - \frac{t_{\beta}}{z_{\beta}} *S_{\beta},$$

$$(5)$$

$$\mathfrak{F}\,\varepsilon_{\infty} = \frac{S_{\rm m}}{z_{\beta}} - {}^*S_{\Theta} - \frac{{}^*S_{\beta}}{z_{\beta}}\,;\tag{6}$$

$$\begin{split} \mathfrak{F} \, \varepsilon_{\mathbf{0}} \, = \, \frac{S_{\mathrm{m}}}{z_{\gamma}} + \frac{t_{\alpha}}{z_{\alpha} \, \nu_{\alpha}} \, S_{1} + \frac{t_{\beta}}{z_{\beta} \, \nu_{\beta}} \, S_{2} \\ - \, {}^{*} \! S_{\Theta} - \frac{t_{\alpha}}{z_{\alpha}} \, {}^{*} \! S_{\alpha} - \frac{t_{\beta}}{z_{\beta}} \, {}^{*} \! S_{\beta} \, , \end{split}$$

$$\mathfrak{F} \, \varepsilon_{\infty} = \frac{S_{\rm m}}{z_{\gamma}} - {}^{*}S_{\Theta} \\
+ \frac{(1-x) \, S_{1} + x \, S_{2} - \nu_{\alpha}(1-x) \, {}^{*}S_{\alpha} - \nu_{\beta} \, x \, {}^{*}S_{\beta}}{z_{\alpha} \, \nu_{\alpha}(1-x) + z_{\beta} \, \nu_{\beta} \, x} \,.$$
(8)

Darin ist & die Faraday-Konstante, Sm eine bestimmte Linearkombination von (partiellen) molaren Entropien der Elektrodensubstanzen - beim Beispiel (2) einfach die molare Entropie des flüssigen Bleis -, S1 bzw. S2 die partielle molare Entropie der Komponente 1 bzw. 2 in der Schmelze, *S_⊕ die Überführungsentropie der Elektronen in der Endphase und x der stöchiometrische Molenbruch der Komponente 2, durch den wir die Zusammensetzung der Elektrolytschmelze beschreiben. Bei gegebenem Druck hängen S_{m} und * S_{Θ} nur von der Temperatur T, die Größen S_1 , S_2 , t_α , t_β , * S_α , * S_β aber von T und x ab.

Vertauscht man die Indizes 1 und 2, die Indizes α und β sowie die Größen x und 1-x miteinander, so werden die Beziehungen (3) und (4) mit den Formeln (5) und (6) identisch, während Gl. (7) und (8) erhalten bleiben. Dies muß so sein, weil die Wahl der Komponenten willkürlich ist.

Die Beziehungen (3) bis (8) sind komplizierter als die entsprechenden Formeln bei Elektrolytlösungen. Gl. (8), die nur implizit in der Arbeit von SCHÖNERT und SINISTRI 11 enthalten ist, hat ein besonders verwickeltes Aussehen. Der Hintergrund für diese Formel ist die Tatsache, daß in dem Ausdruck für ε_{∞} primär stets die Überführungsentropie der Ionenart r (mit einer der beiden anderen Ionensorten als Bezugsteilchenart) erscheint und daher für $r = \gamma$ auf das von uns gewählte Bezugssystem (Bezugsteilchenart γ) umgerechnet werden muß.

Lösen wir die Gln. (3) und (4) oder (5) und (6) oder (7) und (8) nach * S_{α} und * S_{β} auf, so erkennen wir, daß auf der rechten Seite bekannte oder meßbare Größen stehen. Es können also hier, genau

¹² Vgl. R. HAASE, Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Verlag Steinkopff, Darmstadt 1963.

wie bei Elektrolytlösungen mit zwei Ionensorten, die Überführungsentropien zweier Ionenarten bei jeder Temperatur und Zusammensetzung experimentell bestimmt werden. Eine Aufspaltung von *S_i in zwei Anteile nach der Beziehung

$$*S_{i} = *Q_{i}/T + S_{i} \quad (i = \alpha, \beta),$$

worin *Q_i bzw. S_i die Überführungswärme bzw. partielle molare Entropie der Ionenart i bedeutet, ist vom makroskopischen Standpunkt willkürlich 12 . In der angelsächsischen Literatur wird meist ${}^*Q_i/T$ als "entropy of transport" oder "entropy of transfer" und *S_i als "transported entropy" bezeichnet.

Formeln für reine Schmelzen

Wir betrachten nun die Grenzfälle x=0 (reine flüssige Komponente 1, Ionenarten α und γ) und x=1 (reine flüssige Komponente 2, Ionenarten β und γ). Wir bezeichnen mit S_{01} bzw. S_{02} die molare Entropie des reinen flüssigen Elektrolyten 1 bzw. 2 und mit ${}^*_0S_\alpha$ bzw. ${}^*_0S_\beta$ die Überführungsentropie der Ionenart α bzw. β für x=0 bzw. x=1. Wir berücksichtigen ferner die Definition von t_α bzw. t_β und beachten Gl. (1). Wir finden dann:

$$x = 0$$
: $t_{\alpha} = 1$, $t_{\beta} = 0$, $S_1 = S_{01}$, $*S_{\alpha} = {}_{0}^{*}S_{\alpha}$; (9 a)

$$x = 1$$
: $t_{\alpha} = 0$, $t_{\beta} = 1$, $S_2 = S_{02}$, ${}^*S_{\beta} = {}^*_0S_{\beta}$. (9 b)

Bei gegebenem Druck hängen S_{01} , S_{02} , ${}^{*}_{0}S_{\alpha}$ und ${}^{*}_{0}S_{\beta}$ ausschließlich von der Temperatur ab. Mit dem Grenzverhalten von ${}^{*}S_{\alpha}$ für $x \to 1$ und von ${}^{*}S_{\beta}$ für $x \to 0$ beschäftigen wir uns später.

Es sei $\varepsilon_{\rm I}$ bzw. $\varepsilon_{\rm II}$ die Thermokraft einer Thermokette für x=0 bzw. x=1, also einer Kette des Typs [vgl. (2)]

$$Pb \mid PbCl_2 \mid Pb$$
 (10)

bzw.

$$Pb \mid_{T_{\bullet}} PbBr_{2} \mid_{T_{\bullet}} Pb \tag{11}$$

mit PbCl₂ bzw. PbBr₂ als Komponente 1 bzw. 2. In einer solchen Thermokette gibt es keine Konzentrationsverschiebung. Deshalb entspricht $\varepsilon_{\rm I}$ bzw. $\varepsilon_{\rm II}$ dem Grenzwert sowohl von ε_0 als auch von ε_∞ für x=0 bzw. x=1. Da für x=0 nur die Fälle ${\rm r}=\alpha$, ${\rm r}=\gamma$ und für x=1 lediglich die Fälle ${\rm r}=\beta$, ${\rm r}=\gamma$ in Frage kommen, leiten wir aus Gl. (3) bis (9) ab:

 $r = \alpha$:

$$\widetilde{\mathfrak{F}}\,\varepsilon_{\rm I} = \frac{S_{\rm in}}{z_n} - {}^*S_{\Theta} - \frac{{}^*_{\theta}S_{\alpha}}{z_n}\;; \tag{12}$$

$$\mathbf{r} = \beta;$$

$$\mathfrak{F} \, \varepsilon_{\text{II}} = \frac{S_{\text{m}}}{z_{\beta}} - {}^{*}S_{\Theta} - \frac{{}^{*}S_{\beta}}{z_{\beta}}; \tag{13}$$

 $r = \gamma'$

$$\mathfrak{F} \varepsilon_{\rm I} = \frac{S_{\rm m}}{z_{\gamma}} + \frac{S_{01}}{z_{\alpha} v_{\alpha}} - {}^*S_{\Theta} - \frac{{}^*S_{\alpha}}{z_{\alpha}}; \qquad (14)$$

$$\mathfrak{F}\,\varepsilon_{\rm II} = \frac{S_{\rm m}}{z_{\nu}} + \frac{S_{02}}{z_{\beta}\,\nu_{\beta}} - {}^*S_{\Theta} - \frac{{}^*S_{\beta}}{z_{\beta}}.\tag{15}$$

Man kann nun z. B. die Thermokette (10) einerseits als Grenzfall von (2), andererseits als Grenzfall von

$$Pb \mid_{T_1} PbCl_2 + NaCl \mid_{T_2} Pb$$
 (16)

mit PbCl₂ bzw. NaCl als Komponente 1 bzw. 2 auffassen. Im ersten Falle gilt Gl. (14) mit $\alpha = \text{Cl}^-$, $\gamma = \text{Pb}^{++}$, im zweiten Falle Gl. (12) mit $\alpha = \text{Pb}^{++}$, $\gamma = \text{Cl}^-$. Da beide Gleichungen sich auf dasselbe System beziehen, müssen die Ausdrücke (12) und (14) daselbe Resultat liefern. Dies wiederum bedeutet, daß die Beziehung

$${}_{0}^{*}S_{Pb}^{+} + 2 {}_{0}^{*}S_{Cl}^{-} = S_{01}$$
 (17)

bestehen muß.

Bei beliebigen reinen Schmelzen mit zwei Ionenarten bezeichnen wir die Zerfallszahl der Kationen bzw. Anionen mit v_+ bzw. v_- und die Überführungsentropie der Kationen bzw. Anionen mit $^*S_+$ bzw. $^*S_-$. (Für $^*S_+$ sind die Anionen, für $^*S_-$ die Kationen die Bezugsteilchen.) Ferner schreiben wir statt S_{01} oder S_{02} einfach \overline{S} . Dann folgt aus (12) und (14) oder (13) und (15):

$$\nu_{+} * S_{+} + \nu_{-} * S_{-} = \overline{S},$$
 (18)

die Verallgemeinerung von Gl. (17). Es gibt also hier, wie zu erwarten, nur eine einzige unabhängige Überführungsentropie.

Die Formeln (12) bis (15) und (18) stimmen mit den auf direktem Wege abgeleiteten Beziehungen ¹³ für reine flüssige Elektrolyte völlig überein. Es sei als historische Kuriosität angemerkt, daß die ersten Thermoketten, die überhaupt untersucht wurden, nicht etwa Elektrolytlösungen, sondern reine Salzschmelzen enthielten (Andrews 1837).

Auswertung von Literaturdaten

Bei reinen Elektrolytschmelzen läßt sich die Überführungsentropie ${}^*S_+$ bzw. ${}^*S_-$ relativ leicht aus

¹³ R. Haase ¹², S. 437 bis S. 439 und S. 449.

experimentellen Daten ableiten, weil neben der zu messenden Thermokraft gemäß Gl. (12) bis (15) nur molare Entropien reiner Stoffe und Elektronen- überführungsentropien bekannt zu sein brauchen. Beispiele für so ermittelte Überführungsentropien finden sich bereits in der Literatur $^{13-17}$. Nach den bisherigen Untersuchungen nimmt die positive Größe $^*S_+$ bzw. $^*S_-$ mit steigender Temperatur stets zu.

Die Auswertung der Messungen an binären Elektrolytschmelzen erfordert, wie aus Gl. (3) bis (8) hervorgeht, erheblich mehr Aufwand als bei reinen Schmelzen. Einerseits müssen hier Meßwerte sowohl von ε_0 als auch von ε_∞ vorliegen. Andererseits müssen die Überführungszahlen und die partiellen molaren Entropien der beiden Komponenten in der Schmelze bekannt sein. Es ist daher nicht verwunderlich, daß es noch keine vollständigen Angaben über die beiden unabhängigen Überführungsentropien einer binären Schmelze gibt.

Das einzige binäre System, für das eine Berechnung von Überführungsentropien aus Literaturdaten möglich erscheint, ist die Salzschmelze $\rm NaNO_3 + AgNO_3$ bei 310 °C. Sundheim und Kellner 7 haben nämlich Meßwerte von ε_0 und ε_∞ an der Thermokette

$$\begin{array}{c|c}
Ag & NaNO_3 + AgNO_3 & Ag \\
(fest) & (flüssig) & (fest)
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
T_* & T_*
\end{array}$$

für mehrere Zusammensetzungen der Schmelze bei einer mittleren Temperatur von 310 $^{\circ}$ C mitgeteilt 18 .

Wir fassen NaNO $_3$ bzw. AgNO $_3$ als Komponente 1 bzw. 2 der binären Schmelze auf, deren Zusammensetzung wir durch den Molenbruch x des Silbernitrats kennzeichnen. Ist $\overline{S}_{\rm Ag}$ die molare Entropie des festen Silbers bei 310 °C, so gelten für die Kette (19) die Formeln (5) und (6) mit

$$S_{\rm m} = \overline{S}_{{
m Ag}} , \qquad z_{lpha} = z_{eta} = v_{lpha} = v_{eta} = 1 ,
onumber \ t_{lpha} = t_{{
m Na}^+} , \qquad t_{eta} = t_{{
m Ag}^+} = 1 - t_{{
m Na}^+} ,
onumber \ ^*S_{lpha} = ^*S_{{
m Na}^+} , \qquad ^*S_{eta} = ^*S_{{
m Ag}^+} .
onumber \ (20)$$

Da die Endphase bei der Kette (19) ebenfalls Silber ist, bedeutet ${}^*S_{\theta}$ in Gl. (5) und (6) die Elektronen- überführungsentropie im festen Silber bei 310 ${}^{\circ}$ C.

Die Größen \overline{S}_{Ag} und ${}^*S_{\theta}$ sind bekannt, so daß nach Gl. (6) und (20) aus den ε_{∞} -Messungen die Überführungsentropie ${}^*S_{Ag^+}$ der Silberionen in Abhängigkeit von x bei 310 ${}^{\circ}$ C sofort gewonnen werden kann. Wesentlich schwieriger ist die Ermittlung der Überführungsentropie ${}^*S_{Na^+}$ der Natriumionen gemäß Gl. (5) und (20) aus den ε_0 -Messungen, weil wir die Überführungszahl t_{Na^+} (=1- t_{Ag^+}) und die partielle molare Entropie S_1 bzw. S_2 des Natriumnitrats bzw. Silbernitrats benötigen. In der Tat ist von den genannten Autoren 7 nur ${}^*S_{Ag^+}$, nicht aber ${}^*S_{Na^+}$ berechnet worden. Wir wollen daher versuchen, annähernde Werte für ${}^*S_{Na^+}$ aus Literaturdaten abzuleiten.

Überführungsmessungen nach der Hittorfschen Methode ergeben für $NaNO_3 + AgNO_3$ bei 305 $^{\circ}C$ die einfachen Relationen 19

$$t_{Na}^{+} = 1 - x$$
, $t_{Ag}^{+} = x$, (21)

deren Gültigkeit bei 310 $^{\circ}$ C wir ohne weiteres annehmen dürfen 20 .

Weiterhin bekannt sind EMK-Werte 21 für eine chemische Kette (d. h. eine reversible Kette ohne Temperatur-, Druck- und Konzentrationsgefälle) mit einer für $\mathrm{NO_3}^-$ reversiblen Elektrode:

$$\begin{array}{c|c} {\rm Ag} & \left| \begin{array}{c} {\rm NaNO_3 + AgNO_3} \\ {\rm (ffissig)} \end{array} \right| \ {\rm O_2} \ , {\rm NO_2} \ ({\rm Pt}) \, . \end{array} \eqno(22)$$

Kalorimetrische Daten für die Mischungswärmen bei der Salzschmelze $\mathrm{NaNO_3} + \mathrm{AgNO_3}$ sind ebenfalls vorhanden. Man gelangt so zu den thermodynamischen Mischungsgrößen für $\mathrm{NaNO_3} + \mathrm{AgNO_3}$ in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei der jeweils vorgegebenen Temperatur. Auf diese Weise läßt sich zeigen 21 , daß die partiellen molaren Entropien S_1 und S_2 folgende Gestalt haben:

$$S_1 = S_{01} - R \ln(1 - x) + B x^2,$$

$$S_2 = S_{02} - R \ln x + B(1 - x)^2.$$
 (23)

Darin ist R die Gaskonstante und B eine prinzipiell temperaturabhängige Größe, deren Wert²¹ bei 350 °C

$$B = -0.64 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$$
 (24)

beschränken wir die Diskussion auf die Daten dieser Autoren

¹⁴ K. S. Pitzer, J. Phys. Chem. **65**, 147 [1961].

¹⁵ C. Sinistri, Z. Naturforsch. 20 a, 1045 [1965].

¹⁶ A. Kvist u. A. Randsalu, Z. Naturforsch. **21** a, 278 [1966].

¹⁷ W. FISCHER, Z. Naturforsch. 21 a, 281 [1966].

¹⁸ Auch andere Autoren haben ε_0 an dieser Kette experimentell bestimmt. Da aber Sundheim und Kellner ⁷ die einzigen Autoren sind, die für eine Thermokette mit Elektrolytschmelzen den Zeiteffekt und damit ε_{∞} gemessen haben,

¹⁹ F. R. DUKE, R.W. LAITY u. B. OWENS, J. Electrochem. Soc. 104, 299 [1957].

²⁰ Die interessanten Konsequenzen des Ansatzes (21) werden im Anhang besprochen.

²¹ J. A. A. KETELAAR u. A. DAMMERS-DE KLERK, Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap. Proc. B 68, 169 [1965].

innerhalb der Fehlergrenzen der verschiedenen Messungen auch für $310\,^{\circ}\text{C}$ richtig sein dürfte. (Das Symbol cal bezeichnet die thermochemische Kalorie, definiert durch cal = $4.184\,\text{J}$.)

Aus Gln. (5), (6), (20), (21) und (23) finden wir:

$${}^*S_{Ag^+} = \overline{S}_{Ag} - {}^*S_{\theta} - {}^*S_{\infty}, \qquad (25)$$

$${}^*S_{Na^+} = \frac{\overline{S}_{Ag} - {}^*S_{\theta} - {}^*S_{\epsilon_0}}{1 - x} + S_{01} - S_{02} + R \ln \frac{x}{1 - x} + B(2x - 1) - \frac{x}{1 - x} {}^*S_{Ag^+}. \qquad (26)$$

Beachten wir Gl. (24) sowie die Literaturwerte $^{7,\;22}$ für 310 $^{\circ}\mathrm{C}$

$$\begin{split} \overline{S}_{\rm Ag} &= 14{,}35 \text{ cal } {\rm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \quad {}^*S_{\theta} {\approx} 0 \;, \\ S_{01} &= 52{,}8 \text{ cal } {\rm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}, \\ S_{02} &= 58{,}7 \text{ cal } {\rm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{split} \tag{27}$$

und die Werte der universellen Konstanten

$$\mathfrak{F} = 23\ 062\ \text{cal}\ V^{-1}\ \text{mol}^{-1}, \ R = 1,9872\ \text{cal}\ K^{-1}\ \text{mol}^{-1}, \ (28)$$

so erhalten wir aus den ε_0 - und ε_∞ -Messungen nach Gl. (25) und (26) die Funktionen ${}^*S_{\mathrm{Na}^+}(x)$ und ${}^*S_{\mathrm{Ag}^+}(x)$ für NaNO₃ + AgNO₃ bei 310 ${}^{\circ}$ C.

In Tab. 1 sind die experimentellen Werte 7 von ε_0 und ε_∞ sowie die daraus von uns berechneten Größen $^*S_{\mathrm{Na}^+}$ und $^*S_{\mathrm{Ag}^+}$ zusammengestellt. Abb. 1 zeigt die Funktionen $^*S_{\mathrm{Na}^+}(x)$ und $^*S_{\mathrm{Ag}^+}(x)$.

x	$\frac{-\varepsilon_0}{\mathrm{VK^{-1}}} \cdot 10^6$	$\frac{-\varepsilon_{\infty}}{\mathrm{V}\mathrm{K}^{-1}}\cdot10^{6}$	$\frac{*S_{\mathrm{Na+}}}{\mathrm{cal}\;\mathrm{K^{-1}mol^{-1}}}$	$\frac{*S_{\mathrm{Ag+}}}{\operatorname{cal} \mathrm{K}^{-1} \mathrm{mol}^{-1}}$
0,05	419	149	13,2	17,8
0,20	345	215	14,8	19,3
0,35	338	242	16,4	19,9
0,50	331	248	18,0	20,0
0,60	327	239	19,7	19,9
0,75	322	205	25,8	19,1
0,90	312	156	51,9	18,0
1,00	319	_	_	21,7
	$(arepsilon_0 = arepsilon_{ m II})$			$(*S_{Ag}^{+} = {}_{0}^{*}S_{Ag}^{+})$

Tab. 1. Anfangswert ε_0 und Endwert ε_∞ der Thermokraft der Thermokette (19) sowie Überführungsentropie $*S_{Na^+}$ der Natriumionen und Überführungsentropie $*S_{Ag^+}$ der Silberionen in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Silbernitrats für die Salzschmelze NaNO $_3$ +AgNO $_3$ bei 310 $^{\circ}$ C.

Der in Tab. 1 für x=1 (reines Silbernitrat) angegebene Wert von ε_0 ist die Thermokraft $\varepsilon_{\rm II}$ der Thermokette

$$Ag \Big|_{T_1} AgNO_3 \Big|_{T_2} Ag$$
 (29)

²² K. K. Kelley, U.S. Dept. Interior, Bur. Mines, Bull. 371 [1934], 477 [1948], 584 [1960].

bei 310 °C. Eigentlich müßten die auf x=1 extrapolierten Werte von ε_0 und ε_∞ mit ε_Π übereinstimmen. Da dies nach Tab. 1, besonders in bezug auf ε_∞ , nicht zutrifft, sind die Messungen in diesem Bereich nicht konsistent.

Die Zahlenangaben für ${}^*S_{Ag^+}$ in Tab. 1 und Abb. 1 stimmen im wesentlichen mit denen von Sundheim und Kellner 7 überein. Die Überführungsentropie ${}^{\bullet}_{OS_{Ag^+}}$ der Silberionen im reinen flüssigen Silbernitrat

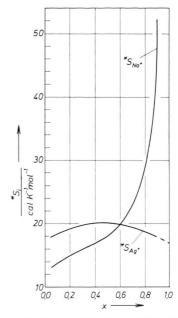


Abb. 1. System $\text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3$ bei 310 °C: Überführungsentropie * S_{Na^+} der Natriumionen und Überführungsentropie * S_{Ag^+} der Silberionen in Abhängigkeit vom Molenbruch x des Silbernitrats.

(s. Tab. 1) ist nach Gl. (13), (20), (27) und (28) berechnet worden. Dieser Wert $\binom{\bullet}{0}S_{\mathrm{Ag}^+}{\approx}22\,\mathrm{cal}\,K^{-1}\,\mathrm{mol}^{-1})$ weicht nicht wesentlich von den Daten anderer Autoren $^{13-15}$ ab. Graphische Extrapolation (s. Abb. 1) ergibt allerdings ${}^{\bullet}_{0}S_{\mathrm{Ag}^+}{\approx}17\,\mathrm{cal}\,K^{-1}\,\mathrm{mol}^{-1}.$ Dies hängt mit den erwähnten Inkonsistenzen zusammen. Der ebenfalls durch graphische Extrapolation ermittelbare Wert der Überführungsentropie ${}^{\bullet}_{0}S_{\mathrm{Na}^+}$ der Natriumionen im reinen flüssigen Natriumnitrat $\binom{\bullet}{0}S_{\mathrm{Na}^+}{\approx}12\,\mathrm{cal}\,K^{-1}\,\mathrm{mol}^{-1})\,$ kann z. Z. noch nicht durch direkte Messungen bestätigt werden.

Offen bleibt auch das Grenzverhalten von ${}^*S_{\mathrm{Na}^+}$ bei $x \to 1$, d. h. bei verschwindender Natriumnitratkonzentration, und von ${}^*S_{\mathrm{Ag}^+}$ bei $x \to 0$, d. h. bei verschwindender Silbernitratkonzentration. Derartige Grenzwerte können prinzipiell verschwinden, unendlich werden oder endlich und von Null verschieden sein. Wir wagen es nicht, aus Abb. 1 irgendwelche Schlüsse zu ziehen, weil die beiden Kurven zu unterschiedlichen Verlauf zeigen und genaue Meßwerte bei hohen Verdünnungen sowie entsprechende Daten für andere Systeme fehlen.

Anhang

Wir wollen die Konsequenzen des Ansatzes (21), der — wenigstetns näherungsweise — für das flüssige System NaNO₃+AgNO₃ zu gelten scheint, kurz untersuchen. Dabei setzen wir einige Grundformeln, deren Ableitung an anderer Stelle ^{11, 23} nachzulesen ist, als bekannt voraus.

Wir nehmen an, es gelte die Verallgemeinerung von (21)

$$t_a = 1 - x , \qquad t_{\beta} = x \tag{30}$$

für eine Schmelze, die aus zwei 1-1-wertigen Elektrolyten mit gemeinsamen Anionen (wie $\mathrm{NaNO_3} + \mathrm{AgNO_3}$) besteht. Wir haben also die Bedingungen

$$z_a = z_\beta = 1$$
, $z_\gamma = -1$, $v_a = v_\beta = 1$, (31)

die unsere Rechnungen weitgehend vereinfachen.

Für die *Ionenleitfähigkeiten* λ_a und λ_β (gemessen relativ zur gemeinsamen Ionenart γ) ergibt sich zunächst allgemein:

$$\lambda_{\alpha} = \frac{t_{\alpha} \times \overline{V}}{|z_{\alpha}| \, \nu_{\alpha}(1-x)} \,, \quad \lambda_{\beta} = \frac{t_{\beta} \times \overline{V}}{|z_{\beta}| \, \nu_{\beta} \, x} \,. \tag{32}$$

Darin sind \varkappa und \overline{V} die (spezifische) Leitfähigkeit und das molare Volumen der Schmelze. Mit Hilfe von Gl. (1) folgt aus Gl. (32):

$$|z_{\alpha}| \nu_{\alpha}(1-x) \lambda_{\alpha} + |z_{\beta}| \nu_{\beta} x \lambda_{\beta} = \varkappa \overline{V}.$$
 (33)

Führen wir die Voraussetzungen (30) und (31) in (32) ein, so finden wir:

$$\lambda_a = \lambda_\beta = \varkappa \, \overline{V} \,, \tag{34}$$

während Gl. (33) zu einer Identität wird. Die Ionenleitfähigkeiten (und damit die Beweglichkeiten) der beiden Ionenarten α und β werden mithin einander gleich, und zwar bei jeder beliebigen Zusammensetzung der Schmelze.

Wir betrachten jetzt eine Konzentrationskette mit Überführung vom Typ

$$Ag \mid \text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3(x_{\text{I}}) \mid \text{NaNO}_3 + \text{AgNO}_3(x_{\text{II}}) \mid \text{Ag}$$
(35)

oder

$$\begin{aligned} \mathrm{O_2}\,,\,\mathrm{NO_2}(\mathrm{Pt}) &\mid \mathrm{NaNO_3} + \mathrm{AgNO_3}(x_{\mathrm{I}}) \big| \\ &\cdot \big|\, \mathrm{NaNO_3} + \mathrm{AgNO_3}(x_{\mathrm{II}}) \big|\, \mathrm{O_2}\,,\, \mathrm{NO_2}(\mathrm{Pt}) \end{aligned} \quad (36) \end{aligned}$$

mit zwei verschiedenen Zusammensetzungen der Schmelze, beschrieben durch die beiden Werte $x_{\rm I}$ und $x_{\rm II}$ des Molenbruches x der Komponente 2 (AgNO₃). Die allge-

²³ J. RICHTER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 681 [1968].

meinen Formeln für die EMK (Φ) einer solchen isotherm-isobaren Kette lauten zunächst, wenn wir mit a_1 bzw. a_2 die Aktivität der Komponente 1 bzw. 2 bezeichnen:

 $r = \alpha$:

$$\mathfrak{F} \Phi = R T \int_{-\infty}^{x_{11}} \frac{z_{\alpha} \nu_{\alpha} (1-x) + z_{\beta} \nu_{\beta} x}{z_{\alpha} z_{\beta} \nu_{\alpha} \nu_{\beta} x} t_{\beta} d \ln a_{1}, \qquad (37)$$

 $\mathbf{r} = \beta$:

$$\mathfrak{F} \Phi = R T \int_{x_1}^{x_{11}} \frac{z_{\alpha} \nu_{\alpha} (1-x) + z_{\beta} \nu_{\beta} x}{z_{\alpha} z_{\beta} \nu_{\alpha} \nu_{\beta} (1-x)} t_{\alpha} d \ln a_2, \qquad (38)$$

r = v

$$\mathfrak{F} \Phi = R T \left[\frac{1}{z_{\alpha} \nu_{\alpha}} \ln \frac{a_{1}^{\mathrm{I}}}{a_{1}^{\mathrm{II}}} + \int_{x_{1}}^{x_{1}} \frac{z_{\alpha} \nu_{\alpha} (1-x) + z_{\beta} \nu_{\beta} x}{z_{\alpha} z_{\beta} \nu_{\alpha} \nu_{\beta} x} t_{\beta} \operatorname{d} \ln a_{1} \right].$$
(39)

 a_k^{I} bzw. a_k^{II} (k=1,2) ist der Wert der Aktivität a_k der Komponente k bei der Zusammensetzung x_{I} bzw. x_{II} . Berücksichtigen wir wiederum unsere Voraussetzungen (30) und (31), so gelangen wir zu folgenden einfachen Ausdrücken:

$$\mathbf{r} = \alpha : \qquad \mathfrak{F} \Phi = R \ T \ln \left(a_1^{\mathrm{II}} / a_1^{\mathrm{I}} \right), \tag{40}$$

$$r = \beta$$
: $\mathfrak{F} \Phi = R T \ln(a_2^{II}/a_2^{I}),$ (41)

$$r = \gamma$$
: $\Phi = 0$, (42)

wobei das letzte Resultat besonders interessant ist. Für die Kette (35) gilt Gl. (41), für die Kette (36) aber Gl. (42). Von einer "Vernachlässigbarkeit des Diffusionspotentials", wie man häufig in der Literatur liest, kann in keinem Falle die Rede sein. Es handelt sich vielmehr um Kompensationseffekte. Dies erkennt man besonders deutlich an der Kette (36), wo sich nach Gl. (42) Diffusions- und Elektrodenpotentiale zu Null ergänzen.

Wir behandeln schließlich eine *Thermokette* des Typs
$$O_2$$
, $NO_2(Pt) | NaNO_3 + AgNO_3 | O_2$, $NO_2(Pt)$. (43)

Für diese gelten zunächst Gl. (7) und Gl. (8). Unter den Voraussetzungen (30) und (31) finden wir:

$$\mathfrak{F} \, \varepsilon_0 = \mathfrak{F} \, \varepsilon_\infty = -S_{\rm m} - {}^*S_\theta + (1 - x) \, S_1 \\
+ x \, S_2 - (1 - x) \, {}^*S_\alpha - x \, {}^*S_\beta \,.$$
(44)

Der Anfangswert ε_0 und der Endwert ε_∞ der Thermokraft sind also einander gleich. Dieses Ergebnis stimmt vollkommen mit der Aussage (42) überein, weil der Unterschied zwischen ε_0 und ε_∞ verschwindet, wenn die EMK der zugehörigen isothermen Konzentrationskette Null wird 12 . Nach Gl. (44) kann man aus Messungen an der Thermokette (43) nur die Linearkombination (1-x) * $S_\alpha+x$ * S_β der Überführungsentropien gewinnen.