EMK-Messungen an Cäsiumchlorid/Indium-(III)-chlorid-Schmelzen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Martin Nicolaus

aus Dortmund

Referent:	Prof. Dr. R. W. Schmutzler
Korreferent:	Prof. Dr. J. P. Pohl

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2003

Ein fachkundiger Problemlöser muss zwei unvereinbare Qualitäten besitzen – rastlose Phantasie und geduldige Beharrlichkeit.

Howard W. Eves

Inhaltsverzeichnis

1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die Zellspannungen der folgenden Konzentrationskette mit Überführung in flüssigen Cäsiumchlorid/Indium-(III)-chlorid-Mischungen in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung gemessen:

$$\mathrm{Cu}\,\big|\,\mathrm{Graphit},\ \mathrm{Cl_2}(g)\,\big|\,\{\mathrm{InCl_3}(x_{\mathrm{I}})+\mathrm{CsCl}\}(l)\,\big\|\,\{\mathrm{InCl_3}(x_{\mathrm{II}})+\mathrm{CsCl}\}(l)\,\big|\,\mathrm{Graphit},\ \mathrm{Cl_2}(g)\,\big|\,\mathrm{Cu}$$

Dabei wurden die Temperaturen der CsCl-$InCl_3$ Schmelzen im Bereich von 650 °C – 900 °C und die Zusammensetzungen im Bereich $0 \leq x(InCl_3) \leq 0{,}5$ variiert. Der Partialdruck vom Chlor über den Salzschmelzen betrug immer 1 ± 0,005 bar.

Für die Messungen wurde eine Apparatur entwickelt, die diesen Anforderungen gerecht wird. Kernstück dieser Apparatur ist eine Messzelle aus Quarzglas, die durch einen entsprechenden Edelstahlofen bis auf Temperaturen von 900 °C beheizt werden kann. Die Messzelle realisiert zwei getrennte Elektrodenräume unter exakt gleicher Gasatmosphäre mit $p(Cl_2) = 1 \pm 0{,}005$ bar. Mit dieser Messzelle ist es möglich einen sicheren elektrischen Kontakt über eine Kapillare zwischen den beiden Halbzellen herzustellen. Das Herstellen dieses Kontaktes beeinflusst nicht die Zusammensetzung der Salzschmelzen in den Elektrodenräumen.

Ziel dieser Arbeit ist es, an einem Modellsystem den Einfluss der Komplexbildung auf Diffusionspotenziale, innere Überführungszahlen und Beweglichkeiten zu untersuchen.

Die mit dieser Apparatur gemessenen Zellspannungen für $x_{\mathrm{I}} = 0$ betragen bei 650 °C zwischen 2,573 ± 0,1 mV bei $x_{\mathrm{II}} = 0{,}05$ und 232 ± 10 mV bei $x_{\mathrm{II}} = 0{,}50$ sowie bei 900 °C zwischen 3,398 ± 0,1 mV bei $x_{\mathrm{II}} = 0{,}05$ und 55,334 ± 0,2 mV bei $x_{\mathrm{II}} = 0{,}30$. Dabei zeigt sich eine starke, nicht lineare Abhängigkeit der Zellspannung von der Zusammensetzung x_{II}, während die Temperaturabhängigkeit der Zellspannung gering ist.

Für die Auswertung konnte gezeigt werden, dass das Diffusionspotenzial, und somit auch die Zellspannung, in einer binären Salzschmelze mit gemeinsamen Ion auch bei einer Komplexbildung eindeutig, dass heißt unabhängig vom Konzentrationsverlauf in der Diffusionsschicht ist, wenn bei der Komplexbildung lokal das chemische Gleichgewicht eingestellt ist. Die für die Auswertung erforderlichen thermodynamischen Daten werden aus Literaturdaten anhand zweier Modelle gewonnen. Die daraus abgeleiteten Überführungszahlen und Beweglichkeiten werden in einem einfachen Modell für den Ladungstransport interpretiert.

2 Einleitung und Problemstellung

Elektrochemische Verfahren werden bei einer Vielzahl technisch und wirtschaftlich bedeutsamer Prozesse eingesetzt. Für die Optimierung dieser Prozesse ist ein auf Experimenten basierender Einblick in den Mechanismus der Elektrodenvorgänge sowie die genaue Kenntnis der Thermodynamik der zugeordneten Zellreaktion von zentraler Bedeutung (L1, L2, L3, L4). Einsetzbarkeit und Aussagekraft moderner elektrochemischer Methoden für derartige mechanistische Untersuchungen hängen maßgeblich davon ab, dass die bei Stromlosigkeit tatsächlich gemessene Zellspannung zwischen Arbeits- und Bezugselektrode der thermodynamisch definierten Gleichgewichtszellspannung entspricht, sodass beim Einsatz dynamischer Methoden definierte Überspannungen angelegt werden können. Dieses setzt einerseits eine geeignete Bezugs- oder Referenzelektrode voraus und erfordert anderseits eine Kopplung dieser Bezugselektrode an das interessierende System, durch die die Zellspannung nicht oder in genau bekannter Weise beeinflusst wird.

In wässrigen Elektrolytsystemen lassen sich diese Bedingungen in der Regel erfüllen. So kennt man hier eine Vielzahl nicht polarisierbarer Bezugselektroden, deren Halbzellenpotenzial gegenüber der Normalwasserstoffelektrode genau bekannt und hoch reproduzierbar ist. Über geeignete Salzbrücken (z. B. konzentrierte wässrige Lösungen von KCl oder NH_4NO_3) lassen sich diese ohne nennenswerten Einfluss auf die Potenzialdifferenz mit der Arbeitselektrode koppeln. Analoges gilt für nichtwässrige Elektrolytlösungen mit Lösungsmitteln, die eine vergleichbar geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen wie Wasser.

In Salzschmelzen ergeben sich hierbei jedoch Probleme. Zwar kann man für jedes geschmolzene Salz – zumindest im Prinzip – eine Bezugselektrode finden, deren Halbpotenzial sich als Redox-Prozess mit einer eindeutigen Abhängigkeit von der Aktivität mindestens einer ionischen Spezies der Salzschmelze formulieren lässt. Die direkte Kopplung einer solchen „Bezugs-Halbzelle“ an die Halbzelle mit der Arbeitselektrode bereitet jedoch Schwierigkeiten, wenn Bezugs- und Arbeitselektrode nicht exakt dieselbe Salzschmelze enthalten. Im Bereich des Kontaktes zwischen den unterschiedlichen Salzschmelzen bildet sich ein nicht vermeidbares Diffusionspotenzial, dessen Größe und Vorzeichen a priori nicht vorhersagbar sind.

Ausgehend von der phänomenologischen Theorie irreversibler Prozesse haben insbesondere HAASE und RICHTER (L5, L6, L7) in grundlegenden Arbeiten die Zusammenhänge zwischen Thermodiffusionspotenzialen, Diffusionspotenzialen und messbaren Zellspannungen in Salzschmelzen hergeleitet. Dabei zeigte HAASE (L8), dass das Diffusionspotenzial in der Regel bei Konzentrationsketten mit Überführung (s. Kapitel 3) vom – zeitlich sich ändernden – Konzentrationsverlauf in dem Bereich abhängt, in dem die unterschiedlichen Salzschmelzen aneinandergrenzen und sich allmählich durch Diffusion vermischen. Ausgenommen hiervon ist nur der Fall, bei dem sich in einem geeignet gewählten Bezugssystem der Ladungstransport durch nur eine unabhängige Überführungszahl beschreiben lässt wie z. B. in Konzentrationsketten aus zwei verschiedenen binären Salzen mit einem gemeinsamen Ion. In diesem speziellen Fall erweist sich das Diffusionspotenzial – und damit auch die Zellspannung – als eindeutig abhängig von den Aktivitäten der Salze in der Schmelze und den inneren Überführungszahlen der beiden verschiedenen Ionen, wobei das gemeinsame Ion als Referenzteilchen im HITTORFschen Bezugssystem fungiert.

RICHTER et. al (L7, L9, L10) wendeten die oben geschilderten theoretischen Ergebnisse auf geschmolzene Alkalimetallchlorid-Silberchlorid Mischungen an und ermittelten so Transportgrößen wie innere Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem.

Weitere untersuchte Systeme sind die niedrigschmelzenden Alkalimetall-Silbernitrat-Schmelzen (L11, L12, L13). Auch wurden Messungen der Transportgrößen von Salzschmelzen an den Systemen der Alkalimetallchlorid-Calciumchlorid-Mischungen (L14, L15) durchgeführt. Diese Systeme waren insofern von Interesse, da hier die Bildung von Spezies der Form $[CaCl_{n+2}]^{n-}$ aufgrund Messungen der elektrischen Leitfähigkeit (L16) und kryoskopischer Untersuchungen (L17) vermutet wurde, deren Existenz aber nicht geklärt werden konnte. Eine Zusammenstellung der vermessenen Systeme mit ein- und zweiwertigen Kationen gibt OKADA (L18). Erste Messungen von Transportgrößen von Systemen mit trivalenten Kationen waren die Systeme KCl-MCl_3 (mit M = Y, Dy, La)(L19, L20, L21). Bei all diesen Messungen wurde für die Auswertung und Interpretation vollständige Dissoziation in ein-, zwei- oder dreiwertige Kationen und die dazugehörigen Anionen angenommen. Rückschlüsse auf eine eventuelle Komplexbildung wurden indirekt aus der Konzentrationsabhängigkeit der Überführungszahlen oder der Beweglichkeit der ionischen Spezies versucht. Ein unabhängiger Nachweis der Existenz der dabei angenommenen Komplexe existierte in der Regel nicht. An binären Salzschmelzen, in denen die Existenz von Komplexen schwingungsspektroskopisch nachgewiesen ist, z. B. MCl-$AlCl_3$ (L2), mit M = Alkalimetall, wurden derartige Messungen bisher nicht durchgeführt.

In der vorliegenden Arbeit soll daher die EMK einer Konzentrationskette mit Überführung aus zwei binären geschmolzenen Salzen untersucht werden, die nachweislich miteinander Komplexe bilden. Ziel der Arbeit ist es, den Einfluss einer solchen Komplexbildung auf den Ladungstransport in diesem System modellhaft kennen zu lernen. Deshalb sollte die Komplexbildung in diesem System unabhängig nachgewiesen und die spezifische elektrische Leitfähigkeit als Funktion der Zusammensetzung bekannt sein. Für die Auswertung sollten möglichst umfassende thermodynamische Daten für die Mischungen der beiden geschmolzenen Salze vorliegen. Im Hinblick auf die Untersuchung der oben angesprochenen Eindeutigkeit des Diffusionspotenzials wäre es wünschenswert, wenn – zumindest in einem begrenzten Konzentrationsbereich – durch die Komplexbildung insgesamt vier unterschiedliche Spezies nebeneinander vorliegen. Diesen Bedingungen entspricht das System $CsCl$-$InCl_3$ weitgehend.

SRYVTSEV et al. führten die ersten grundlegenden Untersuchungen an den Systemen MCl-$InCl_3$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) durch. Zuerst wurde das Phasendiagramm (L22) (Abb. 2.1) bestimmt und aufgrund eines einfachen Strukturmodells von TEMKIN (L23) und eines Modells von FLOOD et al. (L24) schlossen die Autoren auf die Bildung von Komplexen (L25). Dabei entsteht auf der cäsiumchloridreichen Seite der Komplex Cs_3InCl_6, der im festen Zustand sogar zu einer Verbindungsbildung mit hoher Stabilität führt (s. Abbildung 2.1).

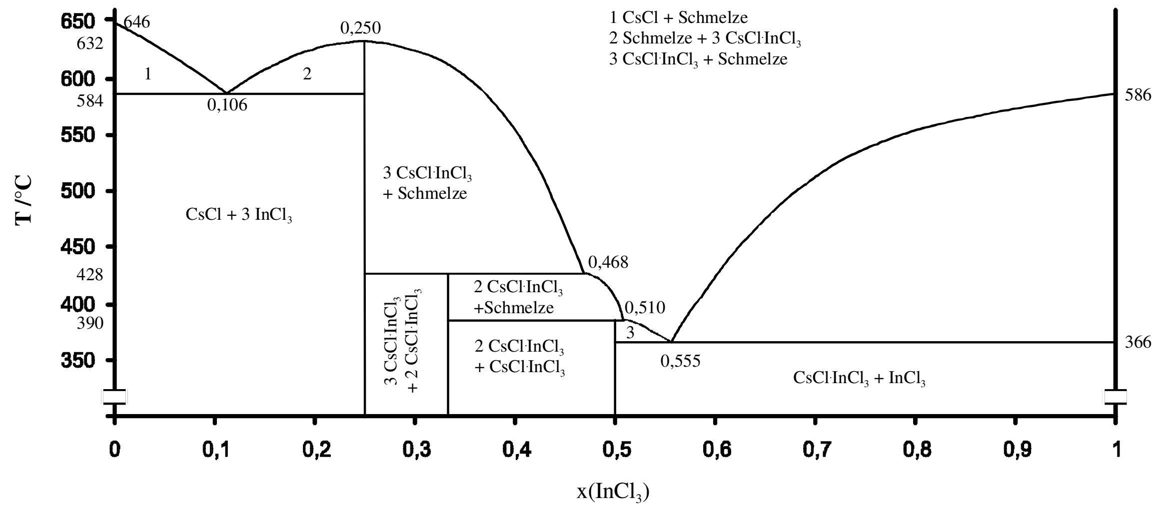


Abbildung 2.1: Phasendiagramm des Systems CsCl-$InCl_3$

Weiterhin wurden Dampfdruckmessungen (L26, L27) vorgenommen und daraus Aktivitätsanpassungen (L28) bestimmt. BORGMANN (L29) führte an diesem System Leitfähigkeitsmessungen durch. Ramanspektroskopische Untersuchungen von DENGEL (L30, L31) konnten die Bildung von zwei Komplexen bestätigen. Ein Komplex wurde dabei eindeutig als $InCl_4^-$ identifiziert. Da die in diesem System auftretenden Komplexe gegenüber den freien Ionen wesentlich größer sind, kann vermutet werden, dass sich deren Beweglichkeiten gegenüber den freien Ionen deutlich unterscheiden, sodass sich dieser Effekt auch auf die Diffusionspotenziale auswirkt. Aus den ermittelten Transportdaten soll weiterhin überprüft werden, inwiefern sich hieraus ein Mechanismus für den Ladungstransport interpretieren lassen kann, da bis jetzt keine Modelle zur Beschreibung eines Ladungstransportes in Salzschmelzen mit Komplexbildung aufgestellt wurden.

3 Theoretischer Hintergrund

Unter einer Konzentrationskette mit Überführung versteht man eine isotherm-isobare galvanische Kette mit zwei chemisch gleichen Elektroden, die folgendermaßen aufgebaut wird (Abbildung 3.1):

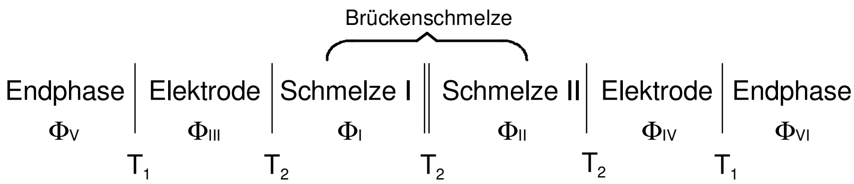


Abbildung 3.1: Phasenschema für eine Konzentrationskette mit Überführung

An der Kontaktstelle der beiden Salzschmelzen (Brückenschmelze) bildet sich eine so genannte Diffusionspotenzialdifferenz aus. Sie allein trägt die Information über den irreversiblen Prozess in der Konzentrationskette mit Überführung.

Nach der thermodynamisch-phänomenologischen Theorie irreversibler Prozesse gilt für das Diffusionspotenzial Φ_{diff} für vollständig dissoziierte Elektrolyte:

$$F \cdot \mathrm{grad}\,\Phi_{diff} = -\sum_k \frac{t_k}{z_k} \cdot \mathrm{grad}\,\mu_k \qquad \text{Gl. 3.1}$$

Hierbei bedeuten t_k die inneren oder äußeren Überführungszahlen. z_k ist die Ladung und μ_k das chemische Potenzial der Spezies k. Eine ausführliche Darstellung zu inneren und äußeren Überführungszahlen findet sich bei HAASE (L32, L33) und KLEMM (L34, L35). Gleichung 3.1 ist die Grundlage dafür, dass Überführungszahlen im Prinzip aus Diffusionspotenzialen bestimmt werden können. Für die Diffusionspotenzialdifferenz in der galvanischen Kette der Abbildung 3.1 erhält man durch Integration aus Gleichung 3.1:

$$\Phi_{diff} = -\frac{1}{F} \cdot \int_{I}^{II} \sum_k \frac{t_k}{z_k} \cdot d\mu_k \qquad \text{Gl. 3.2}$$

Eine ausführliche Herleitung der Gleichungen 3.1 und 3.2 finden sich bei HAASE und RICHTER (L6) sowie SCHÖNERT und SINISTRI (L36).

Eine direkte Messung der Diffusionspotenziale ist prinzipiell nicht möglich. An der galvanischen Kette aus Abbildung 3.1 wird eine Zellspannung gemessen, die sich aus dem Diffusionspotenzial und der Differenz der Elektrodenpotenziale zusammensetzt. Die gemessene Zellspannung beträgt somit:

$$\Phi = \Phi_{El.} + \Phi_{diff} \qquad \text{Gl. 3.3}$$

Zusammen mit Gleichung 3.2 und $d\mu = R \cdot T \cdot d\ln a$ gilt dann:

$$F \cdot \Phi = R \cdot T \cdot \frac{1}{z_j} \cdot \int_{I}^{II} d\ln a_j - R \cdot T \cdot \int_{I}^{II} \sum_k \frac{t_k}{z_k} \cdot d\ln a_k \qquad \text{Gl. 3.4}$$

Hierbei bezeichnet der Index j das Ion, für das die Elektroden reversibel sind. Der Summationsindex k im zweiten Term auf der rechten Seite der Gleichung 3.4 läuft dabei wie in Gleichung 3.2 über alle in der Salzschmelze auftretenden Spezies. Gleichung 3.4 gilt sowohl für Elektrolytlösungen als auch für Salzschmelzen. Die Überführungszahlen t_k sind dabei Funktionen der Konzentrationen aller im Elektrolyt vorkommenden Spezies k. Dementsprechend ist das Diffusionspotenzial abhängig vom Konzentrationsverlauf aller Spezies in der Diffusionsschicht (Brückenschmelze). Da der genaue Verlauf der Konzentrationen aller Spezies in der Diffusionsschicht in der Regel nicht bekannt ist, und dieser sich zudem in Abhängigkeit von der Zeit ändert, ist eine eindeutige Auswertung der Diffusionspotenziale und damit der Überführungszahlen aus den gemessenen Zellspannungen in der Regel nicht möglich. HAASE (L8) konnte jedoch zeigen, dass die Zellspannung von Konzentrationsketten mit Überführung und damit auch das Diffusionspotenzial immer dann nur von den als homogen und bekannt angenommenen Konzentrationen in den beiden Elektrodenräumen I und II abhängt, und damit unabhängig vom Verlauf des Konzentrationsgradienten in der Diffusionsschicht ist, wenn der Ladungstransport in dem Elektrolyten durch eine einzige Überführungszahl beschrieben werden kann. Dieses ist in wässrigen Lösungen jeweils eines einfachen binären Salzes wie zum Beispiel NaCl und Na_2SO_4 immer der Fall, da die Summe der Überführungszahlen von Kationen und Anionen stets eins ergeben muss. RICHTER und HAASE erweiterten diese Überlegungen auf einfache binäre Salzschmelzen mit einem gemeinsamen Ion, wie zum Beispiel die Systeme MCl-AgCl

(M = Alkalimetalle) (L7, L9, L10), indem sie im HITTORFschen Bezugssystem das gemeinsame Ion als Referenzteilchen verwenden. Bei diesen allgemein als innere Überführungszahlen bezeichneten Transportgrößen wird die Überführungszahl der Referenzteilchen (gemeinsames Ion) zwangsläufig zu null, sodass sich für die beiden verbleibenden ionischen Spezies nur noch eine unabhängige Überführungszahl ergibt. Die Autoren konnten in einer Reihe experimenteller Arbeiten über die genannten Alkalimetallchlorid-Silberchlorid-Systeme die Gültigkeit der Gleichung 3.4 überprüfen.

Das hier modellhaft untersuchte System $CsCl\text{-}InCl_3$ lässt sich formal als binäres System mit Cl^- als gemeinsamem Ion auffassen. Aufgrund des Phasendiagramms (L22) ist hier jedoch eine merkliche Wechselwirkung von $InCl_3$ mit Cl^- zu erwarten, die zu anionischen Komplexen wie $InCl_4^-$, $InCl_5^{2-}$ und/oder $InCl_6^{3-}$ führen kann. Inzwischen an diesem System durchgeführte ramanspektroskopische Untersuchungen (L30, L31) belegen diese Komplexbildung, wenn auch noch nicht mit letzter Sicherheit geklärt ist, welche der genannten Komplexe in der Schmelze vorliegen. Vor Durchführung der Experimente ist daher zunächst zu prüfen, ob, bzw. unter welchen Bedingungen hier das Diffusionspotenzial unabhängig vom Verlauf der Konzentrationen in der Diffusionsschicht ist und ob, bzw. unter welchen Bedingungen sich hier Informationen über die Überführungszahlen aus den Zellspannungen gewinnen lassen.

Anhand des Phasendiagramms und der schon erwähnten ramanspektroskopischen Untersuchungen im System $CsCl\text{-}InCl_3$ ist die Bildung anionischer Komplexe zu erwarten. Die ramanspektroskopischen Untersuchungen zeigen im Zusammensetzungsbereich $0 \leq x(InCl_3) \leq 0{,}5$ die Bildung zweier verschiedener Komplexe. Aufgrund der Analogie zu den homologen Systemen $MCl\text{-}AlCl_3$ und $MCl\text{-}GaCl_3$ (M = Alkalimetall) und der ramanspektroskopischen Untersuchungen (Lage der Ramanbanden, Depolarisierungsgrad) ist die Bildung des Komplexes $InCl_4^-$ zu erwarten. Aufgrund der thermischen Stabilität der in fester Phase gebildeten Verbindungen Cs_3InCl_6 soll im Folgenden als Arbeitshypothese angenommen werden, dass es sich bei der zweiten Spezies um den Komplex $InCl_6^{3-}$ handelt. Diese Komplexe werden nach den folgenden Reaktionsgleichungen gebildet:

$$CsCl + InCl_3 \underset{}{\overset{K_4}{\rightleftharpoons}} CsInCl_4 \qquad \text{Gl. 3.5}$$

$$3\,CsCl + InCl_3 \xrightleftharpoons{K_6} Cs_3InCl_6 \qquad \text{Gl. 3.6}$$

Die für reines $InCl_3$ in der Schmelze angenommene Eigendissoziation in $InCl_2^+$ und $InCl_4^-$ (L29) wird in dem hier interessierenden Konzentrationsbereich vernachlässigt.

Ziel dieser Arbeit ist es, erstmalig an einem solchen System, in dem eine Komplexbildung eindeutig nachweisbar ist, aus den Zellspannungen von Konzentrationsketten mit Überführung die Diffusionspotenziale und Überführungszahlen zu erhalten. Hierfür muss zunächst geprüft werden, ob bzw. unter welchen Bedingungen Gleichung 3.4 für Systeme mit mehr als zwei ionischen Bestandteilen eindeutig integrierbar ist. Dafür werden folgende Überlegungen angestellt:

Da hier das gemeinsame Ion das Cäsiumion ist, ergibt sich im HITTORFschen Bezugssystem, mit Cs^+ als Referenzion, die Überführungszahl von Cs^+ zu null. Es sind somit folgende Spezies für die Entstehung des Diffusionspotenzials verantwortlich: Cl^-, $InCl_4^-$, $InCl_6^{3-}$. Verwendet man in der galvanischen Kette nach Abbildung 3.1 Chlorgaselektroden und bezeichnet die durch die Reaktionsgleichungen 3.5 und 3.6 gebildeten Spezies gemäß

$$t_{Cl^-} = t_{1-}, \qquad \mu_{Cl^-} = \mu_{1-}$$
$$t_{InCl_4^-} = t_{4-}, \qquad \mu_{InCl_4^-} = \mu_{4-}$$
$$t_{InCl_6^{3-}} = t_{6-}, \qquad \mu_{InCl_6^{3-}} = \mu_{6-}$$
$$t_{InCl_3} = 0, \qquad \mu_{InCl_3} = \mu_3,$$

so erhält man folgenden Ausdruck:

$$\begin{aligned} F\cdot\Phi &= -\int_I^{II} d\mu_{1-} + \int_I^{II} t_{1-}d\mu_{1-} + \int_I^{II} t_{4-}d\mu_{4-} + \frac{1}{3}\cdot\int_I^{II} t_{6-}d\mu_{6-} \\ &= -\int_I^{II} (t_{1-} + t_{4-} + t_{6-})d\mu_{1-} + \int_I^{II} t_{1-}d\mu_{1-} + \int_I^{II} t_{4-}d\mu_{4-} + \frac{1}{3}\cdot\int_I^{II} t_{6-}d\mu_{6-} \qquad \text{Gl. 3.7} \\ &= -\int_I^{II} t_{4-}d\mu_{1-} - \int_I^{II} t_{6-}d\mu_{1-} + \int_I^{II} t_{4-}d\mu_{4-} + \frac{1}{3}\cdot\int_I^{II} t_{6-}d\mu_{6-} \end{aligned}$$

Setzt man voraus, dass die chemischen Gleichgewichte 3.5 und 3.6 jeweils lokal eingestellt sind, gilt für die chemischen Potenziale:

$$\mu_{4-} = \mu_{1-} + \mu_3$$
$$\frac{1}{3} \cdot \mu_{6-} = \mu_{1-} + \frac{1}{3} \cdot \mu_3 \qquad \text{Gl. 3.8a-b}$$

Verwendet man diese Bedingung in Gleichung 3.7, so erhält man:

$$\begin{aligned} F \cdot \Phi &= \int_{I}^{II} t_{4-} d\mu_3 + \frac{1}{3} \cdot \int_{I}^{II} t_{6-} d\mu_3 \\ &= \int_{I}^{II} \left(t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} \right) d\mu_3 \\ &= R \cdot T \cdot \int_{I}^{II} \left(t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} \right) d \ln a_3 \end{aligned} \qquad \text{Gl. 3.9}$$

Dabei ist zu beachten, dass die Überführungszahlen t_{1-}, t_{4-} und t_{6-} aus physikalischen Gründen jeweils eindeutige Funktionen der Konzentrationen aller ionischen Spezies in der Schmelze, also von c_{1-}, c_{4-} und c_{6-} sein müssen.

In Zusammenhang mit Gleichung 3.9 können folgende Feststellungen getroffen werden:

- die chemischen Potenziale von $InCl_3$ und CsCl sind in dieser binären Schmelze über die GIBBS-DUHEM Beziehung eindeutig untereinander verknüpft. Dementsprechend kann jedem Wert der Aktivität des $InCl_3$ eindeutig ein Wert für die Aktivität des CsCl zugeordnet werden. Gleiches gilt aufgrund der eindeutigen Abhängigkeit der Aktivitäten von den Konzentrationen auch für letztere.

- über die chemischen Gleichgewichte 3.5 und 3.6 sind jedem Wert der chemischen Potenziale von CsCl und $InCl_3$ auch eindeutige Werte der chemischen Potenziale der Komplexe $InCl_4^-$ und $InCl_6^{3-}$ zugeordnet, aus denen eindeutige Werte für deren Konzentrationen resultieren.

Damit zeigt Gleichung 3.9, dass auch in einem System mit mehr als zwei ionischen Bestandteilen das Diffusionspotenzial eindeutig integriert werden kann, wenn die chemischen Potenziale der unterschiedlichen Spezies durch eindeutige, thermodynamische Beziehungen (Gleichgewichtsbedingungen, GIBBS-DUHEM Beziehung) miteinander verknüpft sind. Wird – wie in diesem Fall angenommen – mehr als ein Komplexion im Gleichgewicht gebildet, hängt die gemessene Zellspannung von einer Kombination der Überführungszahlen ab, sodass letztere nicht eindeutig getrennt werden können. Für Grenzfälle, z. B. wenn die

Gleichgewichtskonstanten sehr unterschiedliche Werte aufweisen, lassen sich jedoch Aussagen über die Überführungszahlen bzw. die Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem gewinnen. Bedingung hierfür ist, dass die in den Gleichungen 3.8a-b verwendeten chemischen Gleichgewichte jeweils lokal eingestellt sind. Diese Bedingung ist im hier betrachteten System mit hoher Wahrscheinlichkeit erfüllt. Zum einen weist die mit $0{,}37\,\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ vergleichsweise große Eigenleitfähigkeit von reinem geschmolzenen $InCl_3$ ($1{,}13\,\Omega^{-1}\cdot\mathrm{cm}^{-1}$ für reines Cäsiumchlorid) (L29) auf eine erhebliche Eigendissoziation hin. Anderseits klingt auch der durch elektrostatische Wechselwirkungen bedingte Anteil des intramolekularen Wechselwirkungspotenzials aufgrund der sehr kurzen Abschirmlängen in Salzschmelzen (L37) mit wachsendem Abstand der Liganden sehr schnell ab, sodass ein schneller Ligandenaustausch zu erwarten ist. Dieser ist Vorraussetzung für eine schnelle lokale Einstellung der oben angegebenen chemischen Gleichgewichte.

Für die Auswertung von Gleichung 3.9 muss die Aktivität des $InCl_3$ als Funktion der Zusammensetzung der CsCl-$InCl_3$ Schmelze bekannt sein. Für das in dieser Arbeit untersuchte System CsCl-$InCl_3$ führten SRYVTSEV et al. Dampfdruckmessungen ausschließlich im Bereich zwischen ca. 60 mol% und 75 mol% Indium-(III)-chlorid bei Temperaturen nur bis etwa 530 °C durch (L27, L28). Um diese Daten nutzen zu können, müssen sie bis in den hier interessierenden Konzentrations- und Temperaturbereich extrapoliert werden. Diese Extrapolation ist prinzipiell nur mit großer Unsicherheit möglich. Um die thermodynamische Konsistenz der extrapolierten Daten zu sichern, können die Aktivitätsdaten nur nach dem Modell der regulären Lösung abgeschätzt werden. Dieses Modell beschreibt jedoch nicht die Komplexbildung entsprechend den Gleichgewichten 3.5 und 3.6. Deswegen wird im Rahmen dieser Arbeit alternativ ein Aktivitätsmodell angewendet, das als einzige Abweichung vom idealen Mischungsverhalten die Komplexbildung auf der Grundlage des Massenwirkungsgesetzes berücksichtigt.

Neben den Überführungszahlen werden die Beweglichkeiten der Spezies im HITTORFschen Bezugsystem zur Interpretation des Ladungstransportes herangezogen. Diese Beweglichkeiten der geladenen Spezies sind direkt mit der spezifischen Leitfähigkeit verknüpft:

$$\kappa = \sum_k z_k \cdot F \cdot c_k \cdot u_k \qquad \text{Gl. 3.10}$$

Hierbei ist u_k die Beweglichkeit HITTORFschen Bezugsystem der Spezies k und F die Faradaykonstante. Bei bekannten spezifischen Leitfähigkeiten lassen sich die Beweglichkeiten aus den Überführungszahlen bestimmen. Der Zusammenhang zwischen Überführungszahlen und Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem ergibt sich zu:

$$t_k = \frac{z_k \cdot F \cdot c_k \cdot u_k}{\kappa} \qquad \text{Gl. 3.11}$$

4 Grundlagen zum Aufbau der Messanordnung

Zur Realisierung einer Messanordnung zur Bestimmung von Zellspannungen sind einige grundlegende Überlegungen bezüglich der Materialwahl und des Aufbaus der galvanischen Kette zu berücksichtigen.

Die Messzelle stellt das eigentliche Kernstück der Apparatur dar. Da angestrebt wird, über einen großen Temperaturbereich zu messen (650 °C bis 1000 °C), muss ein Material gewählt werden, was diesen Bedingungen standhält. Ein weiteres Kriterium, das bei der Materialauswahl zu berücksichtigen ist, sind die verwendeten Chemikalien, die unter diesen Bedingungen korrosiv sind. In früheren Arbeiten hat sich Quarzglas als inertes Material bewährt. Ein weiterer Vorteil ist die relativ leichte Bearbeitung dieses Materials.

Bei der Wahl der Elektroden bieten sich in diesem System prinzipiell drei verschiedene Elektroden an:

- Cäsiumelektrode
- Indiumelektrode
- Chlorgaselektrode

Cäsium löst sich gut in Cäsiumchlorid und würde $InCl_3$ zu Indium reduzieren. Es scheidet deswegen aus physikalischen und chemischen Gründen als Elektrode aus. Indium muss als Elektrodenmaterial ausgeschlossen werden, da Indium und $InCl_3$ durch eine Komproportionierungreaktion zu InCl reagieren, wodurch eine elektronische Teilleitfähigkeit entsteht. Diese Teilleitfähigkeit verfälscht die Auswertung der Messergebnisse. Folglich bleibt nur noch die Chlorgaselektrode übrig, die sich folgendermaßen realisieren lässt:

Die Chlorgaselektrode ist so aufgebaut, dass Chlor über einen Graphitstab (Elektronenleiter), der zum einen inert gegenüber Chlor ist und zum anderen auch nicht mit dem Quarzglas reagiert, umspült wird. Der Graphitstab taucht in die Salzschmelze ein, sodass hier die drei Phasengrenzen fest/flüssig/gasförmig hergestellt werden. Die reversible Elektrodenreaktion für eine Chlorgaselektrode wird folgendermaßen formuliert:

$$Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^- \qquad \text{Gl. 4.1}$$

Die Funktionsweise einer Chlorgaselektrode ist im Detail bei LAITINEN et al. (L38), MINH et al. (L39) und LAITY et al. (L40) beschrieben. Aufgrund des schnellen Einstellens des elektrochemischen Gleichgewichts der Elektrodenreaktion, ist die Chlorgaselektrode als Elektrode zur Messung von Zellspannungen in Chloridsalzschmelzen geeignet.

Somit ergibt sich für dieses System folgende galvanische Kette mit Überführung:

$$\times \;\; Cu \,\Big|\, \text{Graphit}, Cl_2 \,\Big|\, \underset{\text{Phase I}}{CsCl} \;\Big\|\; \underset{\text{Phase II}}{InCl_3\,(x_{II}) + CsCl} \,\Big|\, \text{Graphit}, Cl_2 \,\Big|\, Cu \;\; ¿$$

Für die Praxis ist es jedoch günstiger, wenn in Phase I ebenfalls eine binäre Mischung eingesetzt wird. Dabei unterscheiden sich die Zusammensetzungen der beiden Phasen nur geringfügig. Man erreicht so einen geringen Konzentrationsgradienten, sodass hier der Konzentrationsausgleich nur sehr langsam erfolgt. Praktisch wird folgende elektrochemische Kette mit Überführung aufgebaut:

$$\times \;\; Cu \,\Big|\, \text{Graphit}, Cl_2 \,\Big|\, \underset{\text{Phase I}}{InCl_3\,(x_I) + CsCl} \;\Big\|\; \underset{\text{Phase II}}{InCl_3\,(x_{II}) + CsCl} \,\Big|\, \text{Graphit}, Cl_2 \,\Big|\, Cu \;\; ¿$$

Dabei werden die Zusammensetzungen in den beiden Zellhälften so gewählt, dass gilt: $0 < x_{II} - x_I \leq 0{,}1$.

Ein weiterer Vorteil dieser elektrochemischen Kette ist der, dass die Reversibilität der verwendeten Elektroden recht einfach zu überprüfen ist. Füllt man in beide Zellhälften jeweils das gleiche Salz ($x_I = x_{II} = 0$) und variiert die Chloraktivitäten an den Elektroden, so kann die Reversibilität der Elektrode mit Hilfe der NERNST-Gleichung überprüft werden, wenn ideales Gas-Verhalten für das Chlor vorausgesetzt wird.

Zum Einleiten von Chlor in die Elektrodenräume muss ein geeignetes Gasleitungssystem realisiert werden, für das nur Materialien verwendet werden dürfen, die bei den genannten Bedingungen gegen Cl_2 resistent sind. Als Schlauchmaterial hat sich bei Temperaturen bis 150 °C Norprene bewährt. Es ist resistent gegen Chlor, gasdicht und mechanisch belastbar, was es gestattet die Schläuche zu evakuieren oder auch Gasleitungen mit Quetschhähnen zu schließen oder zu öffnen. Für die Verbindung der Schläuche untereinander oder für Gasabzweigungen können entsprechende Teile aus Duranglas leicht angefertigt werden.

Kupfer als elektrischer Ableiter an den Cl_2/Graphit-Elektroden hat den Vorteil, dass die absoluten Thermokräfte von Kupfer und Graphit nahezu gleich sind (L41), sodass die Messergebnisse durch Thermospannungen, die durch ungleiche Temperaturen an den Graphit/Metall-Kontaktstellen entstehen können, kaum beeinträchtigt werden.

Damit ergibt sich folgender prinzipieller Aufbau für die galvanische Kette mit Überführung:

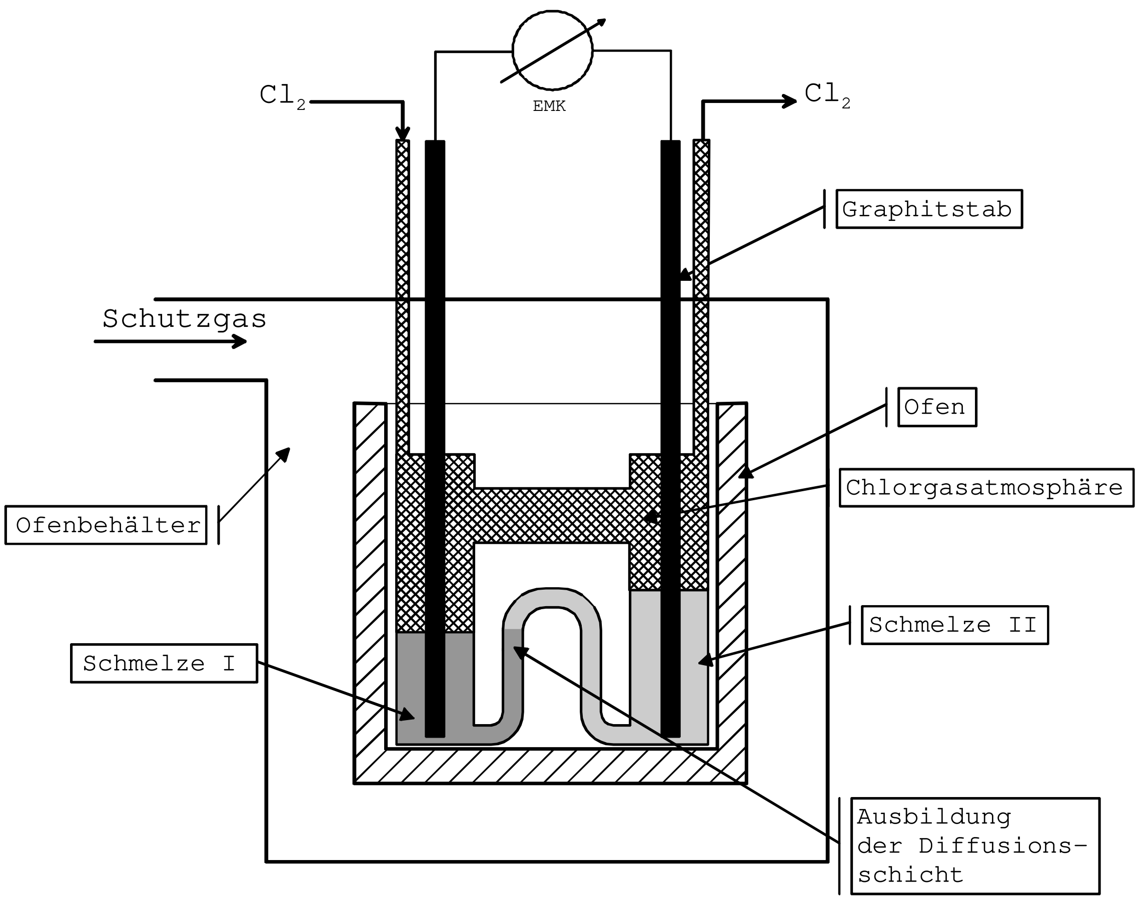


Abbildung 4.1: Prinzip der Messanordnung

Jede der beiden Elektroden besteht aus einem Graphitstab, der in die jeweilige Salzschmelze eintaucht. Diese befinden sich in Quarzglasgefäßen, die durch eine Kapillare miteinander verbunden sind. Der Kontakt zwischen den beiden Salzschmelzen erfolgt ausschließlich in dieser Kapillare, wobei eine Vermischung der Schmelzen ausgeschlossen werden muss. Über beiden Salzschmelzen befindet sich eine gemeinsame Chloratmosphäre. So ist für beide Elektroden die exakt gleiche Cl_2-Aktivität gesichert. Zugleich kann hierdurch sichergestellt werden, dass zwischen beiden Elektrodenräumen sich keine Druckdifferenz aufbaut, durch die die Schmelzen von einem Elektrodenraum in den anderen gedrückt werden könnten. Bei dieser Konstruktion darf allerdings nicht verschwiegen werden, dass hier ein Konzentrationsausgleich der Salzschmelzen über die Gasphase nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Dies kann weitgehend unterdrückt werden, in dem langsam ein Chlorgasstrom durch den Gasraum hindurch geleitet wird. Dies bewirkt, dass flüchtiges $InCl_3$ mit dem Chlorgasstrom abtransportiert wird. Mögliche Einflüsse auf die Messergebnisse durch Änderungen des Stoffmengenbruchs an $InCl_3$ in beiden Elektrodenräumen können durch Reproduzieren einzelner Messpunkte am Ende jeder Messreihe überprüft werden. Aufgrund der hier gemachten Überlegungen und Anforderungen ist es nun möglich eine Apparatur zu konstruieren und deren Funktionstüchtigkeit aufgrund der Reversibilität der Elektroden zu überprüfen.

Zur Realisierung der elektrochemischen Kette wird eine Messzelle aus Quarzglas benötigt. Damit die Messzelle, und somit die galvanische Kette, beheizt werden kann, muss ein Ofen konstruiert werden, der die gewünschten Temperaturen erreicht. Dabei werden zur Regelung der Temperatur und zur Temperaturmessung der Salzschmelzen NiCr/Ni-Thermoelemente verwendet. Der Ofen muss entsprechend den Abmessungen der Messzelle in einem verhältnismäßig großen Volumen frei von Temperaturgradienten sein. Deswegen müssen Messzelle und Ofen nach außen hin thermisch isoliert sein, um die Wärmeabfuhr gering zu halten. Wegen der hohen Temperaturen tritt in Verbindung mit Luftsauerstoff zusätzlich Korrosion auf. Zur Verhinderung von Korrosionsvorgängen sollte der Ofen in einem Ofenbehälter untergebracht sein, der evakuiert und mit Schutzgas befüllt werden kann. Die Versorgung der Apparatur mit Schutzgas und des Gasraumes über den Elektroden mit Chlor erfolgt über ein Gasleitungssystem. Die auftretenden EMK-Werte werden mit einem digitalen Multimeter gemessen. Da EMK-Messungen grundsätzlich unter Stromlosigkeit durchgeführt werden müssen, muss das für die Messung der Zellspannungen verwendete Messgerät einen hohen Innenwiderstand aufweisen. Heutzutage erfüllen alle Präzisionsmessgeräte für elektrische Spannungen diese Bedingung. Das hier eingesetzte Messgerät hat einen Innenwiderstand von > 10 GΩ. Im Vergleich zu einem geschätzten

Innenwiderstand der Messzelle von < 1 kΩ werden die gemessenen Zellspannungen um höchstens 0,1 ppm verfälscht. Bei erwarteten EMK-Werten von 100 mV fließt in der Messzelle ein Strom von < 0,1 nA, was einem Stoffumsatz von weniger als 10^{-10} mol pro Tag entspricht. Angesichts der bekannten Eigenschaften der Cl_2-Elektrode sind Verfälschungen der Zellspannungen durch das Verhältnis der Innenwiderstände oder Polarisation der Elektroden nicht zu erwarten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Die Messzelle

Alle in der Literatur beschriebenen Arten von Messzellen für Konzentrationsketten mit Überführung sind prinzipiell gleich aufgebaut (L7, L11, L12, L42, L43, L44, L45). Sie bestehen im Wesentlichen aus zwei Halbzellen, zwischen denen der elektrische Kontakt durch eine Kapillare, ein Rohr oder ein Diaphragma hergestellt wird, sodass die unterschiedlichen Elektrolyte der beiden Halbzellen direkt aneinander grenzen. An dieser Grenze bildet sich die Diffusionsschicht.

In dieser Arbeit werden die beiden Halbzellen direkt mit einem Rohr verbunden. MURGULESCU et al. (L43, L44) konnten zeigen, dass eine solche Konstruktion für die Bestimmung von Zellspannungen bezüglich der Reproduzierbarkeit und Stabilität der Messwerte am besten geeignet ist.

Die Messzelle (Abbildung 5.1) besteht aus einem Quarzglaszylinder mit 42 mm Außendurchmesser und einer Höhe von ca. 70 mm, der oben und unten verschlossen ist. Die Wandstärke des Glasrohres beträgt 3,5 mm. Im Inneren dieses Zylinders befindet sich als Gefäß für die zweite Halbzelle ein weiteres nach oben offenes Quarzglasrohr mit einem Außendurchmesser von 18 mm, einem Innendurchmesser von 16 mm und einer Höhe von ca. 50 mm. Dieses wird mit einem Spezialkleber an der Innenwand des äußeren Behälters fixiert. Am unteren Ende dieses Behälters setzt ein Steigrohr mit 5 mm Außen- und 3 mm Innendurchmesser an, das zunächst nach oben und in ca. 20 – 25 mm Höhe wieder nach unten bis kurz vor den Boden gebogen ist. In diesem Verbindungsrohr entsteht die Diffusionsschicht der beiden Salzschmelzen.

Durch diese Art der Konstruktion erhält man zwei Halbzellen, die zur Aufnahme der Salzschmelzen dienen. Bei der hier verwendeten Konstruktion der Messzelle haben beide Halbzellen einen gemeinsamen Gasraum, sodass der in Kapitel 4 beschriebene prinzipielle Aufbau der galvanischen Kette realisiert wird.

Auf der Oberseite des äußeren Zylinders sind fünf Glasrohre mit einem Außendurchmesser von 5 mm und einem Innendurchmesser von 3 mm angeschmolzen. Diese Glasrohre haben folgende Funktion:

Sie dienen

- zum Befüllen der beiden Halbzellen,
- zur Aufnahme der Graphitstäbe für die beiden Cl_2-Elektroden,
- als Gaszu- und Gasableitung.

Die letzten beiden Punkte stellen die Realisierung der Chlorgaselektrode dar. Die verwendeten Graphitstäbe (H1) werden in eine Kupferhülse (∅ = 6 mm, h = 30 mm) gesteckt. Zuvor wird auf die Kupferhülse ein ca. 60 mm langes Stück Norpreneschlauch (H2) aufgesetzt.

Somit können nun Graphitstab und Hülse in die entsprechenden Glasrohre eingeführt und mit dem Schlauch befestigt und gleichzeitig gasdicht abgeschlossen werden. Für die Gaszu- und Gasableitungen werden ebenfalls Norpreneschläuche verwendet.

Eine besondere Funktion hat das mittlere Rohr. Es ist direkt mit dem Verbindungsrohr verbunden, in dem der elektrische Kontakt zwischen beiden Halbzellen erfolgen soll. Durch Ansaugen mit einer Spritze können die beiden Flüssigkeiten in Kontakt gebracht werden, sodass sich in dem Verbindungsrohr die Grenzschicht ausbildet und der elektrochemische Kontakt hergestellt wird.

Zusätzlich ist in die obere Seite des äußeren Zylinders eine unten geschlossene Kapillare mit einem Innendurchmesser von ca. 1 mm eingeschmolzen, die zur Aufnahme eines Thermoelementes dient, mit dem die Temperatur der Salzschmelze gemessen wird („Messthermoelement").

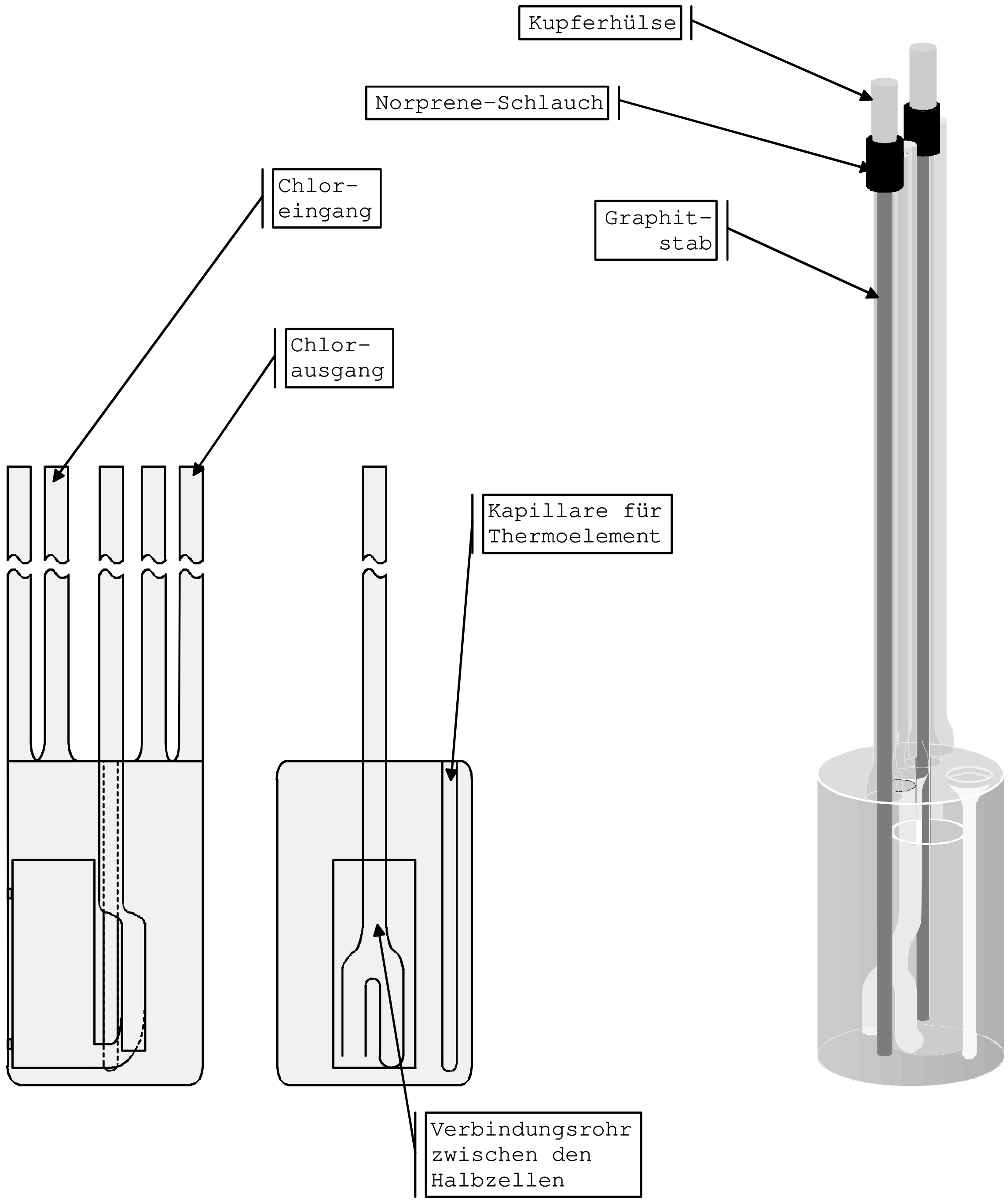


Abbildung 5.1: Messzelle zur Bestimmung der Zellspannungen

Die grundsätzliche Funktionstüchtigkeit dieser Anordnung wurde überprüft, indem beide Halbzellen mit derselben Salzschmelze gefüllt werden und reines Cl_2 als Gasatmosphäre verwendet wurde. Nach kurzfristiger Belastung (ca. 1 s) dieser Zelle durch einen Strom von 0,5 mA in der einen oder anderen Richtung sank die resultierende Zellspannung auf

$0 \pm 0{,}050$ mV, wobei die „Restspannung“ vermutlich durch Thermospannungen an den Kontaktstellen zwischen den unterschiedlichen Materialien verursacht wird.

Um die Reversibilität der Chlorgaselektroden zu überprüfen wurde eine weitere Messzelle entworfen. Diese Messzelle (Abbildung 5.2) besteht aus zwei parallel angeordneten unten geschlossenen Quarzglasrohren mit einem Außendurchmesser von 16 mm, einem Innendurchmesser von 14 mm und einer Höhe von ca. 50 mm, welche die beiden Halbzellen der Messzelle darstellen. Die beiden Halbzellen sind am unteren Ende durch ein Glasrohr ($\varnothing_a = 5$ mm, $\varnothing_i = 3$ mm) miteinander verbunden. Am oberen Ende ist ein weiteres Glasrohr mit einem Außendurchmesser von 6 mm, einem Innendurchmesser von 4 mm und einer Gesamtlänge von ca. 150 mm angeschmolzen. Diese dienen zur Aufnahme der Graphitstäbe für die Elektroden. Seitlich an diesen Elektrodendurchführungen ist jeweils ein weiteres Rohr mit den gleichen Maßen angebracht, das nach ca. 10 mm in einem rechten Winkel nach oben gebogen wird. Durch diese Rohre wird Chlor eingeleitet, das die Graphitstäbe umspült. Frontseitig ist an den Halbzellen je ein Rohr mit ebenfalls 6 mm Außendurchmesser und einem Innendurchmesser von 4 mm angebracht, das im weiteren Verlauf so gebogen ist, dass die insgesamt sechs Glasrohre in einer Ebene liegen. Diese Rohre dienen wie bei der eigentlichen Messzelle zum Befüllen und als Gaszu- und Gasableitungen.

Auch hier ist in beiden Halbzellen zur Aufnahme von Thermoelementen je eine unten geschlossene Kapillare mit einem Inndurchmesser von ca. 1 mm eingeschmolzen, die bis knapp auf den Zellenboden ragt.

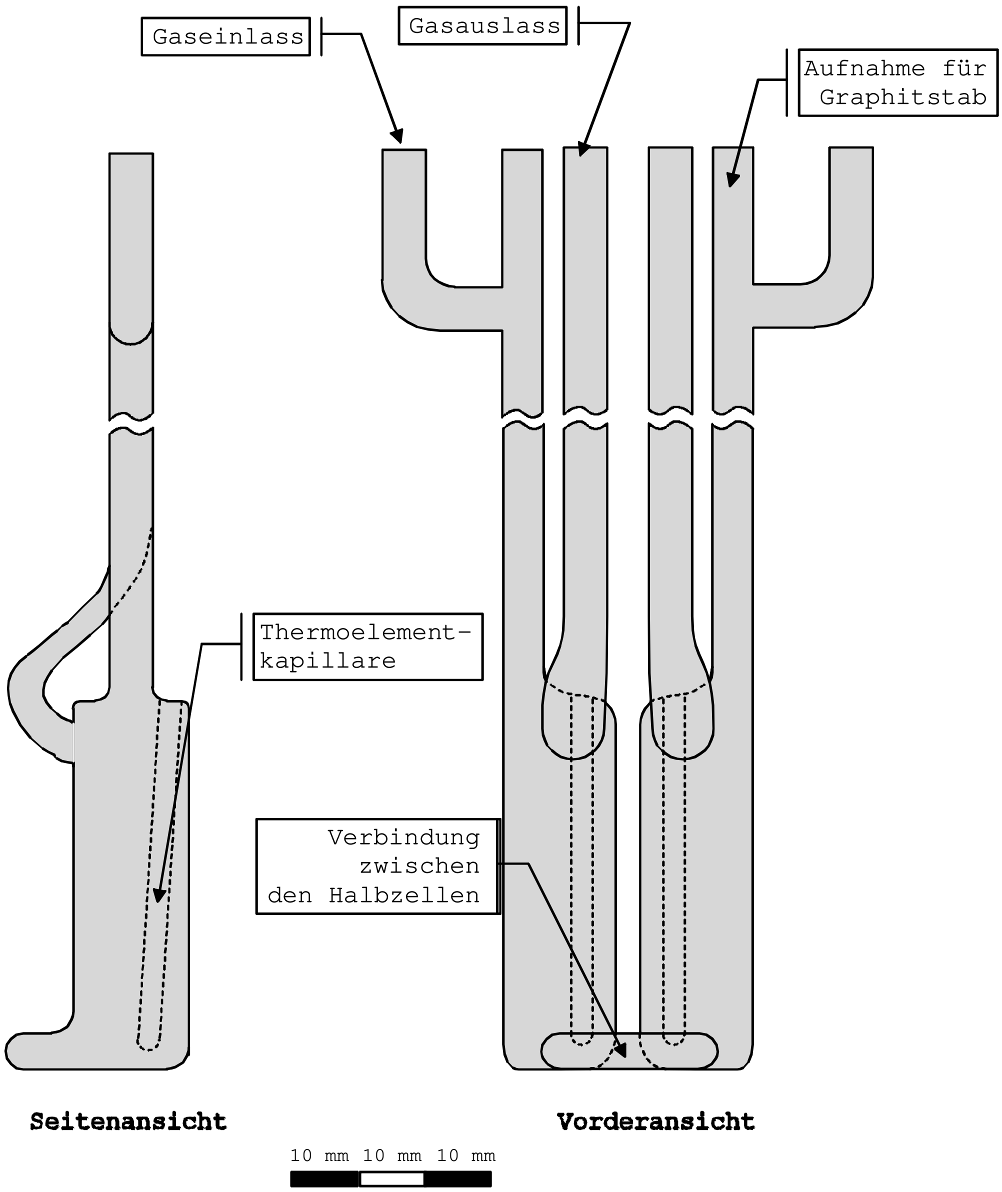


Abbildung 5.2: Messzelle zur Überprüfung der Reversibilität der Elektroden

5.2 Ofen und Ofenbehälter

Der Ofen (Abbildung 5.3) besteht aus einem Edelstahlzylinder mit einer Gesamtlänge von 130 mm, einem Außendurchmesser von 70 mm und einem Innendurchmesser von 46 mm. Er ist unten durch einen Boden mit einer Stärke von 20 mm verschlossen. Der Ofen hat im oberen Teil einen Innendurchmesser von 52 mm, der sich auf eine Länge von 20 mm erstreckt. Hier wird ein Deckel aus Edelstahl eingesetzt. Der in diesen Deckel eingefräste

Schlitz ist der Formgebung der Messzellen angepasst. Mit dieser Ofenkonstruktion ergaben sich bei stationären Verhältnissen Temperaturdifferenzen in dem freien Volumen, in das die Messzelle eingefräst wurde von weniger als ±1 °C

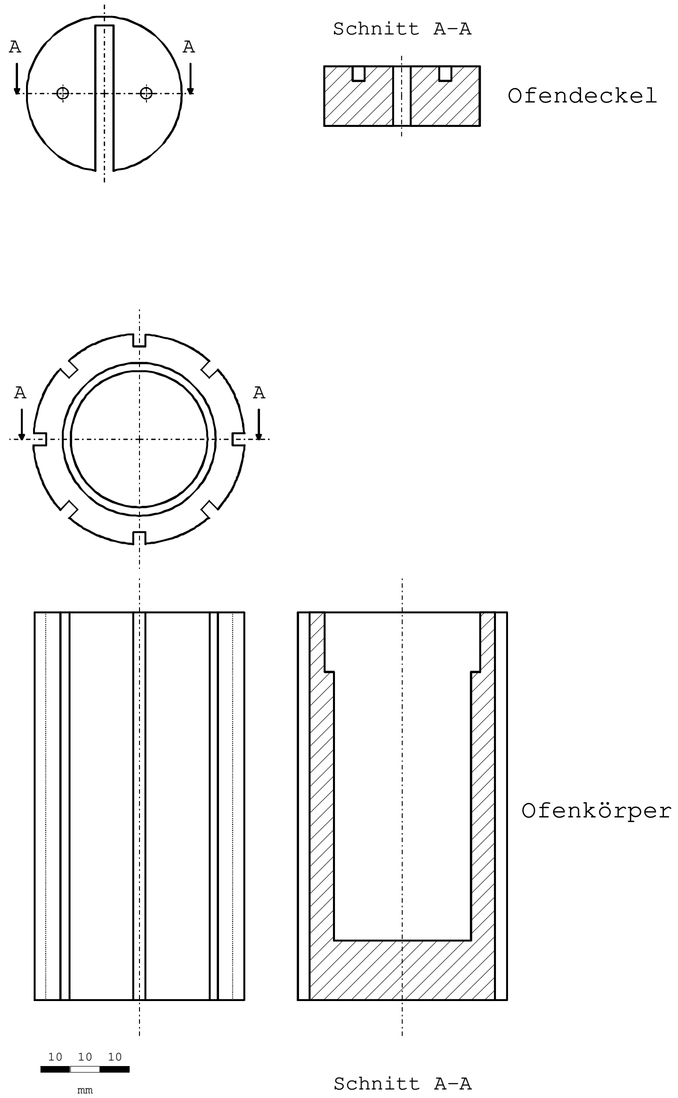


Abbildung 5.3: Ofen und Ofendeckel

Außen am Ofenkörper sind acht Nuten von 4×4 mm eingefräst, in die der spiralförmig gewickelte Heizleiter aus AlSiCr-Heizdraht (H3) eingelegt wird. Die Heizleiterspiralen werden mit Korundröhrchen (H4) isoliert.

Der Ofen selbst wird in einen Edelstahlbehälter eingeführt. Dieser Behälter dient als Schutzgasbehälter, um beim Heizen Korrosionsvorgänge zu verhindern. Der zylinderförmige Edelstahlbehälter hat einen Innendurchmesser von 133 mm, eine Wandstärke von 2,5 mm und eine Gesamtlänge von 235 mm. Außen aufgelötete Kupferschlangen dienen zur Kühlung mit Wasser. Innen befindet sich im unteren Teil des Ofenbehälters Isolierbeton (H5) mit einer entsprechenden zentrischen Aussparung für den Ofen. Der etwa 31 mm breite Ringspalt wird sorgfältig mit Keramikwatte zur thermischen Isolation ausgefüllt. Der Ofenbehälter wird unten durch einen Flansch verschlossen. Die Dichtung erfolgt mit Perbunan-O-Ringen (H6).

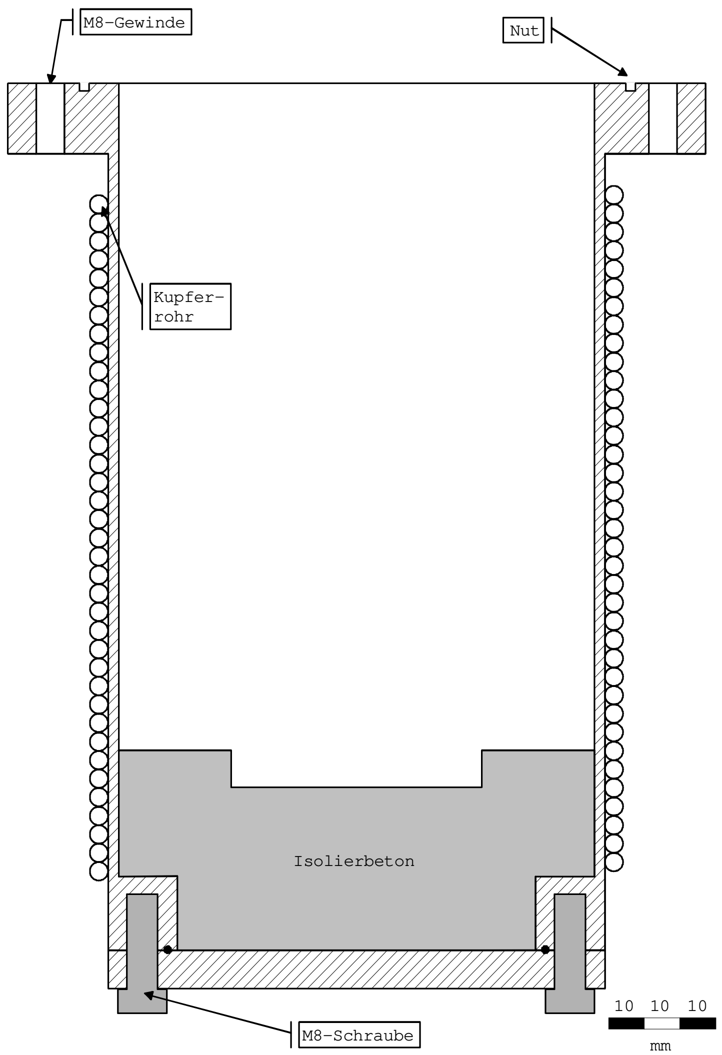


Abbildung 5.4: Ofenbehälter

Oben wird an den Ofenbehälter ein Aufsatz (Abbildung 5.5) angeschlossen, der ebenfalls aus einem Edelstahlzylinder gefertigt wurde. Der Innendurchmesser ist dem Ofenbehälter angepasst. Er beträgt 133 mm, der Außendurchmesser 143 mm. In der oberen Hälfte des Gehäuseaufsatzes beträgt der Außendurchmesser 70 mm und der Innendurchmesser 50 mm. Seitlich angeschweißt ist ein Kleinflansch DN 25, an den weitere Vakuumbauteile und elektrische Durchführungen angebaut werden können. Die elektrischen Leitungen werden an einen Flansch (Abbildung 5.6) mit Lötdurchführungen angeschlossen.

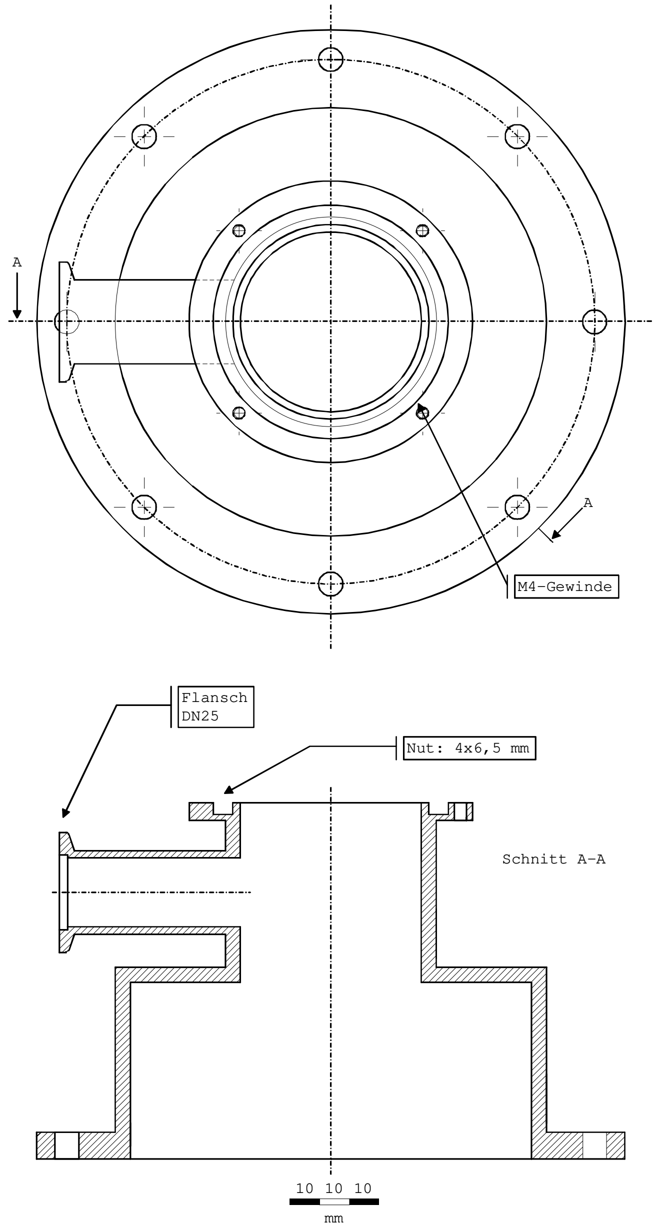


Abbildung 5.5: Gehäusedeckelaufsatz

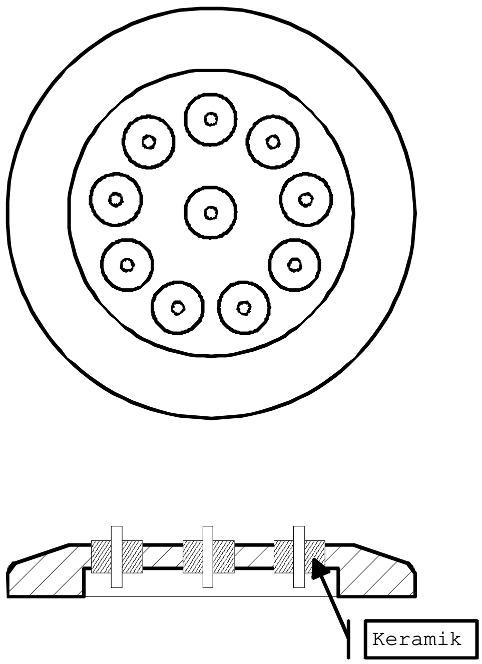


Abbildung 5.6: DN25-Flansch mit Lötdurchführungen

Der Gehäuseaufsatz wird mit sechs M8-Schrauben an dem Ofenbehälter gasdicht angeflanscht. Der Gehäuseaufsatz wird schließlich durch einen Deckel (Abbildung 5.7a) verschlossen, der mit vier M4-Schrauben festgeschraubt wird. Dieser abschließende Deckel hat einen Außendurchmesser von 94 mm und eine Stärke von 7,5 mm. In diesem Deckel befinden sich entsprechende Bohrungen für die Gaszuleitungen, die mit der Dichtungsvorrichtung (Abbildung 5.7b) entsprechend Abbildung 5.8 fixiert und abgedichtet werden. Zur Überprüfung der Reversibilität der Elektroden wird für die Gaszuleitungen zusätzlich ein speziell angefertigter Flansch mit Gasdurchführungen benötigt (Abbildung 5.9).

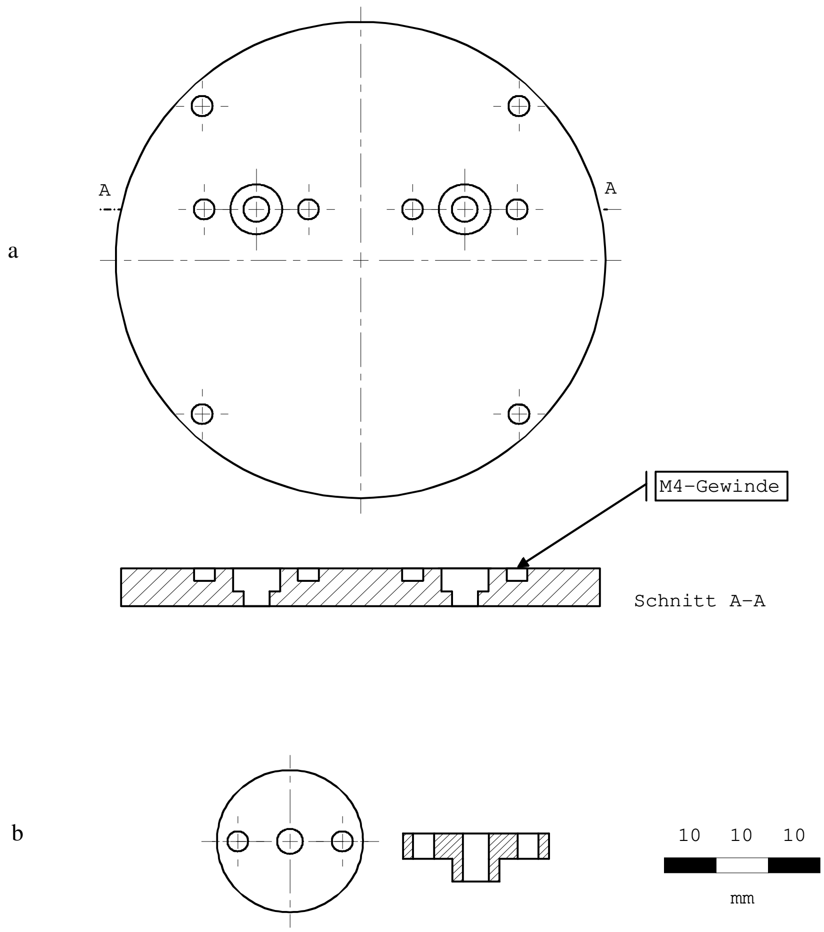


Abbildung 5.7: abschließender Deckel und Dichtungsvorrichtung

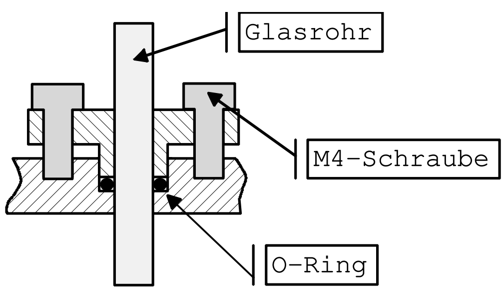


Abbildung 5.8: das Dichtungsprinzip

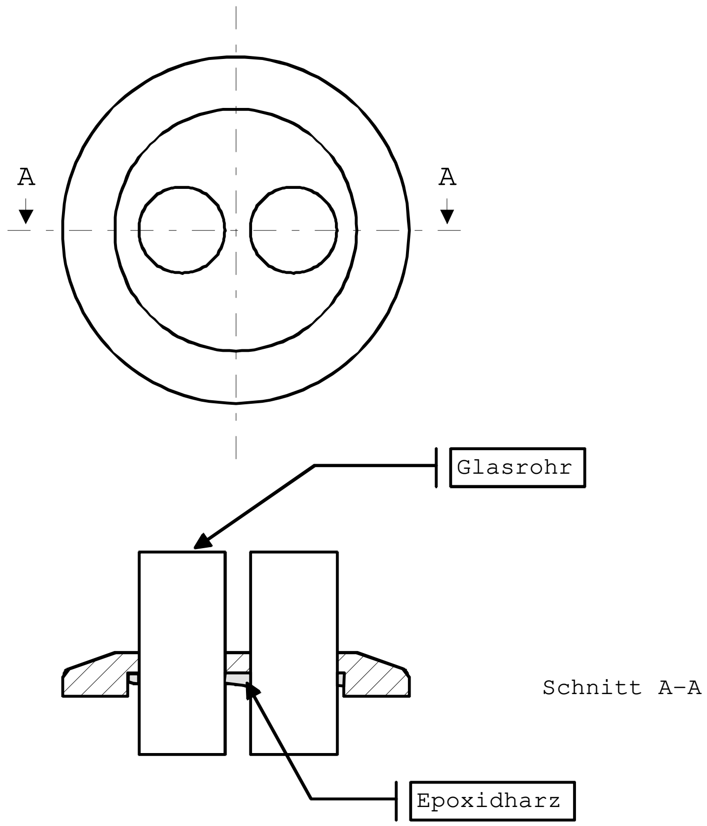


Abbildung 5.9: DN25-Flansch mit Glasdurchführungen

5.3 Temperaturmessung und Ofenregelung

Die Temperaturmessung erfolgt über NiCr/Ni-Thermoelemente (H7). Zur Temperaturregelung des Ofens steckt ein Thermoelement direkt in der Heizleitung, um ein schnelles Ansprechen der Regelung zu gewährleisten und so ein Überschwingen der Temperatur sicher zu verhindern. Es wird an einen PID-Regler (H8) mit interner Referenz angeschlossen. Das „Messthermoelement", mit dem die Temperatur der Salzschmelze gemessen wird, befindet sich in der entsprechenden Kapillare der Messzelle (s. o.). Bei der Überprüfung der Reversibilität der Cl_2-Elektrode werden zwei voneinander unabhängige Thermoelemente für die Messung der Temperaturen in den beiden Halbzellen eingesetzt. Die Referenzstelle für die Temperaturmessung wird auf 25 ± 0,1 °C thermostatiert. Die Temperaturdifferenz zwischen Regel- und „Messthermoelement" beträgt ca. 50 °C. Die Temperaturdifferenz zwischen den beiden „Messthermoelementen" beträgt maximal ± 0,5 °C, sodass die Temperaturverteilung in der Messzelle als praktisch gradientenfrei angesehen werden kann. Die geforderte Temperaturhomogenität (grad $T \cong 0$) ist hiermit erfüllt. Isoliert werden die Thermoelemente in Ofennähe mit Korundröhrchen und ansonsten mit Teflonschlauch (H9).

5.4 Das Gasleitungssystem

Das Gasleitungssystem muss folgende Aufgaben erfüllen:

Wegen der hohen Temperaturen muss die Messapparatur, besonders der Ofenbehälter, mit Schutzgas (Argon) befüllt werden. Mit einer Drehschieberpumpe (H10) lässt sich die gesamte Apparatur evakuieren. Sie wird aus einer Argonbombe (H11) mit Schutzgas versorgt. Mit einem piezoresistiven Druckaufnehmer (H12) wird der Druck in der Apparatur kontrolliert, sodass eventuell auftretende Undichtigkeiten erkannt werden können. Eine weitere Funktion des Gasleitungssystems ist die Versorgung der Halbzellen mit Chlor. Auch hier wird eine Drehschieberpumpe zum Evakuieren benötigt, sodass anschließend die Halbzellen mit Chlor aus einer Cl_2-Bombe befüllt werden können. Aufgrund der Giftigkeit und Korrosivität von Chlor müssen einige Maßnahmen zur Sicherheit beachtet werden. Hierzu gehört zum einen die Sicherung gegen Austreten von Chlor in die Atmosphäre, zum anderen muss vermieden werden, dass Chlor in den Ofenbehälter oder die Pumpe gelangt oder in Kontakt mit dem Druckaufnehmer kommt. Für das Messverfahren selbst muss beachtet werden, dass eine zeitlich konstante und genau definierte Cl_2-Aktivität in den Halbzellen eingestellt werden muss. Dies wird erreicht, wenn die Gasatmosphäre in den Halbzellen mit einem konstanten Cl_2-Partialdruck kontinuierlich durch eine langsame Gasströmung erneuert wird. Aufgrund der oben gemachten Überlegungen wird das Gasleitungssystem folgendermaßen realisiert:

Die Entsorgung des austretenden Chlors erfolgt durch eine alkalische H_2O_2-Lösung (30 %iges Wasserstoffperoxid (H13) und konzentrierte Natronlauge (H14)). Damit das Chlor nicht mit dem Druckaufnehmer und der Drehschieberpumpe in Kontakt gelangt, sind diese zusammen mit der Einheit zur Versorgung mit Schutzgas über eine Kühl- und Adsorptionsfalle gegen rückströmendes Chlor gesichert. Das Einstellen eines kleinen, konstanten Überdrucks erfolgt für die Argonversorgung mit einer Waschflasche, die mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt ist (Füllhöhe ca. 10 cm), und mit einem Puffervolumen. Ein gleicher Überdruck wird in der Cl_2-Versorgung durch eine mit alkalischer H_2O_2-

Lösung gefüllte Waschflasche (Füllhöhe ca. 10 cm) gewährleistet. Das Einstellen eines konstanten Überdrucks bewirkt, dass ein Rückströmen der Gase verhindert wird. Mit einer Schlauchpumpe (H15) erfolgt die langsame, kontinuierliche Gasförderung.

Je nach Versuchsdurchführung unterscheiden sich die verwendeten Gasleitungssysteme geringfügig. Eine Übersicht über das Gasleitungssystem zur Überprüfung der Reversibilität der Elektroden ist in Abbildung 5.10 dargestellt. Um die Reversibilität der verwendeten Chlorgaselektroden zu überprüfen, werden unterschiedliche Chloraktivitäten in den beiden Zellhälften eingestellt, was über das Einstellen der Chlorpartialdrücke erfolgt. Mit den entsprechenden Dreiwegehähnen (Leitungen A – D, bzw. A‘ – D‘) können alle Leitungen mit Chlor befüllt werden, was einer Chloraktivität von $a_{Cl_2} = 1$ für beide Elektroden entspricht. Befüllt man dagegen je eine Gasleitung mit Chlor und die entsprechende zweite Gasleitung mit Argon, so hat man am Ende der Schlauchpumpe in den zusammengeführten Leitungen eine Argon/Chlor Mischung mit einer Chloraktivität $a_{Cl_2} = 0{,}5$. Mit dieser Anordnung kann in beiden Halbzellen unabhängig voneinander jeweils eine Chloraktivität von 1 oder 0,5 eingestellt werden. Am Ausgang jeder Halbzelle befinden sich Waschflaschen mit alkalischer H_2O_2-Lösung, damit das austretende Chlor abreagieren kann und nicht in die Umgebung abgelassen wird.

Abbildung 5.11 gibt eine Übersicht über das Gasleitungssystem für die Ermittlung des Diffusionspotenzials. Gleich geblieben ist die Versorgung der gesamten Apparatur, einschließlich des Ofenbehälters, mit Schutzgas und die Chlorversorgung der Messzelle. Für die Experimente zur Bestimmung der Diffusionspotenziale werden an dem Gasleitungssystem gegenüber dem im vorherigen Absatz beschriebenen einige Veränderungen vorgenommen. Da bei dieser Versuchsanordnung im Gasraum der Messzelle überall der gleiche Chlordruck herrscht (1 atm) fallen die Leitungen A – D und A‘ – D‘ mit den vier Dreiwegehähnen weg. Die Messzelle wird über die Schlauchpumpe direkt mit Chlor beschickt. Bei dieser Versuchsanordnung wird eine zusätzliche Leitung in das Gasleitungssystem eingebaut. Über diese Leitung wird mit einer PVC-Spritze der elektrochemische Kontakt hergestellt.

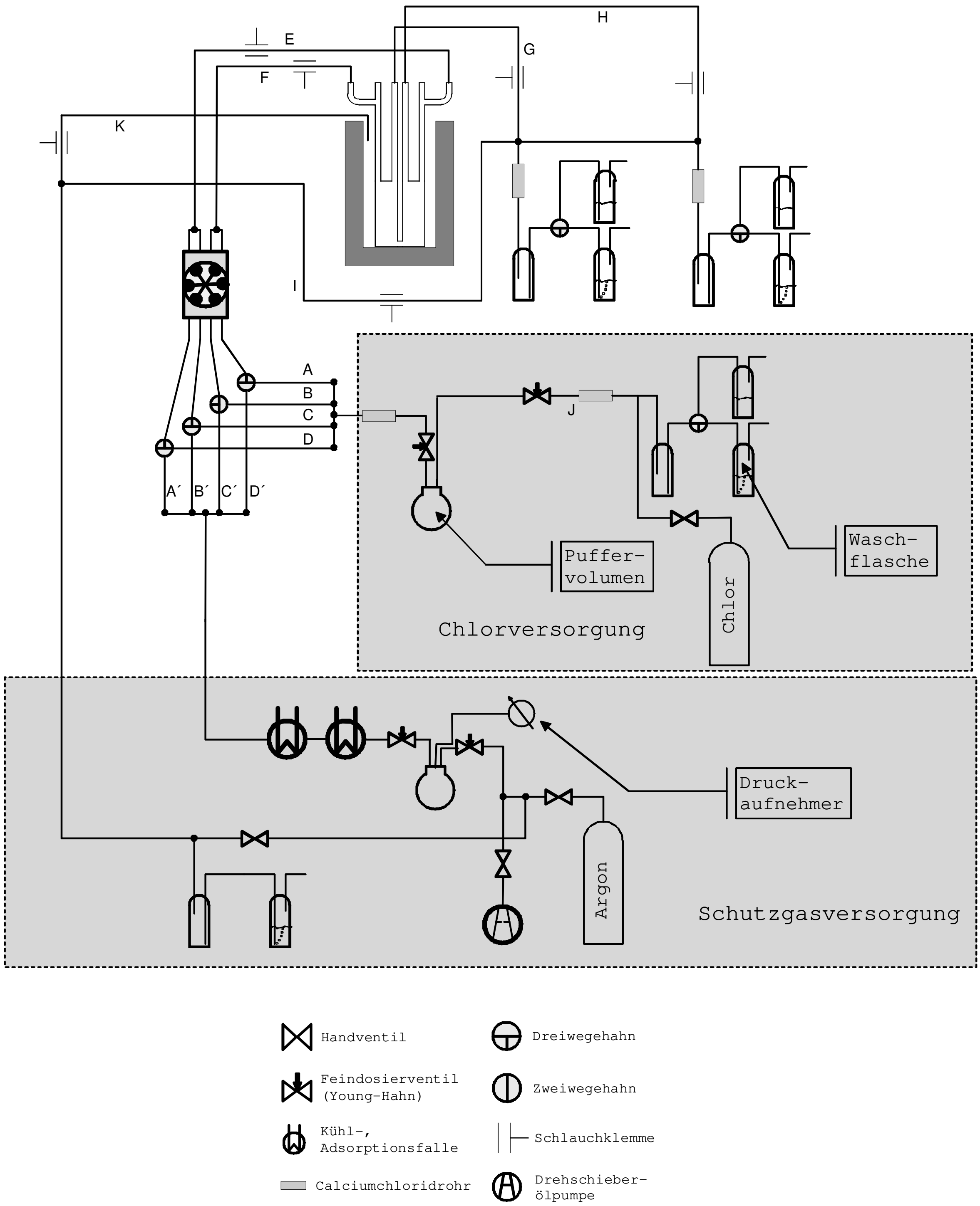


Abbildung 5.10: Gasleitungssystem zur Überprüfung der Reversibilität der Elektroden

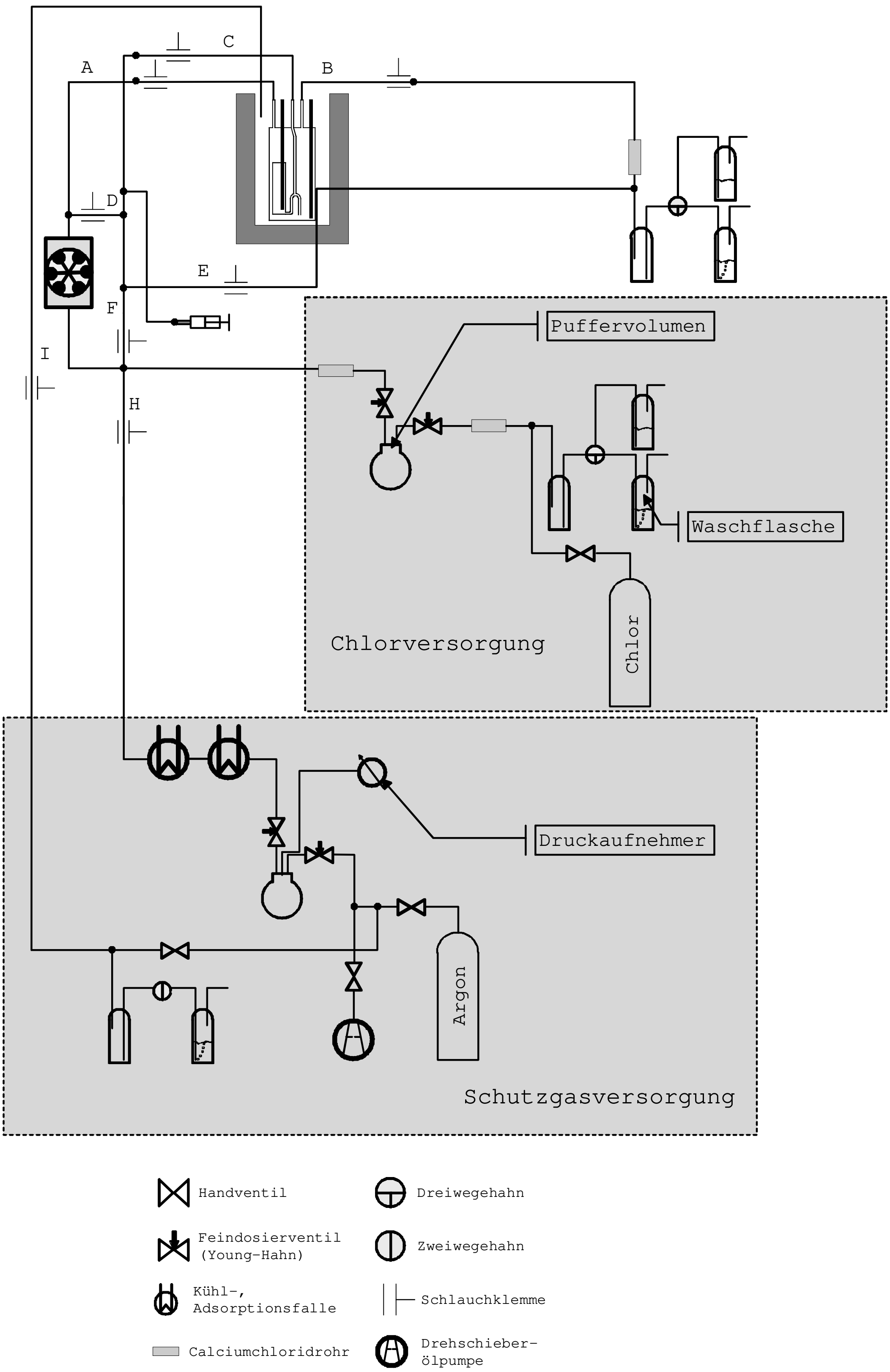


Abbildung 5.11: Gasleitungssystem zur Messung von Zellspannungen zur Bestimmung von Diffusionspotenzialen

5.5 Messwertaufnahme

Die Messwertaufnahme (EMK, Ofentemperatur und Temperatur der Salzschmelze) erfolgt mit einem rechnergesteuerten Multimeter der Firma Keithley (H16) in Verbindung mit einer Scannerkarte. Angesteuert werden die o. g. Messgeräte mit einem IBM-kompatiblen Computer über eine IEEE-488-Schnittstelle. Das Messprogramm ist in Q-Basic geschrieben und ermöglicht eine Messwertaufnahme in Abständen von 5 Sekunden. Die Daten werden in einer ASCII-Datei gespeichert. Sie können dann in einer Tabellenkalkulation für die Weiterverarbeitung übertragen werden. Der Druck wird mit einem piezoresistiven Druckaufnehmer der Firma Wallace & Tiernan (H11) überprüft. Da die auftretenden sehr kleinen Druckschwankungen von ±5 mbar keinen Einfluss auf die Auswertung der Messungen haben, wird der Druck vom Messprogramm nicht aufgezeichnet.

5.6 Substanzen

5.6.1 Cäsiumchlorid

Cäsiumchlorid (H17) ist in reinem Zustand eine weiße, kristalline Substanz, welche hygroskopisch ist. Das Cäsiumchlorid wird in einer Ampulle im Feinvakuum bei 250 °C 24 Stunden getrocknet. Die Ampulle lässt sich mit einem Hahn verschließen. Sie wird bei Bedarf im Handschuhkasten (H18) unter trockener Argonatmosphäre geöffnet.

5.6.2 Indium-(III)-chlorid

Indiumchlorid (H19) ist ebenfalls in reinem Zustand eine weiße, kristalline, hygroskopische Substanz. Es erwies sich als erforderlich, das Indiumchlorid durch Sublimation im Feinvakuum bei ca. 400 °C zu reinigen. Übrig bleibt ein grauer Rückstand, der ca. 0,5% bis 1% des sublimierten $InCl_3$ ausmacht.

5.6.3 Chlor

Das verwendete Chlor (H20) hat eine Reinheit von 99,96 %. Bevor das Chlor in die Messzelle gelangt, wird es über Calciumchlorid (H21), das sich in einem U-Rohr befindet, getrocknet.

5.7 Vorbereitung und Durchführung einer Messung

5.7.1 Überprüfung der Reversibilität der Elektroden

Befüllen der Messzelle

Die Messzelle wird mit VE-Wasser mehrmals gespült und ca. 24 Stunden im Trockenschrank bei 125 °C getrocknet. Anschließend werden die Graphitstäbe eingebaut (s. o.) und auf die Gaszu- und Gasableitungen der beiden Halbzellen wird ein Norpreneschlauch aufgesetzt. Die so vorbereitete Messzelle wird nun in einem mit Argon gefüllten Handschuhkasten unter Schutzgas befüllt. Für das Überprüfen der Reversibilität der Elektroden wird ausschließlich Cäsiumchlorid als Elektrolyt verwendet (ca. 2 – 3 g pro Zellhälfte). Die Gasableitungen dienen dabei als Einfüllstutzen. Nach dem Befüllen werden die Schläuche der Messzelle durch Schlauchklemmen verschlossen. Die Zelle wird dann aus dem Handschuhkasten ausgeschleust und in die Apparatur eingebaut.

Einbauen der Messzelle

Zuerst werden die Thermoelemente in die dafür vorgesehenen Kapillaren der Messzelle eingeführt und mit Draht fixiert, damit sie beim Einsetzen in den Ofen nicht verrutschen. Ist die Zelle in den Ofen eingesetzt, wird anschließend der Ofendeckel in den Ofen eingesetzt. Der Ofenbehälter wird nun zur thermischen Isolierung vollständig mit Keramikwatte (H22) ausgekleidet. Anschließend wird der Ofenbehälteraufsatz aufgesetzt. Dabei werden die Gasleitungen, die elektrischen Leitungen der Thermoelemente und der Heizwicklung durch die obere Öffnung des Deckels, bzw. durch den seitlich angesetzten Flansch hindurchgeführt. An den seitlichen Flansch wird ein Kreuz-Stück angeflanscht, an dem die Schutzgasleitung, die Cl_2-Gasleitungen und die elektrischen Durchführungen angeschlossen werden. Die Gaszuleitungen der Messzelle werden an dem Spezialflansch (Abbildung 5.9) mit Glasdurchführungen verbunden. Abbildung 5.12 zeigt die eingebaute Messzelle mit Ofen und Ofenbehälter.

Die Gasableitungen werden nach oben durch den abschließenden Deckel des Aufsatzes geführt. Der Deckel wird dabei zunächst so fixiert, dass es noch möglich ist die Schlauchklemmen zu öffnen. Alle Gasleitungen werden mit dem Gasleitungssystem der Apparatur verbunden.

Anschließend werden die Thermoelemente und der Heizleiter an den mit Lötdurchführungen versehenen Flansch (Abbildung 5.6) angeschlossen und der Anschluss für die Vakuum- bzw. Schutzgasversorgung des Ofenbehälters hergestellt. Während des gesamten Zusammenbaus bleiben die im Handschuhkasten angebrachten Schlauchklemmen verschlossen, sodass eine Kontamination des Elektrolyten ($CsCl$ bzw. $CsCl/InCl_3$) mit Luft oder Feuchtigkeit ausgeschlossen ist.

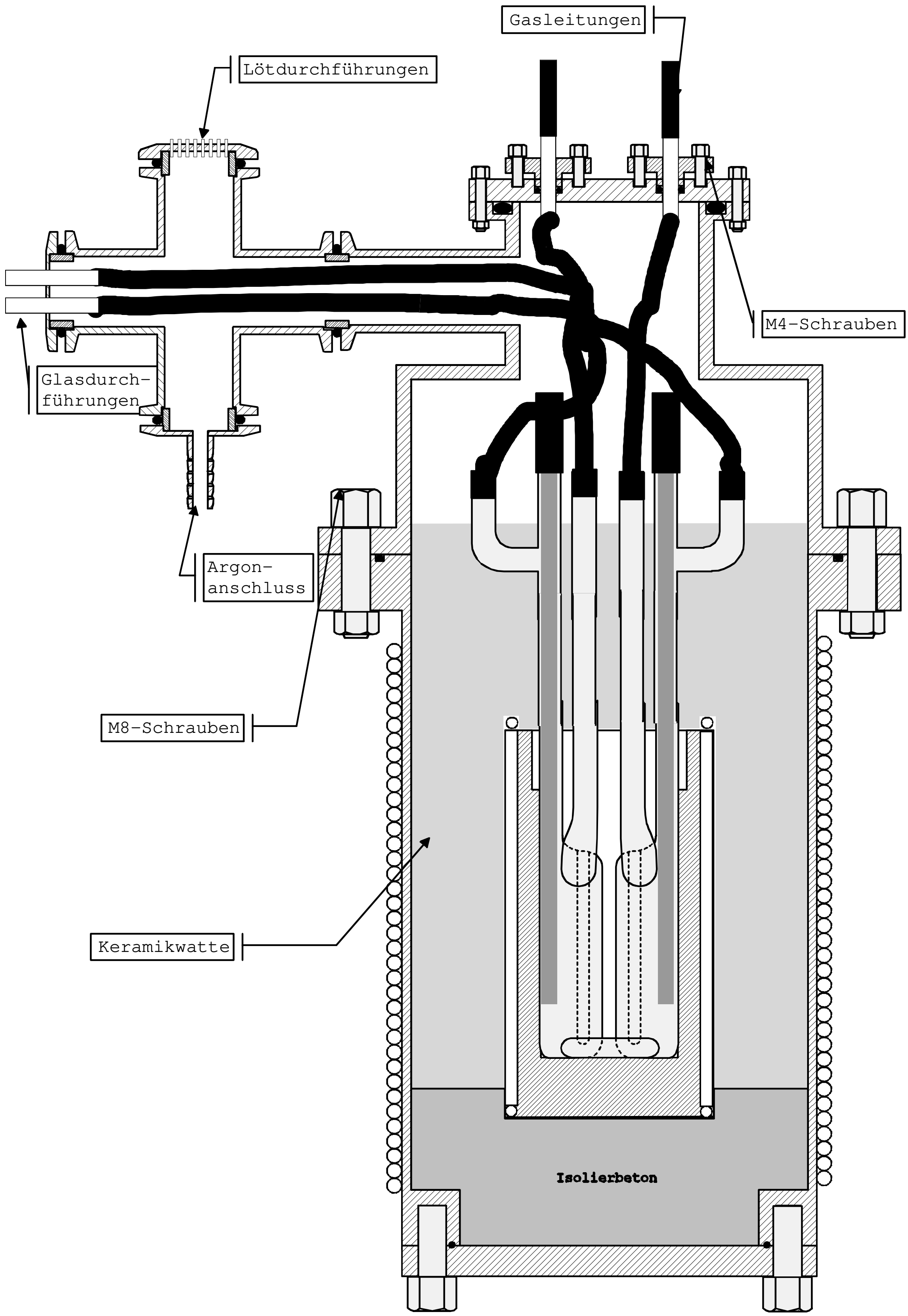


Abbildung 5.12: Messzelle mit Ofen und Ofenbehälter

Vorbereitung der Apparatur zur Messung

Das Gasleitungssystem wird nun bis zu den noch geschlossenen Schlauchklemmen evakuiert und danach mit 1 atm Argon befüllt. Dabei bleiben die Mehrwegehähne an den Waschflaschen die ganze Zeit geschlossen. Die Leitung zur Versorgung des Ofenbehälters mit Schutzgas bleibt mit einer Schlauchklemme geschlossen. Jetzt werden alle Leitungen, mit Ausnahme der Schutzgasversorgung für den Ofenbehälter und den Mehrwegehähnen, geöffnet. Bis auf den Ofenbehälter steht die Apparatur unter Argon. Nun wird der abschließende Deckel des Aufsatzes festgeschraubt und die Flansche mit den Lötdurchführungen werden fixiert. Die Cl_2-Gaszu- und Gasableitungen der Messzelle werden erneut mit Schlauchklemmen geschlossen. Die Leitung zur Schutzgasversorgung des Ofenbehälters wird geöffnet und die Apparatur wird bis zu den geschlossenen Schlauchklemmen evakuiert. Danach wird wiederum die Apparatur mit 1 atm Argon befüllt. Die Schlauchklemmen an den Chlorgasleitungen der Messzelle werden entfernt und die gesamte Apparatur steht unter Argon. Jetzt wird die komplette Messanordnung evakuiert. Um die Messzelle mit Chlor zu befüllen, muss zunächst das Puffervolumen mit eingebautem Druckaufnehmer durch das Feindosierventil von der Apparatur getrennt werden. Weiterhin bleiben die Dreiwegehähne der Waschflaschen am Ausgang der Messzelle geschlossen. Die Leitung I wird mit einer Schlauchklemme geschlossen. Die Dreiwegehähne, die vor der Schlauchpumpe angebracht sind, werden so eingestellt, dass kein Chlor in die Argonversorgung gelangen kann. Danach wird vorsichtig das Chlorgasventil geöffnet und die Messzelle mit 1 atm Chlor befüllt. Das Argonventil wird ebenfalls vorsichtig geöffnet und der Zweiwegehahn zwischen den Waschflaschen, die an der Argonversorgung angeschlossen sind, wird geöffnet. In dieser Einstellung ist gewährleistet, dass die Leitungen A´ – D´ und die Schutzgasleitung für den Ofenbehälter nur mit Argon versorgt werden und die Leitungen A – D entsprechend nur mit Chlor beschickt werden. Die Schlauchpumpe wird eingeschaltet und die Dreiwegehähne der Waschflaschen der Chlorversorgung und an den Gasleitungen der Messzelle werden vorsichtig geöffnet. Die Apparatur ist jetzt betriebsbereit.

Durchführung der Messung

Mit dem PID-Regler wird die gewünschte Temperatur eingestellt. Hierbei ist zu beachten, dass die Temperatur in der Heizwicklung ca. 50 °C höher als die Temperatur in der Salzschmelze ist. Weiterhin ist auf ein zügiges Aufheizen zu achten, damit man möglichst schnell über den Schmelzpunkt der Salzschmelzen hinwegheizt, da sonst ein eventuelles Ausfrieren der Schmelze die Messzelle beschädigt. Nach ca. 2 – 3 Stunden ist die Messtemperatur erreicht und der elektrochemische Kontakt ist hergestellt. Der Zellwiderstand beträgt ca. 50 Ohm. Die gemessene EMK und die Temperaturen werden die gesamte Zeit vom Messrechner aufgenommen. Mit Hilfe der Dreiwegehähne, die zwischen Argonversorgung und Chlorversorgung geschaltet sind, werden verschiedene Cl_2-Aktivitäten in den beiden Halbzellen eingestellt.

5.7.2 Messen der Zellspannungen zur Bestimmung der Diffusionspotenziale

Befüllen der Messzelle

Zuerst wird das Volumen der beiden Zellhälften bestimmt. Dabei wird die Füllhöhe der äußeren Zellhälfte so gewählt, dass der Meniskus der Salzschmelze sich kurz unterhalb des „Knickes“ des Verbindungsrohres befindet. Die Füllhöhe der inneren Halbzelle wurde so bestimmt, dass die Salzschmelze sich ungefähr auf halber Höhe des Verbindungsrohres befindet. Mit den bestimmten Volumina und mit Hilfe der Dichten (L34) von Cäsiumchlorid und Indiumchlorid werden die Substanzen in Präparategläser unter Schutzgas abgewogen. Die Messzelle wird analog zu Abschnitt 5.7.1 mit VE-Wasser gereinigt und das Befüllen erfolgt unter Schutzgas im Handschuhkasten.

Einbauen der Messzelle

Die befüllte und gasdicht verschlossene Messzelle wird in den Ofen eingebaut. Diese Vorgehensweise erfolgt genau wie in Abschnitt 5.7.1 beschrieben. Nachdem der Ofenbehälteraufsatz festgeschraubt wurde, werden die Gaszu- und Gasableitungen oben durch den abschließenden Deckel des Aufsatzes geführt. An dem seitlich angeschweißten Flansch des Deckelaufsatzes wird ein T-Stück angebracht, durch das die Leitung, die mit dem Verbindungsrohr der Messzelle und der PVC-Spritze verbunden ist, gelegt wird. Zum Schluss werden die elektrischen Leitungen der Thermoelemente und der Heizleiter angeschlossen.

Vorbereitung der Apparatur zur Messung

Die Vorbereitung der Apparatur zur Bestimmung von Diffusionspotenzialen entspricht im Wesentlichen dem in Abschnitt 5.7.1 gesagten. Die einzige Leitung, die zusätzlich hinzugekommen ist, dient zur Herstellung des elektrochemischen Kontaktes und wird entsprechend Abbildung 5.11 an das Gasleitungssystem angeschlossen. Abbildung 5.13 zeigt den kompletten Aufbau von Messzelle, Ofen und Ofenbehälter.

Durchführung der Messung

Die gewünschte Temperatur wird mit dem PID-Regler eingestellt. Ist die Messtemperatur erreicht (nach ca. 2 – 3 Stunden) und sind die Salze aufgeschmolzen, wird der elektrochemische Kontakt hergestellt. Dies geschieht, in dem die Leitungen D und F geschlossen werden und anschließend mit der PVC-Spritze vorsichtig angesaugt wird. Dabei wird während des Ansaugens ständig der Widerstand der Messzelle mit einer Wechselstrommessbrücke (H23) kontrolliert. Ist der Kontakt zwischen den beiden Halbzellen hergestellt, beträgt der Zellwiderstand ca. 100 Ohm.

Die gemessene EMK und die Temperaturen werden die ganze Zeit vom Messrechner aufgenommen. Zusätzlich werden die Zellspannung und die Temperatur mit einem x-t-Schreiber (H24) aufgezeichnet. Nach ca. 1 – 2 Stunden beobachtet man eine konstante EMK. Schätzt man den Zeitbedarf für die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes für das Cl_2 mit der EINSTEINschen Berechnung für das *mittlere Verschiebungsquadrat*

$$\overline{x}^2 = 2 \cdot D \cdot t \qquad \text{Gl. 5.1}$$

ab ($D(Cl_2) \approx 4 \cdot 10^{-4}\ cm^2 \cdot s^{-1}$ (L46), $\overline{x} \approx 2$ cm), so ergeben sich mit den Abmessungen der Messzelle etwa 83 min in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Zeitbedarf.

Danach wird die neue Messtemperatur eingestellt. Die neue stationäre Temperaturverteilung wird nach ca. 30 Minuten erreicht.

Es hat sich in Vorversuchen als günstig herausgestellt, wenn man bei den Messungen jeweils mit der höchsten Messtemperatur beginnt, da sich beim Abkühlen mehr Chlor in den Salzschmelzen löst. Damit ist gewährleistet, dass der elektrochemische Kontakt während der gesamten Messdauer aufrechterhalten bleibt. Beginnt man mit der niedrigsten Messtemperatur und heizt dann zum nächsten Messpunkt, so gast Chlor aus der Salzschmelze aus und sammelt sich im Scheitelpunkt des Verbindungsrohres der beiden Halbzellen, wodurch der elektrochemische Kontakt häufig unterbrochen wird. Zwar ließe sich der Kontakt durch Ansaugen mit der PVC-Spritze wiederherstellen, aber in diesem Fall muss damit gerechnet werden, dass dieser Vorgang zu einer verstärkten Durchmischung der Salzschmelzen führt. Dabei kann nicht mehr sichergestellt werden, dass die Konzentrationen in den Elektrodenräumen unverändert bleiben.

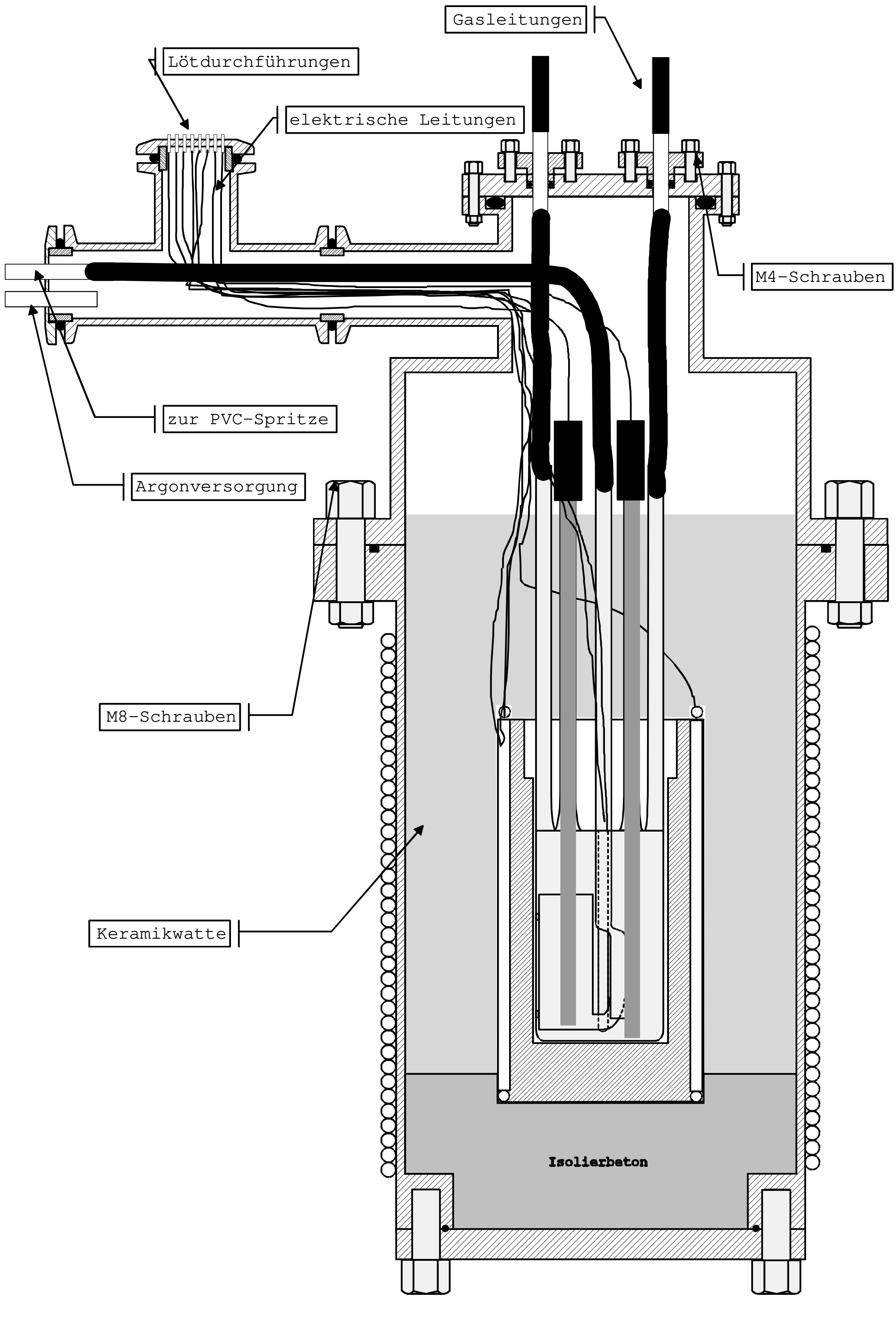


Abbildung 5.13: Messzelle mit Ofen und Ofenbehälter

6 Messergebnisse

6.1 Reversibilität der Elektroden

Um die Funktionstüchtigkeit der Apparatur und die Reversibilität der verwendeten Chlorgaselektroden zu überprüfen wird die Versuchsanordnung benutzt, wie sie in Kapitel 5 beschrieben ist. Wenn in beiden Halbzellen das gleiche reine Salz (in diesem Fall Cäsiumchlorid) eingefüllt ist und in beiden Halbzellen die gleiche Chloraktivität eingestellt ist, so resultiert eine Gesamt-EMK von null. Für die hier folgenden Überlegungen wird für die Gase ideales Verhalten angenommen, was bei den herrschenden Bedingungen ($T \sim 1000$ K, $p_{ges} \sim 1$ bar) sicher gerechtfertigt ist. Deswegen kann für die reversible Elektrodenreaktion $Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$ in der NERNST-Gleichung die Aktivität des Chlors unmittelbar durch den Cl_2-Partialdruck als $p_{Cl_2} / p^{\ominus}$ ausgedrückt werden. Für die hier vorliegenden Bedingungen ergibt sich so eine Zellspannung Φ von:

$$\Phi = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \frac{a_{II}}{a_I}, \qquad \text{Gl. 6.1}$$

wobei a_I und a_{II} die Chloraktivitäten über der Salzschmelze in den entsprechenden Zellhälften bedeuten. R ist die allgemeine Gaskonstante und F die Faradaykonstante.

Es wurden die EMK-Werte bei einer mittleren Temperatur von 730 °C gemessen. Die folgende Tabelle zeigt die gemessenen und die berechneten EMK-Werte.

a_I	a_{II}	T_I/°C	T_{II}/°C	Φ /mV (beob.)	Φ /mV (calc.)
1,0	1,0	729,8	729,6	0,040	0,000
0,5	1,0	729,9	729,7	30,73	29,96
1,0	1,0	729,8	729,4	–0,110	0,000
1,0	0,5	730,7	730,4	–34,08	–29,96
1,0	1,0	730,5	730,0	–0,350	0,000

Tabelle 6.1: gemessene und berechnete EMK-Werte

T_I und T_{II} sind die Temperaturen in den beiden Halbzellen.

Die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und gemessenen Werten zeigt, dass die Cl_2-Elektroden einwandfrei arbeiten. Das EMK-Zeit-Diagramm (Abbildung 6.1) zeigt zum einen das schnelle Einstellen der EMK, zum anderen aber auch den Zeitbedarf für die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes für das Cl_2 bei einer Veränderung des Partialdrucks. Der absolute Messfehler beträgt hier weniger als ±0,5 mV. Die Schwankungen der Messwerte bei gleichen Cl_2-Aktivitäten in beiden Halbzellen liegen bei ±0,050 mV. Mögliche Hauptursache für die Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Wert bei der Messung $a_I = 1$ und $a_{II} = 0{,}5$ sind neben den nicht genau gleichen Temperaturen geringfügig unterschiedliche Schlauchquerschnitte der beiden für den Elektrodenraum zusammengeschalteten Kanäle. Die Abweichung des Messwertes um –4,12 mV vom berechneten Wert entspricht einem Fehler bei der Einstellung der Aktivität von 10%. Dieser Fehler würde sich ergeben, wenn die Innendurchmesser der für die beiden Kanäle verwendeten Norpreneschläuche sich im Mittel um 0,16 mm unterscheiden. Bei dem fünften Messwert entspricht die Abweichung von der Theorie einer Chloraktivität 1:0,99.

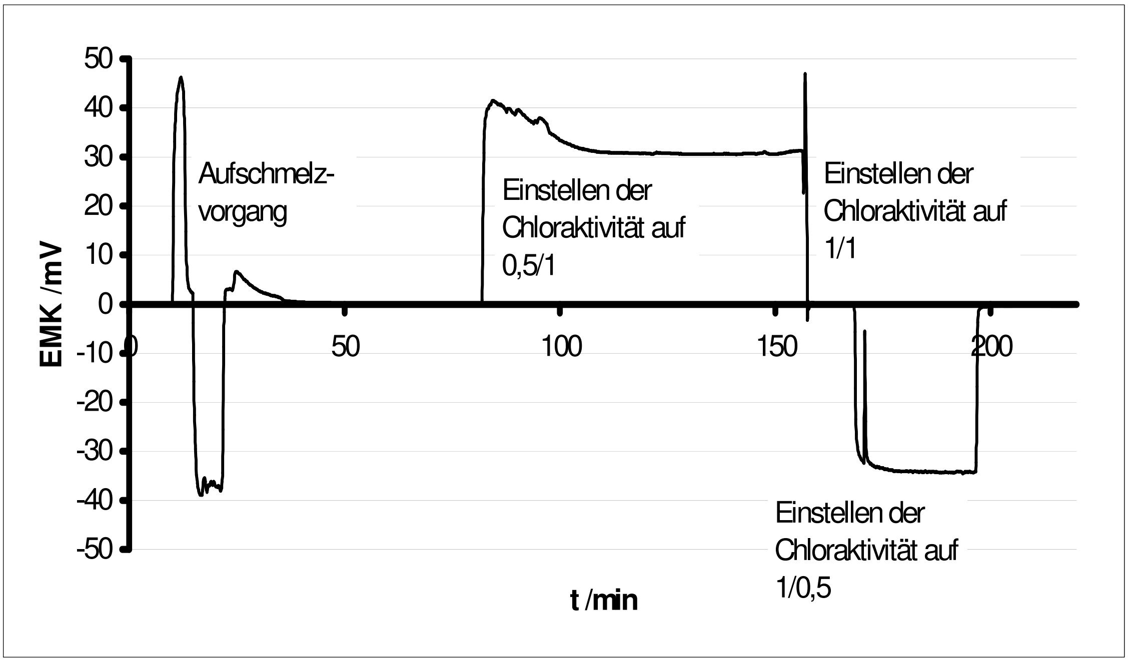


Abbildung 6.1: EMK-Zeit-Verlauf

6.2 Zellspannungen

6.2.1 Unmittelbare Messdaten

In dieser Arbeit wurden im System $CsCl$-$InCl_3$ 10 Messreihen an der Konzentrationskette mit Überführung (Kette 1) im Konzentrationsbereich von $0 \leq x(InCl_3) \leq 0{,}5$ bei Temperaturen von 500 °C bis 900 °C durchgeführt.

$$\mathrm{Cu} \,\big|\, \mathrm{Graphit, Cl_2} \,\big|\, \mathrm{InCl_3}(x_{\mathrm{I}}) + \mathrm{CsCl} \,\big\|\, \mathrm{InCl_3}(x_{\mathrm{II}}) + \mathrm{CsCl} \,\big|\, \mathrm{Graphit, Cl_2} \,\big|\, \mathrm{Cu} \qquad \text{Kette 1}$$

In der nachfolgenden Tabelle sind alle Messwerte aufgeführt. Mit x_i wird jeweils der Stoffmengenbruch von $InCl_3$ in der Halbzelle i bezeichnet.

Messreihe	x_I	x_{II}	T /°C	Φ /mV
1	0,00	0,05	670	2,620
1	0,00	0,05	700	2,724
1	0,00	0,05	750	2,860
1	0,00	0,05	800	3,040
1	0,00	0,05	850	3,219
2	0,00	0,10	650	6,386
2	0,00	0,10	700	7,194
2	0,00	0,10	750	7,974
2	0,00	0,10	800	8,408
2	0,00	0,10	850	8,927
2	0,00	0,10	900	9,213
3	0,05	0,15	700	14,063
3	0,05	0,15	750	14,215
3	0,05	0,15	800	14,227
3	0,05	0,15	850	14,397
3	0,05	0,15	900	14,530
4	0,10	0,20	660	13,879
4	0,10	0,20	700	13,183
4	0,10	0,20	750	12,350
4	0,10	0,20	800	11,700
4	0,10	0,20	850	10,462
4	0,10	0,20	900	9,733
5	0,15	0,25	650	22,474
5	0,15	0,25	700	22,121
5	0,15	0,25	750	22,122
5	0,15	0,25	800	22,241
5	0,15	0,25	850	22,727
5	0,15	0,25	900	23,138
6	0,25	0,30	650	15,151
6	0,25	0,30	700	14,328
6	0,25	0,30	750	13,787
6	0,25	0,30	800	13,574
6	0,25	0,30	850	13,548
6	0,25	0,30	900	14,268
7	0,30	0,35	650	18,505
7	0,30	0,35	675	19,202
7	0,30	0,35	700	17,477
7	0,30	0,35	725	18,119
7	0,30	0,35	750	18,354
8	0,30	0,40	640	34,978
8	0,30	0,40	650	32,549
8	0,30	0,40	675	31,187
8	0,30	0,40	700	28,565
9	0,40	0,45	600	41,02
9	0,40	0,45	625	41,52
9	0,40	0,45	650	41,51
9	0,40	0,45	675	47
9	0,40	0,45	700	51
9	0,40	0,45	730	61
10	0,45	0,50	500	104,0
10	0,45	0,50	525	104,1
10	0,45	0,50	550	105,5
10	0,45	0,50	575	112
10	0,45	0,50	600	117
10	0,45	0,50	625	120
10	0,45	0,50	650	125

Tabelle 6.2: alle Messwerte

6.2.2 Auswertung der EMK-Messungen

Die im vorigen Abschnitt aufgeführten unmittelbaren Messergebnisse beziehen sich auf die schon erwähnte isotherm-isobare Konzentrationskette mit Überführung (Kette 1):

$$\mathrm{Cu}\,\big|\,\mathrm{Graphit, Cl_2}\,\big|\,\mathrm{InCl_3}(x_{\mathrm{I}})+\mathrm{CsCl}\,\big\|\,\mathrm{InCl_3}(x_{\mathrm{II}})+\mathrm{CsCl}\,\big|\,\mathrm{Graphit, Cl_2}\,\big|\,\mathrm{Cu} \qquad \text{Kette 1}$$

Für die Auswertung nach Gleichung 3.4 ist es günstiger, wenn man sich in der linken Zellhälfte (Index I) auf ein reines Salz, in diesem Fall Cäsiumchlorid bezieht. Man betrachtet dementsprechend die folgende galvanische Kette (Kette 2):

$$\mathrm{Cu}\,\big|\,\mathrm{Graphit, Cl_2}\,\big|\,\mathrm{CsCl}\,\big\|\,\mathrm{InCl_3}(x_{\mathrm{II}})+\mathrm{CsCl}\,\big|\,\mathrm{Graphit, Cl_2}\,\big|\,\mathrm{Cu} \qquad \text{Kette 2}$$

Nach Gleichung 3.4 ergibt sich die EMK dieser Kette zu:

$$\Phi = \Phi_{\mathrm{El.}} + \Phi_{\mathrm{diff}} = \frac{1}{F \cdot z_{\mathrm{Cl^-}}} \cdot \int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}} d\mu_{\mathrm{Cl^-}} - \frac{1}{F} \int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}} \sum_k \frac{t_k}{z_k} d\mu_k \qquad \text{Gl. 6.2}$$

wobei als untere Integrationsgrenze für die chemischen Potenziale jeweils der Wert für reines CsCl einzusetzen ist. Tatsächlich sind die chemischen Potenziale der einzelnen ionischen Spezies nicht bestimmbar. Fasst man diese zu den chemischen Potenzialen der Substanzen zusammen, so erhält man – formal ausgehend von einer vollständigen Dissoziation des Elektrolyten in Cs^+, In^{3+} und Cl^- – die EMK der Kette zu:

$$F \cdot \Phi = -\int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}} t_{\mathrm{Cs^+}} d\mu_{\mathrm{CsCl}} + \frac{1}{3} \int_{\mathrm{I}}^{\mathrm{II}} \frac{x_{\mathrm{CsCl}}}{x_{\mathrm{InCl_3}}} \left(1 - t_{\mathrm{Cs^+}}\right) d\mu_{\mathrm{CsCl}} \qquad \text{Gl. 6.3}$$

Diese Zellspannungen erhält man aus den unmittelbar gemessenen EMK-Werten durch entsprechendes aufaddieren. In Tabelle 6.3 sind die zugehörigen Ergebnisse der EMK-Messungen als Funktion des Stoffmengenbruches von $InCl_3$ und der Temperatur gegenüber reinem Cäsiumchlorid aufgeführt, wie sie sich aus den Messwerten der Tabelle 6.2 ergeben.

	EMK /mV					
$x(InCl_3)$	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
0,00	0	0	0	0	0	0
0,05	2,573	2,724	2,860	3,040	3,219	3,398*
0,10	6,386	7,194	7,974	8,408	8,927	9,213
0,15	16,506	16,787	17,075	17,267	17,616	17,928
0,20	20,496	20,377	20,324	20,108	19,389	18,946
0,25	38,980	38,908	39,197	39,508	40,343	41,066
0,30	54,131	53,236	52,984	53,082	53,891	55,334
0,35	72,636	70,713	71,338			
0,40	86,680	81,801				
0,45	128,19	132,81				
0,50	232					

*extrapoliert

Tabelle 6.3: EMK der galvanischen Kette 2 als Funktion von $x(InCl_3)$ und T

Abbildung 6.2 zeigt die grafische Darstellung der so ausgewerteten Messdaten. Abbildung 6.3 zeigt die Messung für $x(InCl_3) = 0,05$. Diese Abbildung zeigt die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Messwerte, nach nochmaligem Aufheizen.

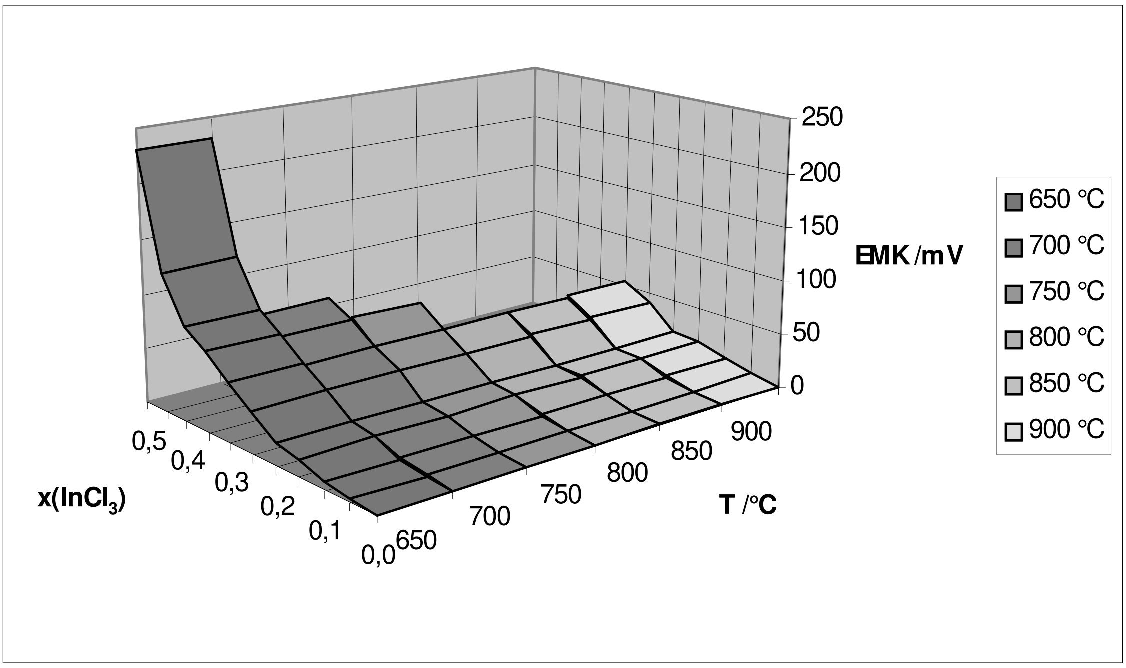


Abbildung 6.2: EMK der galvanischen Kette als Funktion von $x(InCl_3)$ und T

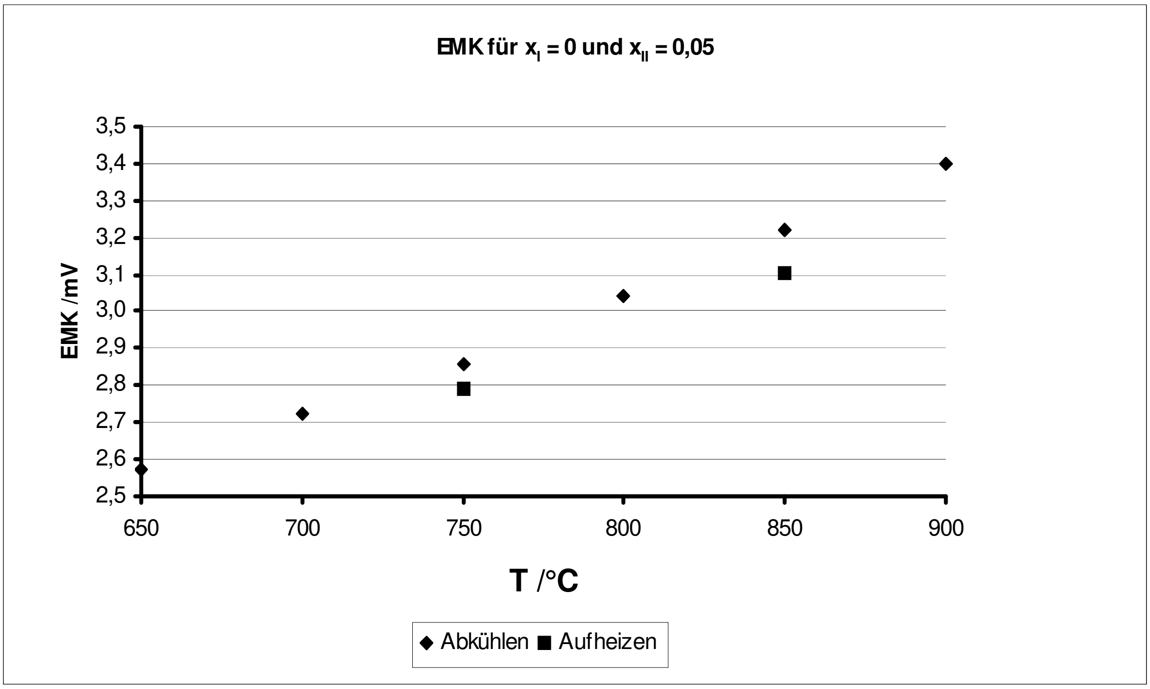


Abbildung 6.3: Reproduzierbarkeit der Messwerte für $x_I = 0$ und $x_{II} = 0{,}05$

Die Temperaturabhängigkeit der EMK bei konstanter Zusammensetzung ist nicht stark ausgeprägt und erweist sich innerhalb der Fehlergrenzen als nahezu linear. Die Abhängigkeit der EMK-Werte vom Stoffmengenbruch des Indiumchlorids ist groß im Vergleich zu den möglichen Fehlergrenzen und deutlich nicht linear. Dabei steigen die Werte mit wachsendem Stoffmengenbruch an Indiumchlorid bis auf 232 mV bei $x(InCl_3) = 0{,}5$ an. Obwohl dieser Wert deutlich schwankte (es traten bei der letzten Messung Schwankungen von bis zu 10 mV auf), ist der Anstieg der EMK-Werte auf über 200 mV experimentell gesichert. Empirisch lassen sich die experimentellen Ergebnisse für die Konzentrationsabhängigkeit der EMK dieser Kette durch ein Polynom 2. Grades der Form $\Phi / \mathrm{mV} = A \cdot x_{InCl_3}^2 + B \cdot x_{InCl_3}$, mit Abweichungen von 20% (bei kleinen $InCl_3$-Konzentrationen) und 5% (bei hohen $InCl_3$-Konzentrationen), angegeben, was die weitere Auswertung vereinfacht. Es ergeben sich folgende Parameter:

T /°C	A	B	Konzentrationsbereich $x(InCl_3)$
650	611,67	–5,2247	0-0,45
700	433,98	39,826	0-0,40
750	525,01	19,367	0-0,35
800	506,76	24,048	0-0,30
850	515,76	23,717	0-0,30
900	538,98	20,770	0-0,30

Tabelle 6.4: Parameter der EMK-Anpassung

Im Folgenden soll verdeutlicht werden, wie die gemessenen Zellspannungen gegenüber der einer Salzschmelze abweichen, bei der thermodynamisch ideales Mischungsverhalten vorliegt und zusätzlich kein Diffusionspotenzial auftritt. Dies würde eine Beteiligung der einzelnen Spezies am Ladungstransport entsprechend ihrer thermodynamischen Aktivität bedeuten. Ein solches Verhalten soll im Folgenden als „Idealzustand“ bezeichnet werden. Bei vollständiger Dissoziation der Elektrolyten mit den Spezies Cs^+, In^{3+} und Cl^- ergibt sich mit Cl^- als Referenzion aus Gleichung 6.2:

$$\Phi = \Phi_{El.} + \Phi_{diff} = -\frac{1}{F}\cdot\int_{I}^{II} d\mu_{Cl^-} - \frac{1}{F}\cdot\int_{I}^{II} t_{Cs^+}\cdot d\mu_{Cs^+} - \frac{1}{F}\cdot\int_{I}^{II}\frac{1}{3}\cdot t_{In^{3+}}\cdot d\mu_{In^{3+}} \qquad \text{Gl. 6.4}$$

In Gleichung 6.4 ist die Summe der beiden letzten Terme das Diffusionspotenzial. Dieses kann null werden, da im HITTORFschen Bezugssystem bei binären Schmelzen mit einem gemeinsamen Ion stets eine Wahl des Referenzteilchens möglich ist, sodass die in der Gleichung auftretenden Überführungszahlen alle gleiches Vorzeichen haben. Damit ergeben sich – wegen der Verknüpfung der chemischen Potenziale der ionischen Spezies über die GIBBS-DUHEM-Gleichung – für die beiden Terme im Diffusionspotenzial zwangsläufig entgegengesetzte Vorzeichen.

Somit vereinfacht sich Gleichung 6.4 zu:

$$\Phi = -\frac{1}{F}\cdot\int_{I}^{II} d\mu_{Cl^-} = -\frac{R\cdot T}{F}\cdot\int_{I}^{II} d\ln a_{Cl^-} \qquad \text{Gl.6.5}$$

Nach HAASE (L47) gilt für die Aktivität a_{Cl^-} beim „Idealzustand“:

$$a_{Cl^-} = \frac{2 \cdot x_{InCl_3} + 1}{2 + 2 \cdot x_{InCl_3}} \qquad \text{Gl. 6.6}$$

Damit gilt für $d \ln a_{Cl^-}$:

$$d \ln a_{Cl^-} = \left(\frac{2}{2 \cdot x_{InCl_3} + 1} - \frac{1}{1 + x_{InCl_3}} \right) \cdot dx_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 6.7}$$

Somit erhält man für die Zellspannung für den „Idealzustand“:

$$\Phi_{ideal} = -\frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{2 \cdot x_{InCl_3} + 1}{1 + x_{InCl_3}} \qquad \text{Gl. 6.8}$$

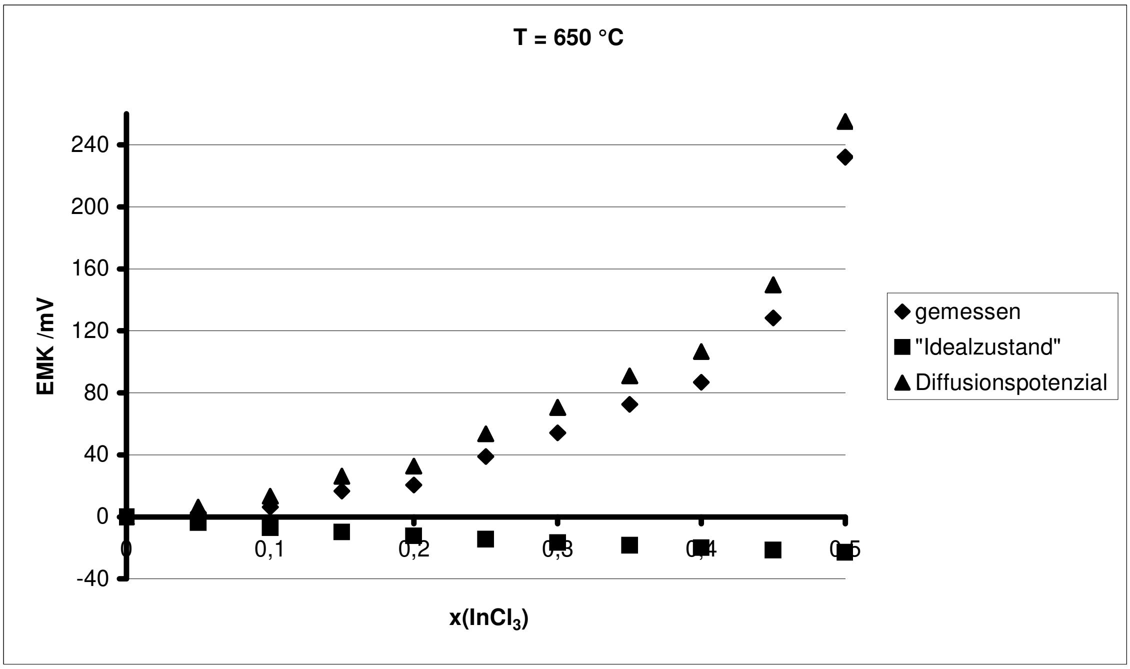


Abbildung 6.4: Vergleich der gemessenen EMK-Werte gegenüber dem „Idealzustand“

Abbildung 6.4 veranschaulicht, dass die gemessenen Werte stark von dem oben beschriebenen „Idealzustand“ abweichen. Diffusionspotenziale (bis 250 mV), wie sie sich auf der Grundlage dieser Überlegungen ergeben, würden elektrochemische Methoden zur Ermittlung sinnvoller thermodynamischer Daten ausschließen sowie die Interpretation der Ergebnisse moderner elektrochemischer Methoden zur Untersuchung kinetischer Vorgänge an Elektroden erheblich erschweren.

7 Fehlerdiskussion

7.1 Fehler der gemessenen Größen

Die gemessenen und damit fehlerbehafteten Größen in dieser Arbeit sind:

- die Temperatur
- die EMK-Werte
- die Zusammensetzung der $CsCl$-$InCl_3$ Mischung

7.1.1 Fehler in der Temperatur

Der Fehler in der Temperatur setzt sich aus verschiedenen Einzelfehlern zusammen. Diese sind der Kalibrierfehler der verwendeten Thermoelemente, die Genauigkeit des verwendeten Multimeters zur Temperaturmessung, der Fehler der Referenztemperatur und dem in der Messzelle herrschenden Temperaturgradienten.

Der mögliche maximale Fehler der NiCr/Ni-Thermoelemente liegt laut Hersteller (H7) in dem hier vorliegenden Temperaturintervall zwischen ±5 K und ±7 K. Aufheiz- und Abkühlkurven an reinem Cäsiumchlorid ergaben einen Schmelzpunkt von 644 °C (Lit: 646 °C) (L48), womit ein tatsächlicher Fehler in der Temperaturmessung von ±2 K angenommen werden kann.

Die Temperatur wurde direkt mit einem Multimeter abgelesen. Der Hersteller (H7) gibt für diesen Temperaturbereich einen Fehler von ±0,5 K an.

Die Referenztemperatur für die Thermoelemente wird mittels eines Thermostaten auf konstant 25 °C gehalten. Die Temperatur des Thermostaten wird mit einem Quecksilberthermometer überwacht. Der maximale Fehler beträgt hier ±0,1 K. Damit ergibt sich aufgrund möglicher Unsicherheiten der Kalibrierung der Messgeräte ein möglicher maximaler Fehler bei der Absolutbestimmung der Temperatur von 5,6 K bis 7,6 K. Der wahrscheinliche

Fehler beträgt jedoch nur $\Delta T = \sqrt{(2\ K)^2 + (0{,}5\ K)^2 + (0{,}1\ K)^2} = 2{,}1\ K$. Zu diesem möglichen Messfehler der Temperatur kommen Beiträge hinzu, die auf Temperaturunterschiede zwischen der Messstelle (Lötstelle des Thermoelements) und der eigentlichen Messstrecke (Phasengrenzen Elektrode/Elektrolyt und Verbindungskapillare zwischen den Elektrodenräumen) beruhen. Bei den Messungen zur Überprüfung der Reversibilität der Elektroden zeigten sich zwischen den beiden Halbzellen maximale Temperaturunterschiede von 0,5 K. Aufgrund der Konstruktion der Messzelle für die Konzentrationskette mit Überführung sind hier Temperaturunterschiede zu erwarten, die kleiner als 0,5 K sind, da die Salzschmelze der inneren Halbzelle praktisch durch die Salzschmelze der äußeren Halbzelle thermostatiert wird

Zieht man diese Fehlerquellen für die Bestimmung der Absoluttemperatur in Betracht, so ergibt sich ein maximal möglicher Fehler von ±8 K. Der wahrscheinliche Fehler beträgt jedoch nur etwa ±2,5 K.

7.1.2 Fehler in der EMK

Für das verwendete Multimeter gibt der Hersteller (H7) eine Messgenauigkeit von 0,02% an. In dem hier verwendeten Messbereich bedeutet dies einen möglichen Maximalfehler bei der Spannungsmessung von ±0,6 µV bei Messreihe 1 und ±23 µV bei Messreihe 10. Ein zusätzlicher Fehler aufgrund des Innenwiderstandes des Messgeräts (> 10 GΩ) ist angesichts des geringen Innenwiderstands der galvanischen Kette (ca. 100 Ω) vernachlässigbar.

Wie schon in den Kapiteln 5 und 6 erwähnt, traten bei den EMK-Messungen, je nach Zusammensetzung der Schmelzen und je nach Temperaturbereich, Schwankungen zwischen 0,05 mV und 10 mV auf. Diese sind hauptsächlich bedingt durch die Einstellung des Lösungsgleichgewichtes des Cl_2 und eventuelle Temperaturschwankungen in der Salzschmelze. Da für die Auswertung der Zellspannungen bezogen auf reines Cäsiumchlorid die einzelnen EMK-Messungen aufaddiert werden, werden auch die Fehler der entsprechenden Einzelmessungen mit aufaddiert. Somit ergibt sich für die EMK-Werte ein absoluter Fehler, der von ±0,1 mV (bei einer gemessenen EMK von ca. 3 mV) bis ±12 mV (bei einer EMK von 230 mV) ansteigt. Das entspricht einem relativen Fehler von ±2,8% bis ±6%.

7.1.3 Fehler in der Zusammensetzung

Der Fehler in der Zusammensetzung besteht zum einem aus dem reinen Wägefehler, zum anderen aus der Änderung der Zusammensetzung während der Messung.

Die Substanzen wurden mit einer elektronischen Vollmikrowaage (H25) abgewogen. Die Ablesegenauigkeit beträgt bei diesem Modell 0,01 mg. Die in dieser Arbeit verwendeten Mengen der Mischungen ließen eine Einwaage auf 1 mg zu, sodass der Fehler hier bei ±1 mg liegt. Da hier Mengen von ca. 2,5 g (in der inneren Halbzelle) und ca. 30 g in der äußeren Halbzelle (größere $InCl_3$-Konzentration) eingewogen wurden, ist dieser Fehler gegenüber den Fehlern in der Temperatur und in den EMK-Messungen jedoch zu vernachlässigen. Ein Fehler von ±1 mg in der Zusammensetzung macht sich erst in der vierten Nachkommastelle bemerkbar. Somit beträgt der relative Fehler in der Zusammensetzung weniger als 0,1%.

Da reines $InCl_3$ bei den hier auftretenden Temperaturen einen hohen Dampfdruck besitzt, ist die Frage zu klären, in wie weit sich die Zusammensetzung während einer Messung ändert. Dies ist besonders bei Zusammensetzungen $x(InCl_3) > 0,35$ von Interesse, da hier stark schwankende EMK-Werte auftraten.

Zur Ermittlung der Zusammensetzungsänderung wurde bei der Messreihe mit der höchsten Konzentration an $InCl_3$ der Anteil des Indiumchlorids bestimmt, der zum Ausgang der Chlorgasleitung sublimierte. Es sublimierten insgesamt 0,25 g $InCl_3$ bei einer Einwaage von ca. 30 g Salzmischung. Es ergibt sich somit eine Änderung im Stoffmengenbruch von bis zu 0,01 bei hohen Indiumchloridkonzentrationen. Nach Gaußscher Fehlerfortpflanzung ergibt sich somit ein Fehler in der EMK von ±5 mV bei hohen Indiumchloridkonzentrationen. Dies bedeutet, dass sich die Änderung der Zusammensetzung auf die EMK-Werte auswirkt und nicht zu vernachlässigen ist. Aufgrund der Messfehler der EMK und des Fehlers der EMK aufgrund der Zusammensetzungsänderung ergibt sich ein maximaler Fehler von ±19 mV. Der wahrscheinliche Fehler liegt jedoch bei etwa ±13 mV.

7.2 Fehler der berechneten Größen

Die in dieser Arbeit interessanten Größen, die Aufschluss über den Ladungstransport geben sind die inneren Überführungszahlen, die direkt aus den gemessenen Zellspannungen bestimmt werden. Der Fehler der Überführungszahlen setzt sich zum einen aus den Fehlern der EMK-Werte und aus Aktivitätsdaten zusammen. Bei den Aktivitätsdaten muss auf Werte zurückgegriffen werden, die über weite Konzentrations- und Temperaturbereiche extrapoliert werden müssen oder auf Aktivitätsdaten, die aus Modellen für Salzschmelzen gewonnen werden. Mögliche Fehler für die Aktivitätsdaten lassen sich kaum angeben, sodass diese im Weiteren nicht in die Fehlerabschätzung einbezogen wurden. Mit den oben angegebenen Fehlern bei der Messung der Temperaturen und der Zellspannungen ergeben sich Unsicherheiten für die inneren Überführungszahlen, die in Tabelle 7.1 angegeben werden. Dabei zeigt sich, dass der mögliche Fehler annähernd linear mit dem $InCl_3$-Gehalt anwächst.

	x($InCl_3$) = 0,05			**x($InCl_3$) = 0,30**			**x($InCl_3$) = 0,45**		
	abs.	**rel.**	**rel.**	**abs.**	**rel.**	**rel.**	**abs.**	**rel.**	**rel.**
		t_{Cs^+}	$t_{In^{3+}}$		t_{Cs^+}	$t_{In^{3+}}$		t_{Cs^+}	$t_{In^{3+}}$
650 °C	0,006	0,7%	5,8%	0,037	6,0%	9,9%	0,050	9,4%	10,5%
900 °C	0,004	0,4%	3,6%	0,037	5,3 %	12,2%			

Tabelle 7.1: abs. und rel. Fehler der Überführungszahlen

Da Überführungszahlen und die Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem direkt proportional sind, ergeben sich hier die gleichen Fehler wie bei den Überführungszahlen.

8 Auswertung der Überführungszahlen

Mit den in Kapitel 6 erhaltenen Messergebnissen lassen sich direkt die inneren Überführungszahlen berechnen, sofern die Aktivität des CsCl oder die des $InCl_3$ in der Schmelze als Funktion der Zusammensetzung bekannt ist. Messungen der Aktivität des Cäsiumchlorids bzw. des Indiumchlorids in diesem System im hier interessierenden Temperatur- und Zusammensetzungsbereich existieren bisher nicht. Deshalb werden für die Aktivitäten des Cäsiumchlorids im Folgenden zwei Modelle verwendet, um die inneren Überführungszahlen berechnen zu können. Zum einen wird für die Aktivität des Cäsiumchlorids auf Literaturdaten zurückgegriffen, die von SRYVTSEV et al. (L26, L27) bei Temperaturen bis 530 °C und im Konzentrationsbereich $0{,}599 \leq x(InCl_3) \leq 0{,}722$ ermittelt wurden. Diese werden mit einem einfachen Mischungsmodell in den hier interessierenden Zusammensetzungs- und Temperaturbereich extrapoliert. Zum anderen wird ein Modell verwendet, das von einer idealen Salzschmelze ausgeht (L47, L49) und als einzige Abweichung vom idealen Mischungsverhalten die Bildung anionischer Spezies wie $InCl_4^-$ und $InCl_6^{3-}$ berücksichtigt. Die hierfür nicht bekannten Gleichgewichtskonstanten werden dabei als variable Parameter behandelt.

8.1 Modell der regulären Lösung

Im erstgenannten Modell soll angenommen werden, dass in der CsCl-$InCl_3$ Schmelze ausschließlich die Spezies Cs^+, In^{3+} und Cl^- vorliegen. Zur Abschätzung der Aktivitäten soll dann das Modell der regulären Lösung herangezogen werden. Aufwändigere Ansätze, wie reguläre Lösung unter Berücksichtigung höherer Korrekturterme oder unsymmetrische reguläre Lösung wären hier nicht gerechtfertigt, da die Literaturdaten nur in einem kleinen Temperatur- und Konzentrationsbereich vorliegen (L26, L27). Die erforderliche Extrapolation auf den in dieser Arbeit interessierenden Temperaturbereich (bis 900 °C) und Konzentrationsbereich ($0{,}05 \leq x(InCl_3) \leq 0{,}50$) beinhaltet dementsprechend große Unsicherheiten.

Für die freie molare Mischungsenthalpie $\Delta\overline{G}^M$ gilt:

$$\Delta\overline{G}^{M} = x_{CsCl} \cdot \Delta\mu_{CsCl} + x_{InCl_3} \cdot \Delta\mu_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 8.1}$$

Für die chemischen Potenziale der Salze μ_i der Salze (i = CsCl/$InCl_3$) gilt:

$$\mu_{CsCl} = \mu^{0}_{CsCl} + R \cdot T \cdot \ln a_{CsCl} \qquad \text{Gl. 8.2a}$$

$$\mu_{InCl_3} = \mu^{0}_{InCl_3} + R \cdot T \cdot \ln a_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 8.2b}$$

Somit ergibt sich für die freie molare Mischungsenthalpie:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta\overline{G}^{M}}{R \cdot T} &= x_{CsCl} \cdot \ln a_{CsCl} + x_{InCl_3} \cdot \ln a_{InCl_3} \\ &= x_{CsCl} \cdot \ln x_{CsCl} + x_{InCl_3} \cdot \ln x_{InCl_3} + x_{CsCl} \cdot \ln \gamma_{CsCl} + x_{InCl_3} \cdot \ln \gamma_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 8.3} \\ &= \frac{\Delta\overline{G}^{M}_{id.} + \Delta\overline{G}^{E}}{R \cdot T} \end{aligned}$$

$\Delta\overline{G}^{E}$ ist hierbei die freie Exzessenthalpie, γ_i sind die Aktivitätskoeffizienten des Cäsiumchlorids bzw. Indiumchlorids in RAOULTscher Normierung. Experimentelle Werte für die Aktivitäten erhält man aus dem Partialdruck des $InCl_3$ in Abhängigkeit von der Temperatur und der Zusammensetzung nach dem RAOULTschen Gesetz:

$$a_{InCl_3} = \frac{p_{InCl_3}(T, x_{InCl_3})}{p^{0}_{InCl_3}} \qquad \text{Gl. 8.4}$$

p_{InCl_3} ist der Partialdruck von $InCl_3$ über der Mischung, $p^{0}_{InCl_3}$ ist der Dampfdruck von reinem $InCl_3$ bei der entsprechenden Temperatur. Neben den Dampfdrücken über den Mischungen ist noch der Dampfdruck des reinen Indiumchlorids erforderlich. Hierzu finden sich Messungen an festem Indiumchlorid bei ROBERT (L50), OPPERMANN et al. (L51) und KNACKE et al. (L52). Oberhalb des Schmelzpunktes kann der Dampfdruck von reinem Indiumchlorid nur abgeschätzt werden. Mit Hilfe der Daten von SRYVTSEV et al. (L26, L27) werden zuerst die Dampfdrücke der Mischungen bei den entsprechenden Zusammensetzungen mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung für den hier in der Arbeit betrachteten Temperaturbereich (650 °C – 900 °C) extrapoliert. Danach wird bei isothermer Darstellung der Dampfdruck als Funktion der Zusammensetzung $p^{misc}_{InCl_3} = f(x_{InCl_3})$ berechnet. Man erhält:

$$p\left(x_{InCl_3}\right) = p^0_{InCl_3} \cdot x_{InCl_3} \cdot \gamma_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 8.5}$$

Bei der regulären Lösung gilt für die Aktivitätskoeffizienten der jeweiligen Stoffe:

$$\ln \gamma_{InCl_3} = \alpha \cdot x^2_{CsCl} \qquad \text{Gl. 8.6a}$$

$$\ln \gamma_{CsCl} = \alpha \cdot x^2_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 8.6b}$$

α bezeichnet man hier als Wechselwirkungsparameter. Mit den aus der Literatur bekannten Daten werden die Aktivitätsdaten für den in dieser Arbeit interessierenden Temperatur- und Konzentrationsbereich extrapoliert.

Durch numerisches Anpassen der Gleichung 8.5 an die Literaturdaten erhält man direkt die Parameter $p^0_{InCl_3}$, d. h. den Dampfdruck des reinen Indiumchlorids, sowie den Wechselwirkungsparameter α. Durch Vorgabe verschiedener Startwerte der anpassbaren Parameter ergeben sich bei der Anpassung stets die gleichen Werte:

T/°C	$p^0_{InCl_3}$ /mbar	$-\alpha$
584	5533,55	15,7361
600	5986,32	15,0769
650	7527,85	13,1744
700	9256,69	11,4795
750	11164,83	9,9597
800	13242,40	8,5887
850	15478,47	7,3456
900	17861,04	6,2130

Tabelle 8.1: Parameter für die Dampfdruckanpassung

Abbildung 8.1 zeigt den daraus resultierenden Aktivitätsverlauf des Cäsiumchlorids nach dem Modell der regulären Lösung für den Zusammensetzungsbereich $x(InCl_3) \leq 0{,}5$ bei Temperaturen zwischen 650 °C und 900 °C.

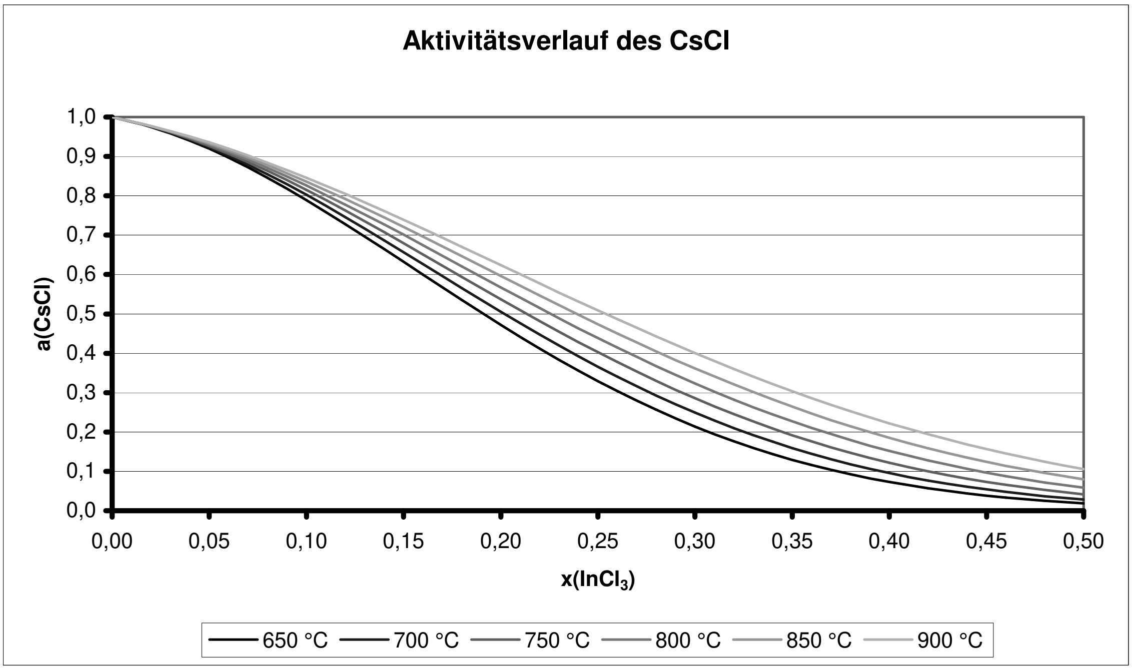


Abbildung 8.1: Aktivitätsverlauf des Cäsiumchlorids

Mit diesen Werten für die Aktivitäten können die inneren Überführungszahlen von Cs^+ und In^{3+} berechnet werden. Ausgehend von Gleichung 6.3 erhält man:

$$F \cdot \Phi = \frac{R \cdot T}{3} \int_{I}^{II} \frac{x_{CsCl} - 3 \cdot t_{Cs^+} + 2 \cdot t_{Cs^+} \cdot x_{CsCl}}{1 - x_{CsCl}} \left(\frac{\partial \ln a_{CsCl}}{\partial x_{CsCl}} \right)_{T,p} \cdot dx_{CsCl} \qquad \text{Gl. 8.7}$$

Gleichung 8.7 kann unmittelbar nach der Überführungszahl des Cäsiumions aufgelöst werden. Man erhält dabei den folgenden Ausdruck:

$$t_{Cs^+} = \frac{1}{2 \cdot x_{CsCl} - 3} \cdot \left[\frac{3 \cdot F}{R \cdot T} \cdot \frac{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{CsCl}} \right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial \ln a_{CsCl}}{\partial x_{CsCl}} \right)_{T,p}} \cdot (1 - x_{CsCl}) - x_{CsCl} \right] \qquad \text{Gl. 8.8}$$

In Tabelle 8.2 und Abbildung 8.2 sind die Überführungszahlen des Cäsiumions als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung aufgelistet bzw. dargestellt.

	t_{Cs^+}					
x(InCl$_3$)	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C	900 °C
0,05	0,904	0,925	0,918	0,906	0,923	0,924
0,10	0,848	0,861	0,864	0,870	0,877	0,885
0,15	0,805	0,806	0,821	0,829	0,843	0,859
0,20	0,769	0,758	0,784	0,796	0,815	0,840
0,25	0,739	0,716	0,753	0,767	0,791	0,823
0,30	0,712	0,680	0,726	0,741	0,769	0,809
0,35	0,688	0,647	0,701			
0,40	0,666	0,617				
0,45	0,646					

Tabelle 8.2: Überführungszahlen des Cäsiumions

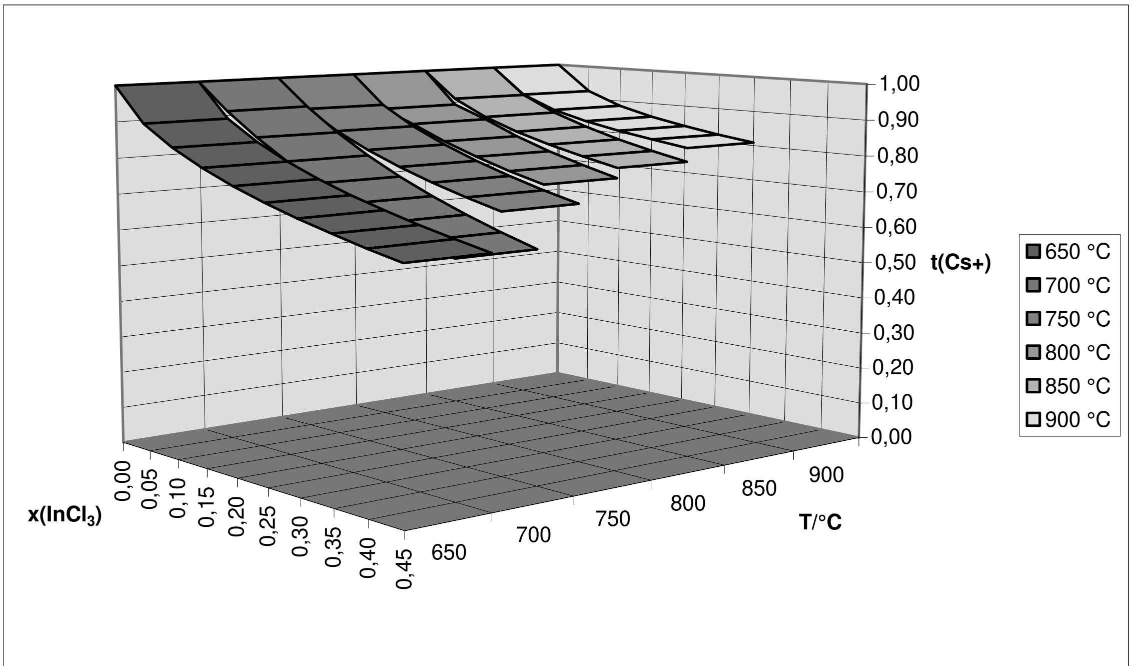


Abbildung 8.2: Überführungszahlen des Cäsiumions

Auf die Abweichung der hier experimentell bestimmten inneren Überführungszahlen vom „Idealzustand" (s. Kapitel 6) wird in Kapitel 9 (Diskussion) näher eingegangen.

Die Temperaturabhängigkeit der Überführungszahlen bei konstanter Zusammensetzung kann annähernd als linear angesehen werden. Dabei kann generell gesagt werden, dass die Temperaturabhängigkeit der Überführungszahlen mit zunehmender Indiumchloridkonzentration zunimmt. So wächst die Überführungszahl des Cs^+ bei der Zusammensetzung $x(InCl_3) = 0{,}05$ um 2,2% von 650 °C auf 900 °C. Bei $x(InCl_3) = 0{,}30$ wächst sie im gleichen Temperaturintervall um 14% an.

8.2 Modell mit Gleichgewichtsreaktionen

Die im vorigen Abschnitt abgeschätzten Aktivitäten sind aufgrund der Extrapolation über einen großen Konzentrations- und Temperaturbereich der aus der Literatur bekannten Messdaten mit erheblichen Unsicherheiten verbunden. Zudem berücksichtigt die hier verwendete einfache reguläre Lösung nicht die wahrscheinlich in der Schmelze auftretenden Spezies. Trotzdem lässt sich anhand dieses Modells exemplarisch zeigen, wie sich prinzipiell innere Überführungszahlen aus EMK-Messungen berechnen lassen.

Im Folgenden soll nun ein Aktivitätsmodell angewendet werden, in dem mögliche chemische Gleichgewichte zwischen den eingesetzten Stoffen und eventuell entstehenden Komplexen berücksichtigt werden. Die mit diesem Modell ermittelten Aktivitäten werden zur Bestimmung der Überführungszahlen (Gleichung 3.4) verwendet. Ziel ist, an einem konkreten Beispiel zu prüfen, in wieweit sich Gleichgewichtsreaktionen auf die Überführungszahlen und auf die Beweglichkeiten auswirken können, da bisher Untersuchungen an derartigen komplexbildenden Systemen nicht durchgeführt wurden.

Ausgangspunkt für dieses Modell ist eine Salzschmelze mit „Idealzustand", wie sie von HAASE und RICHTER (L47, L49) definiert wurde. Als einzige Abweichung von dem idealen Mischungsverhalten werden die Bildungsreaktionen von zwei anionischen Komplexen, nämlich $InCl_4^-$ und $InCl_6^{3-}$ angenommen. Die Bildung zweier unterschiedlicher Spezies auch in der Schmelze, von denen eine $InCl_4^-$ ist, wird durch ramanspektroskopische Untersuchungen (L30, L31) nahe gelegt. Als zweite Spezies, die anhand der schwingungsspektroskopischen Daten bisher nicht eindeutig identifiziert werden konnte, wurde $InCl_6^{3-}$ gewählt, da aus dem Phasendiagramm auf die thermische Stabilität dieser Verbindung geschlossen werden kann. Weiterhin wird in diesem Modell angenommen, dass die ionischen Verbindungen CsCl, $CsInCl_4$ und Cs_3InCl_6 vollständig dissoziiert vorliegen. Eine mögliche Eigendissoziation des $InCl_3$ gemäß (L29)

$$2\,InCl_3 \rightleftharpoons InCl_2^+ + InCl_4^- \qquad \text{Gl. 8.9}$$

wird vernachlässigt, da die hier vorliegenden Messungen auf der cäsiumchloridreichen Seite ($x(InCl_3) \leq 0{,}5$) durchgeführt wurden. Auf dieser Seite des Phasendiagramms ist selbst bei vergleichsweise kleinen Werten für die Bildungskonstanten der oben genannten Komplexe zum einen nur ein geringer Anteil an $InCl_3$ vorhanden, sodass die Aktivität von $InCl_3$ sehr klein wird. Zum anderen wird durch die Bildung des tetraedrischen Komplexes $InCl_4^-$ in erheblichem Maße (L30, L31) das Gleichgewicht Gl. 8.9 auf die linke Seite verlagert, sodass die Annahme, dass $InCl_3$ molekular vorliegt, gerechtfertigt ist. Es finden sich somit in der Ionenschmelze die Spezies Cs^+, Cl^-, $InCl_4^-$ und $InCl_6^{3-}$ sowie $InCl_3$. Die Stoffmengenbrüche der Spezies $InCl_4^-$ und $InCl_6^{3-}$ werden durch die chemischen Gleichgewichte

$$CsCl + InCl_3 \overset{K_4}{\rightleftharpoons} CsInCl_4 \quad \text{und} \qquad \text{Gl. 8.10}$$

$$3\,CsCl + InCl_3 \overset{K_6}{\rightleftharpoons} Cs_3InCl_6 \qquad \text{Gl. 8.11}$$

mit den Gleichgewichtskonstanten

$$K_4 = \frac{a_4}{a_1 \cdot a_3} \quad \text{und} \quad K_6 = \frac{a_6}{a_1^3 \cdot a_3} \qquad \text{Gl. 8.12a und 8.12b}$$

bestimmt.

a_i sind die Aktivitäten der jeweils vorkommenden Stoffe.

$$a_1 = a_{CsCl};\ a_3 = a_{InCl_3};\ a_4 = a_{CsInCl_4};\ a_6 = a_{Cs_3InCl_6}$$

Die hier eingeführten Indizes werden auch im Weiteren zur Bezeichnung der Stoffmengen n_i und der Stoffmengenbrüche X_i verwendet.

Die Berechnung der Aktivitäten erfolgt nach einem Modell von HAASE und RICHTER. HAASE (L47) führte, ähnlich wie die Modellvorstellung von TEMKIN (L23), die ideale Elektrolytschmelze ein und definierte hierfür zweckmäßige Aktivitäten. Diese Arbeiten beschränkten sich lediglich auf binäre Elektrolytschmelzen. RICHTER (L49) erweiterte die

Ausdrücke für die Aktivitäten der einzelnen Komponenten in beliebig zusammengesetzten Elektrolytschmelzen. Ein Stoff i zerfällt in die ionischen Spezies i+ und i– nach folgender Gleichung:

$$i \rightarrow \nu_{i+} i+ + \nu_{i-} i- \qquad \text{Gl. 8.13}$$

Das chemische Potenzial des Stoffes i setzt sich additiv aus den chemischen Potenzialen der ionischen Spezies zusammen. Für den oktaedrischen Komplex Cs_3InCl_6 ergibt sich somit:

$$\begin{aligned} \mu_6 &= \mu_6^0 + R \cdot T \cdot \ln a_6 \\ &= 3 \cdot \mu_{6+}^0 + \mu_{6-}^0 + 3 \cdot R \cdot T \cdot \ln a_{6+} + R \cdot T \cdot \ln a_{6-} \end{aligned} \qquad \text{Gl. 8.14}$$

mit $\mu_6^0 = 3 \cdot \mu_{6+}^0 + \mu_{6-}^0$ und $\ln a_6 = 3 \cdot \ln a_{6+} + \ln a_{6-}$. Die Aktivitäten werden dabei so normiert, dass sich für das jeweilige reine Salz $a_i = 1$ ergibt. Bei diesem Modell sind die Aktivitäten der einzelnen Spezies (hier Cs^+, Cl^-, $InCl_4^-$, $InCl_6^{3-}$ und $InCl_3$) proportional zum Stoffmengenbruch X_k der jeweiligen Spezies in der Schmelze. Für die Aktivität des Cäsiumions gilt beispielsweise:

$$a_{1+} \propto \frac{n_{1+}}{\sum\limits_{\text{alleTeilchenarten}} n_k} = \frac{n_{1+}}{n_{\text{gesamt}}} = X_{1+} \qquad \text{Gl. 8.15}$$

Zur Normierung der Aktivitäten werden diese Stoffmengenbrüche jeweils auf den Stoffmengenbruch X_k^0 der jeweiligen Spezies in dem reinen Stoff bezogen. Bei dem Beispiel des Cs_3InCl_6 ist $X_{6+}^0 = \frac{3}{4}$ und $X_{6-}^0 = \frac{1}{4}$. Somit ergibt sich für die Aktivität:

$$\ln a_6 = 3 \cdot \ln \frac{\dfrac{n_{1+}}{n_{1+} + n_{1-} + n_{4-} + n_{6-} + n_3}}{\dfrac{3}{4}} + \ln \frac{\dfrac{n_{6-}}{n_{\text{gesamt}}}}{\dfrac{1}{4}} \qquad \text{Gl. 8.16}$$

In den Gleichungen für die Aktivitäten a_1, a_4, a_6 und a_3 treten die – bei gegebenen Anfangskonzentrationen $n_1^0 = n_{CsCl}^0$ und $n_3^0 = n_{InCl_3}^0$ – zunächst unbekannten Stoffmengen n_{1+}, n_{1-}, n_{4-}, n_{6-} und n_3 bei eingestelltem Gleichgewicht zwischen den Spezies auf. Hierfür ergeben sich folgende fünf Bestimmungsgleichungen:

$$n_1^0 = n_{1+} = n_1 + 3 \cdot n_6 + n_4 \qquad \text{Gl. 8.17}$$

$$n_3^0 = n_3 + n_6 + n_4 \qquad \text{Gl. 8.18}$$

$$n_{1-} = n_1 = n_1^0 - n_4 - 3 \cdot n_6 \qquad \text{Gl. 8.19}$$

und die Gleichgewichte

$$K_4 = \frac{a_4}{a_1 \cdot a_3} \text{ und } K_6 = \frac{a_6}{a_1^{\ 3} \cdot a_3} \qquad \text{Gl. 8.12a und 8.12b}$$

Schließlich erhält man folgende Ausdrücke für die Gleichgewichtskonstanten:

$$K_4 = \frac{n_4 \cdot \left(2 \cdot n_1^0 - 2 \cdot n_6 + n_3\right)}{\left(n_1^0 - n_4 - 3 \cdot n_6\right) \cdot n_3} \qquad \text{Gl. 8.20}$$

$$K_6 = \frac{4}{27} \cdot \frac{n_6 \cdot \left(2 \cdot n_1^0 - 2 \cdot n_6 + n_3\right)^3}{\left(n_1^0 - n_4 - 3 \cdot n_6\right)^3 \cdot n_3} \qquad \text{Gl. 8.21}$$

Mit Hilfe von Gleichung 8.18 kann eine der Unbekannten Größen (n_3, n_4, oder n_6) eliminiert werden. Bei bekannten Gleichgewichtskonstanten lassen sich mit den Bestimmungsgleichungen die Stoffmengen der einzelnen Spezies bei gegebener Einwaagekonzentration numerisch bestimmen. Aus diesen erhält man schließlich die Aktivitäten der Stoffe.

Ein sinnvoller Bereich für die Gleichgewichtskonstanten wird durch Abschätzen der molaren Reaktionsentropie bestimmt. Es gilt:

$$\Delta_r \overline{S}^{\ominus} = \frac{\Delta_r \overline{H}^{\ominus} - \Delta_r \overline{G}^{\ominus}}{T} = \frac{\Delta_r \overline{H}^{\ominus} + R \cdot T \cdot \ln K_a}{T} \qquad \text{Gl. 8.22}$$

Typische Werte für molare Mischungsenthalpien in derartigen Salzschmelzen sind Werte bis etwa $-45\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ (L3). In Abhängigkeit von einem gewählten Wert für die Gleichgewichtskonstante kann so mit der molaren Reaktionsenthalpie ein Wert für die molare Reaktionsentropie ermittelt werden (Tabelle 8.3).

K_a	$\Delta_r\overline{S}^\ominus / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ $\left(\Delta_r\overline{H}^\ominus = -45\ kJ \cdot mol^{-1}\right)$
0,1	–67,9
1	–48,8
10	–29,6
50	–16,22
100	–10,46
500	2,92

Tabelle 8.3: molare Reaktionsentropie

Anhand der Werte zeigt sich, dass Gleichgewichtskonstanten mit Werten größer als 100 mit großer Wahrscheinlichkeit auszuschließen sind, da hier positive molare Reaktionsentropien resultieren. Gleichgewichtskonstanten kleiner als eins können ebenfalls ausgeschlossen werden, da hier die beiden Komplexe kaum vorhanden sind. Die ramanspektroskopischen Untersuchungen von DENGEL (L30, L31) zeigen jedoch, dass der Tetraeder und ein weiterer Komplex (für diese Arbeit wurde $InCl_6^{3-}$ angenommen [s. Kapitel 3]) in nennenswerten Konzentrationen vorhanden sind. Weiterhin zeigt sich bei den Ramanspektren, dass in der Salzschmelze der Anteil des tetraedrischen Komplexes größer als der der zweiten Spezies ist. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Gleichgewichtskonstante K_4 größer, höchstens gleich K_6 ist.

Weiterhin kann der Bereich der Gleichgewichtskonstanten eingegrenzt werden, in dem das Phasendiagramm mit Hilfe der ermittelten Aktivitäten berechnet wird. Für die Beschreibung der Liquiduskurve in dem hier vorliegendem System gilt (L53, L54):

$$\frac{dT}{dx_{CsCl}} = \frac{a - x_{CsCl}}{\left(1 - x_{CsCl}\right) \cdot \Lambda_{12}} \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \mu_{CsCl}}{\partial x_{CsCl}}\right)_{T,\,p} \qquad \text{Gl. 8.23}$$

a ist hier der Stoffmengenbruch der Mischung, an dem sich die feste Phase im Gleichgewicht mit der flüssigen Phase befindet. Λ_{12} ist die „differentielle Schmelzwärme" der Verbindung und ist gegeben durch:

$$\Lambda_{12} = a \cdot \left(\overline{H}^{('')}_{CsCl} - \overline{H}^{(')}_{CsCl}\right) + \left(1 - a\right) \cdot \left(\overline{H}^{('')}_{InCl_3} - \overline{H}^{(')}_{InCl_3}\right) \qquad \text{Gl. 8.24}$$

Hierbei sind H_i^{π} die partiellen molaren Enthalpien des Stoffes i in der flüssigen, bzw. festen Phase, die miteinander koexistieren ($^{('')}$ bezeichnet die flüssige und $^{(')}$ die feste Phase). Für den „Rand“ des Phasendiagramms entspricht Λ_{12} der Schmelzenthalpie des reinen Stoffes. Die Schmelzenthalpie des CsCl beträgt 20,56 kJ·mol^{-1} (L55). Die Schmelzenthalpie des $InCl_3$ ist nicht bekannt und wird auf ca. 15 kJ·mol^{-1} geschätzt. Λ_{12} für die oktaedrische Verbindung wird auf ca. 18 kJ·mol^{-1} geschätzt. Hierbei zeigte sich, dass bei $K_6 > K_4$ sich keine befriedigende Anpassung der Liquiduskurve an die Messdaten von SRYVTSEV et al. (L22) erzielen lässt (siehe Abbildung 8.3).

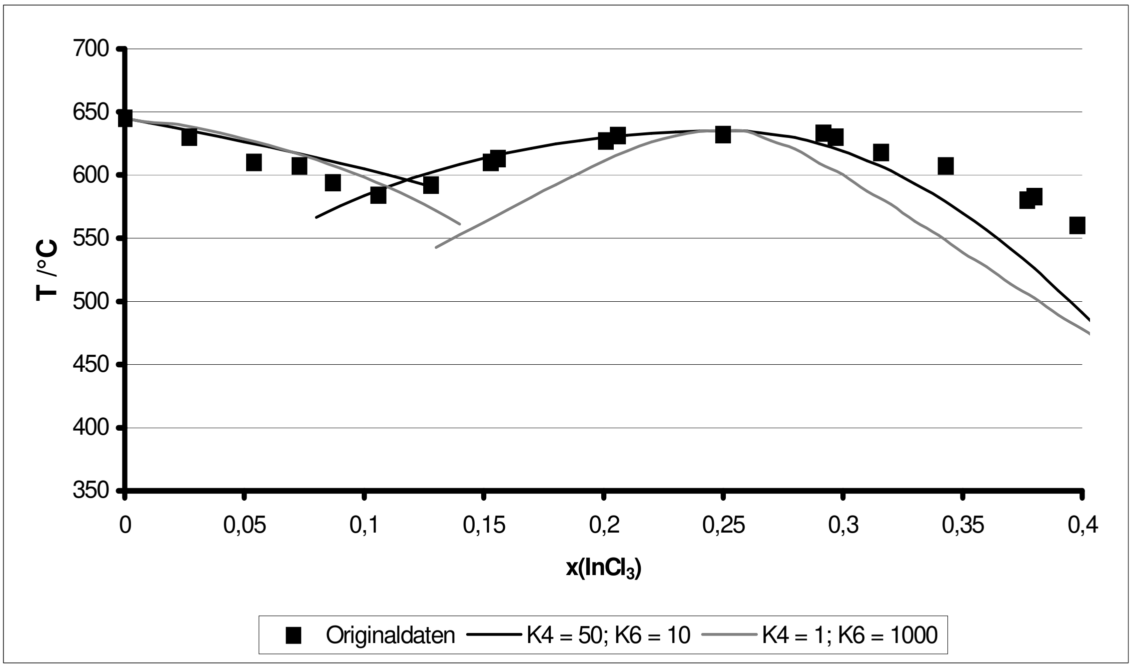


Abbildung 8.3: Anpassung des Phasendiagramms

Eine andere Möglichkeit der Anpassung der Liquiduskurve an die Originaldaten besteht darin, bei gegebenen Werten für K_4 und K_6 Λ_{12} als anpassbaren Parameter zu behandeln. Hierbei zeigte sich, dass man für die Lösungswärme für $K_6 > 100$ und $K_6 > K_4$ Werte größer als 40 kJ·mol^{-1} erhält. Ein sinnvoller Bereich für die Gleichgewichtskonstanten lässt sich somit eingrenzen auf:

$$1 \leq K_4 \leq 100 \text{ und } 1 \leq K_6 \leq 10$$

Im Folgenden wird noch auf den Vergleich der beiden oben aufgestellten Modelle eingegangen. Abbildung 8.4 zeigt den Aktivitätsverlauf von CsCl und $InCl_3$ als Funktion der Zusammensetzung bei 650 °C für die beiden aufgestellten Modelle. Dabei wurde für das Modell mit Gleichgewichtsreaktionen die Gleichgewichtskonstanten $K_4 = 100$ und $K_6 = 10$ gewählt. Es zeigt sich, dass die Aktivitätsverläufe bei den beiden Modellen sich stark unterscheiden. Beim Indiumchlorid ist der Unterschied jedoch weniger ausgeprägt als beim Cäsiumchlorid. Aufgrund von Literaturdaten beträgt bei einer Zusammensetzung von $x(InCl_3) = 0{,}5$ der Dampfdruck des $InCl_3$ über der Mischung weniger als 1 bar (L26). Reines Indiumchlorid hat an seinem Schmelzpunkt (584 °C) nach KNACKE et al. einen Dampfdruck von ca. 12 bar (L52). Die Aktivität des Indiumchlorids bei $x(InCl_3) = 0{,}5$ muss dementsprechend kleiner als 0,1 sein. Es zeigt sich, dass dieses bei beiden Modellen der Fall ist und sich die Aktivitäten nicht um mehrere Größenordnungen unterscheiden. Somit lassen sich die Daten beider Modelle zur weiteren Auswertung der Messergebnisse heranziehen.

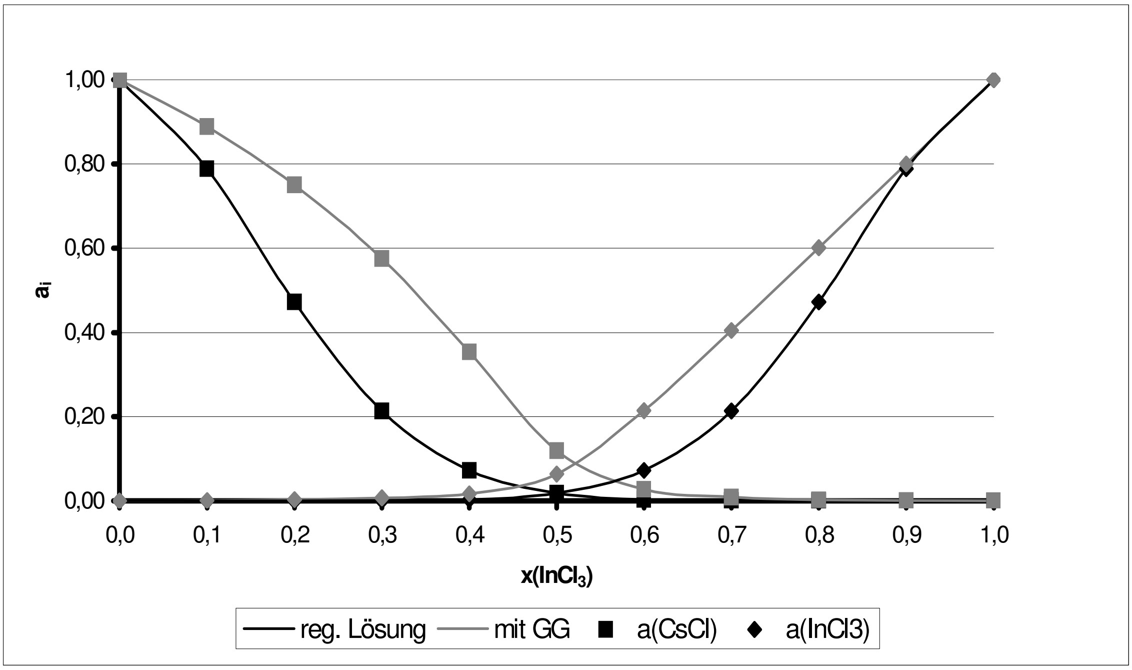


Abbildung 8.4: Aktivitätsverlauf von CsCl und $InCl_3$ der unterschiedlichen Modelle

Im Folgenden werden für unterschiedliche Verhältnisse der Gleichgewichtskonstanten ($1 \leq K_4/K_6 \leq 10$) bei Werten von $1 \leq K_6 \leq 10$ die Überführungszahlen der einzelnen Spezies ermittelt. Den allgemeinen Zusammenhang zwischen den gemessenen Zellspannungen und den Überführungszahlen liefert Gleichung 3.4. Für alle weiteren Überlegungen soll davon ausgegangen werden, dass die folgenden Spezies in den Salzschmelzen vorliegen:

Cs^+, Cl^-, $InCl_4^-$, $InCl_6^{3-}$ und $InCl_3$.

Da das Cäsiumion das einzige auftretende Kation ist, ist es zweckmäßig dieses als Referenzion zu betrachten. Dann treten in der weiteren Auswertung nur noch Überführungszahlen von Anionen auf. Diese Überführungszahlen müssen, da sich alle Anionen in die gleiche Richtung bewegen, alle positiv sein und zwischen null und eins liegen. Weiterhin gilt, dass die Summe der Überführungszahlen eins ergeben muss. Für den hier betrachteten Fall gilt Gleichung 3.9:

$$\begin{aligned} F \cdot \Phi &= \int_{I}^{II} t_{4-} d\mu_{InCl_3} + \frac{1}{3} \cdot \int_{I}^{II} t_{6-} d\mu_{InCl_3} \\ &= \int_{I}^{II} \left(t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} \right) d\mu_{InCl_3} \\ &= R \cdot T \cdot \int_{I}^{II} \left(t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} \right) d \ln a_{InCl_3} \end{aligned} \qquad \text{Gl. 3.9}$$

Mit Hilfe der GIBBS-DUHEM Gleichung

$$x_{CsCl} \cdot d\mu_{CsCl} = -(1 - x_{CsCl}) \cdot d\mu_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 8.25}$$

und der Beziehung

$$d\mu_{CsCl} = \left(\frac{\partial \mu_{CsCl}}{\partial x_{CsCl}} \right)_{T,p} \cdot dx_{CsCl} \qquad \text{Gl. 8.26}$$

bei konstanter Temperatur und konstantem Druck erhält man aus Gleichung 3.9 folgenden Ausdruck für die Überführungszahlen:

$$t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} = -\frac{F}{R \cdot T} \cdot \frac{\left(\frac{\partial \Phi}{\partial x_{CsCl}} \right)_{T,p}}{\left(\frac{\partial \ln a_{CsCl}}{\partial x_{CsCl}} \right)_{T,p}} \cdot \frac{1 - x_{CsCl}}{x_{CsCl}} \qquad \text{Gl. 8.27}$$

Hierbei sind F die Faradaykonstante, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur. x_{CsCl} bezeichnet den Stoffmengenbruch (bezogen auf die Einwaage) an Cäsiumchlorid. Die folgenden Berechnungen der inneren Überführungszahlen werden für eine Temperatur von 650 °C durchgeführt, da hier Messungen über einen genügend großen Konzentrationsbereich bestehen.

Im Folgenden werden die Kurvenverläufe der Überführungszahlen bei festen Verhältnissen K_4/K_6 der Gleichgewichtskonstanten beschrieben. In den Abbildungen bedeuten die Symbole die berechneten „gemischten" Überführungszahlen $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$, die Linien entsprechen den „gemischten" Zusammensetzungen $X_4 + \frac{1}{3} \cdot X_6$, die sich aus der Berechnung der Aktivitäten ergeben.

$K_4/K_6 = 1$

Für $K_4 = 1$ sind die Stoffmengenbrüche von CsCl und $InCl_3$ stets größer als die der beiden Komplexe. Die Überführungszahlen $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ steigen aber sehr stark an und nehmen bei $x(InCl_3) > 0{,}35$ Werte größer als eins an (siehe Abbildung 8.5). Dies ist unmöglich, da sich das nicht komplexierte freie Cl^- als Anion mit Sicherheit entgegen der Richtung des Referenzions bewegt und somit einen positiven Beitrag zum Ladungstransport liefern muss. Da man als Referenzion Cs^+ betrachtet, müssen die inneren Überführungszahlen im Bereich $0 \le t \le 1$ liegen, da sich alle Anionen jeweils in die gleiche Richtung bewegen. Auch für $K_4 = 5$ und $K_4 = 10$ ergeben sich Überführungszahlen, die für $x(InCl_3) \ge 0{,}3$ bzw. 0,4 Werte größer als eins annehmen. Damit können diese Werte für K_4 und K_6 ausgeschlossen werden

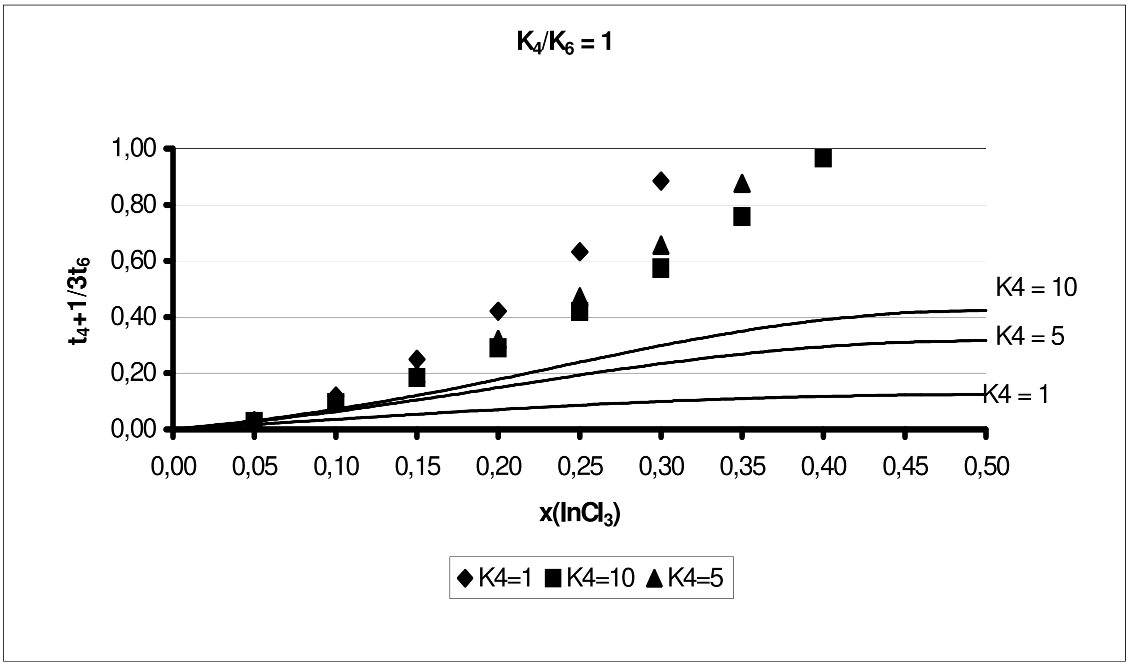


Abbildung 8.5: Überführungszahlen für $K_4/K_6 = 1$

$K_4/K_6 = 5$

Für $K_4 = 5$ erhält man ab einer Zusammensetzung von $x(InCl_3) > 0{,}35$ Überführungszahlen größer als eins (Abbildung 8.6). Dieser Fall kann dementsprechend ausgeschlossen werden. Für $K_4 = 50$ ist der $InCl_6^{3-}$-Komplex nur mit kleinem Stoffmengenbruch vorhanden ($X_6 < 0{,}04$), sodass sein Beitrag zum Ladungstransport sicher klein ist. Der Wert für $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ wächst bei $x(InCl_3) = 0{,}45$ auf 0,68 an. Er liegt im ganzen hier untersuchten Zusammensetzungsbereich etwas oberhalb der Werte für $X_4 + \frac{1}{3} \cdot X_6$, nähert sich diesen Werten aber mit wachsendem $InCl_3$-Gehalt an.

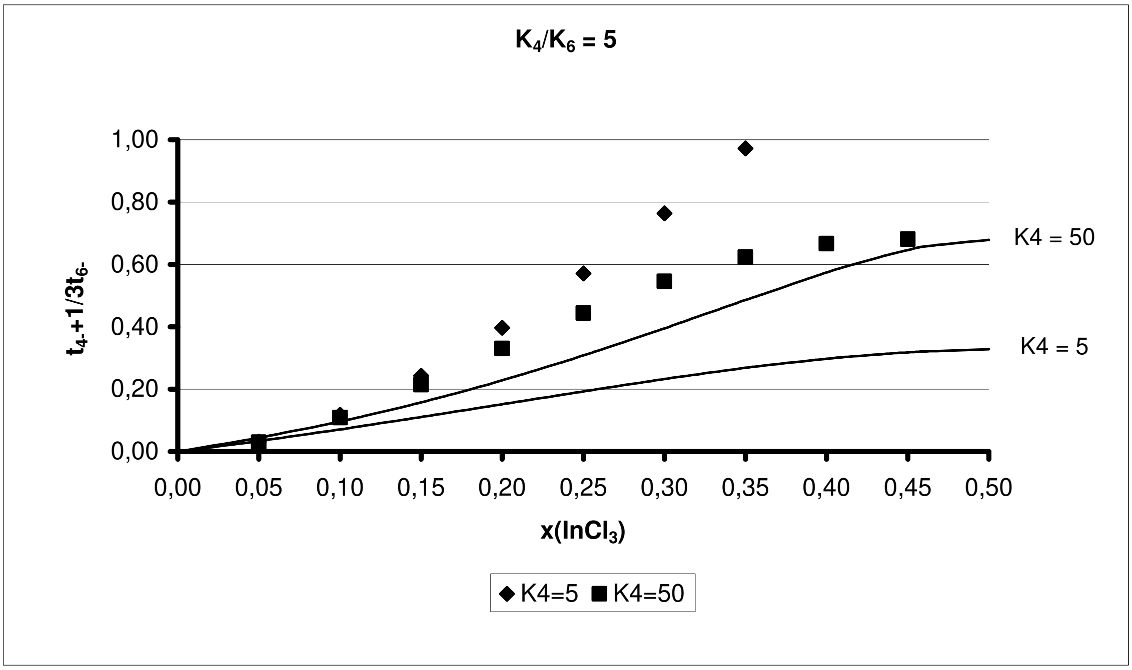


Abbildung 8.6: Überführungszahlen für $K_4/K_6 = 5$

$K_4/K_6 = 10$

Für $K_4 = 10$ ergeben sich hier ebenfalls Überführungszahlen, die größer als eins sind (Abbildung 8.7). Diese Werte der Gleichgewichtskonstanten können somit ausgeschlossen werden. Für $K_4 = 50$ und $K_4 = 100$ ist der $InCl_6^{3-}$-Komplex mit sehr kleinen Anteilen vorhanden ($X_6 \leq 0{,}02$), sodass auch hier der Beitrag des Oktaeders zum Ladungstransport als sehr klein zu erwarten ist. Bis zu einer Zusammensetzung von $x(InCl_3) = 0{,}30$ ist der Kurvenverlauf für $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ annähernd gleich. Die Überführungszahlen steigen dabei bis auf 0,54 an. Danach gehen die beiden Kurven leicht auseinander. In beiden Fällen ergibt sich ein Maximum innerhalb des hier untersuchten Konzentrationsbereichs (für $K_4 = 50$: Maximum bei $x(InCl_3) = 0{,}40$ mit $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} = 0{,}593$; für $K_4 = 100$: Maximum bei $x(InCl_3) = 0{,}35$ mit $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} = 0{,}666$). Dabei sind die Werte für $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ zunächst größer als die entsprechende Summe der Stoffmengenbrüche, sinken dann jedoch bei großen Werten von $x(InCl_3)$ unter diese.

Für $K_4 = 50$ ist bei $x(InCl_3) = 0{,}40$ und für $K_4 = 100$ bei $x(InCl_3) = 0{,}35$ das Maximum der Überführungszahlen. In beiden Fällen erkennt man eine positive Abweichung der Überführungszahlen gegenüber der Summe der Stoffmengenbrüche. Der Verlauf der Überführungszahlen für $K_4 = 50$ und $K_6 = 100$ kann mit dem hier aufgestellten Modell in Einklang gebracht werden.

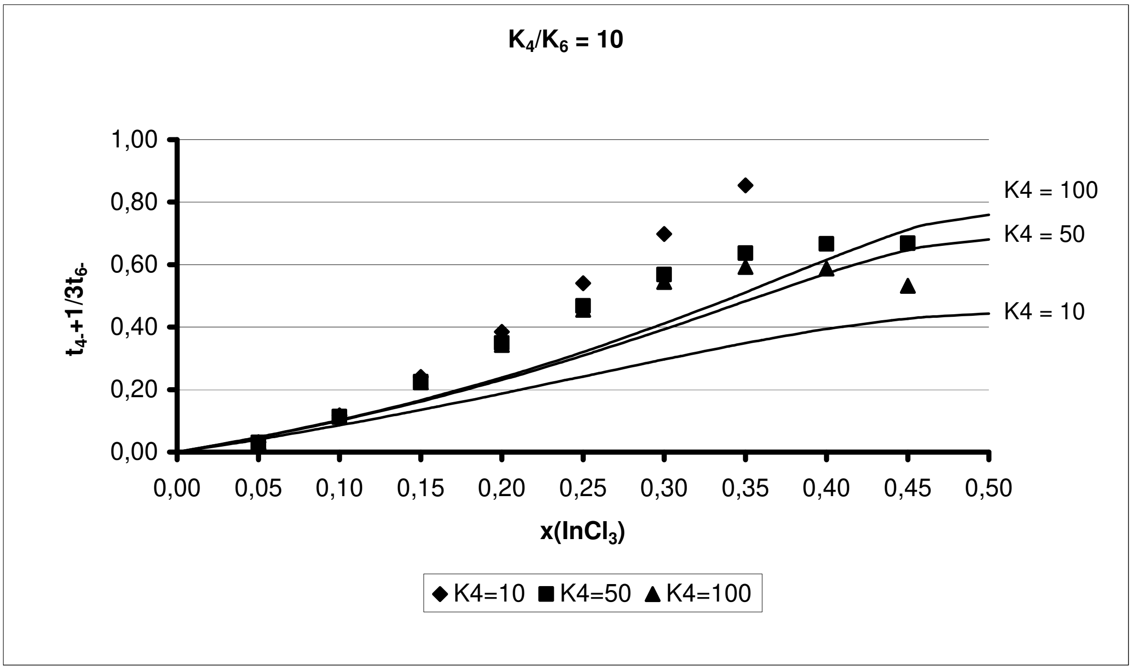


Abbildung 8.7: Überführungszahlen für $K_4/K_6 = 10$

$K_4 = 50$ und $K_6 = 1$

Bei diesen Verhältnissen der Gleichgewichtskonstanten erhält man über den gesamten hier gemessenen Bereich Überführungszahlen, die kleiner als eins sind (Abbildung 8.8). Aufgrund der hier vorgegeben Verhältnisse der Gleichgewichtskonstanten ist der Oktaederkomplex praktisch nicht mehr vorhanden ($X_6 < 0,005$). Bis zu einer Zusammensetzung von $x(InCl_3) = 0,10$ entspricht der Verlauf der Überführungszahlen der Summe der Stoffmengenbrüche. Danach werden, ähnlich wie bei den vorherigen Kurvenverläufen, positive Abweichungen vom Stoffmengenbruch verzeichnet. Die Überführungszahlen steigen bis auf einen maximalen Wert von etwa 0,67 bei $x(InCl_3) = 0,4$ an. Dieser Kurvenverlauf der Überführungszahlen lässt sich zwar mit dem aufgestellten Modell in Einklang bringen, die

Zusammensetzung der Schmelze widerspricht jedoch den ramanspektroskopischen Daten, aus denen eindeutig das Vorliegen der zweiten Spezies hervorgeht.

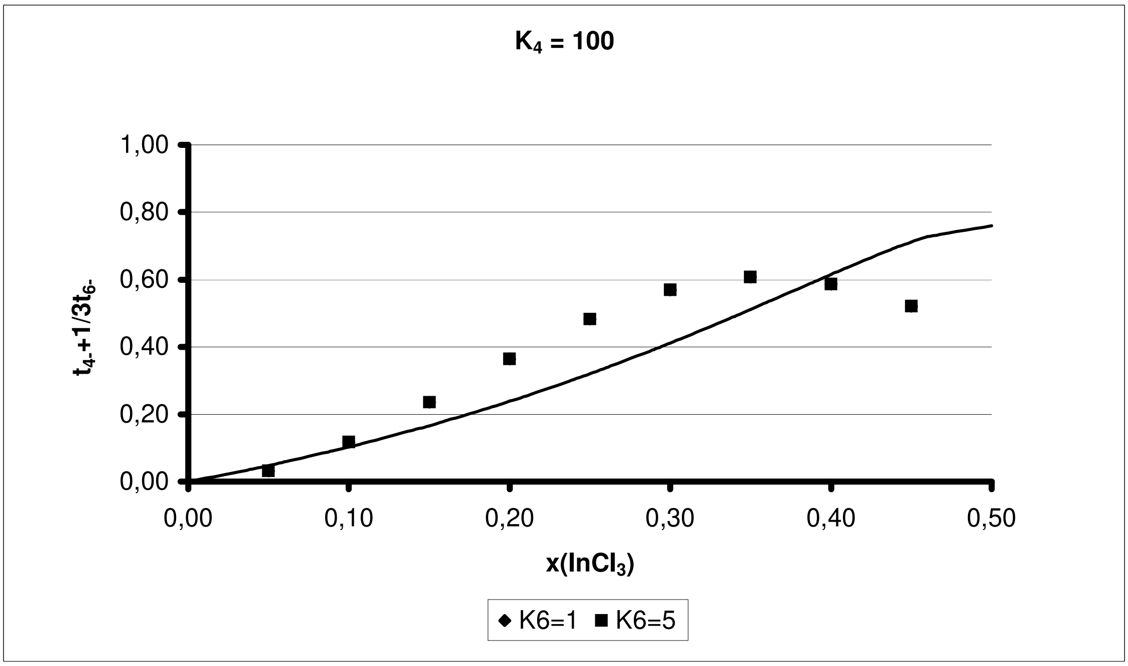


Abbildung 8.8: Überführungszahlen für $K_4 = 50$ und $K_6 = 1$

$K_4 = 100$

Für die Fälle $K_4 = 100$ und $K_6 = 1$ bzw. $K_6 = 5$ ergeben sich weitgehend gleiche Kurvenverläufe $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ sowie $X_4 + \frac{1}{3} \cdot X_6$ (Abbildung 8.9). Sie entsprechen im Wesentlichen dem im vorigen Absatz beschriebenen Kurvenverlauf. Da auch hier der Oktaederkomplex kaum vorhanden ist ($X_6 < 0{,}002$), widerspricht auch diese Wahl der Gleichgewichtskonstanten den experimentellen Ergebnissen der Schwingungsspektroskopie.

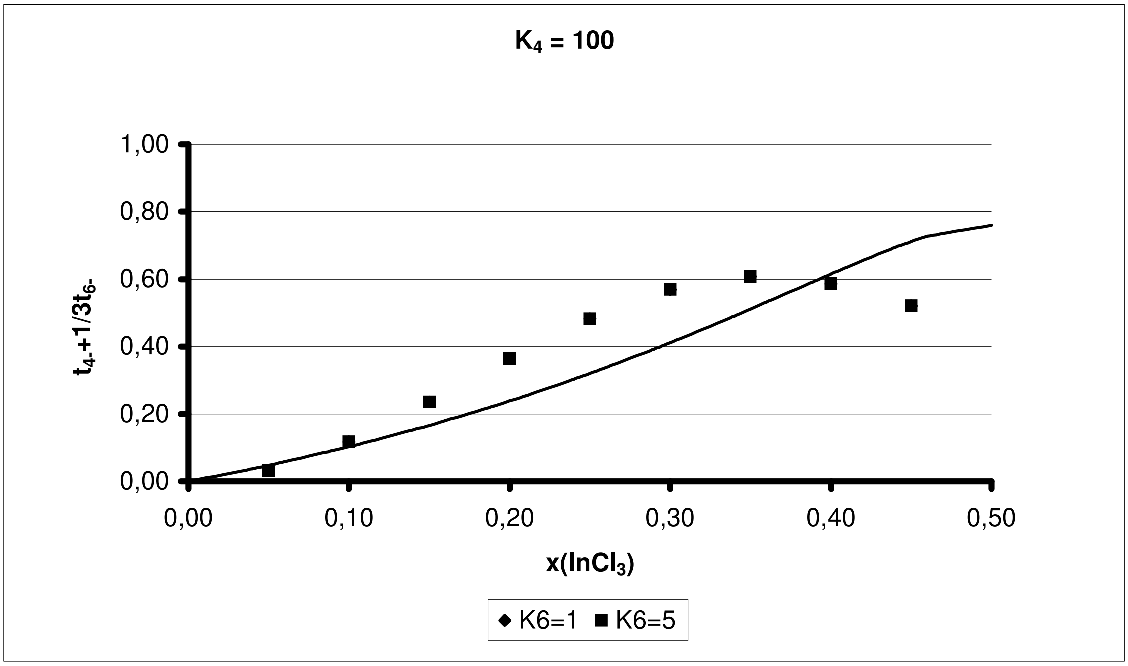


Abbildung 8.9: Überführungszahlen für $K_4 = 100$

Die vorstehenden Überlegungen zeigen, dass sinnvolle Werte für die Überführungszahlen nur erhalten werden, wenn die Gleichgewichtskonstanten im folgenden Wertebereich liegen:

$$50 \leq K_4 \leq 100 \text{ und}$$

$$1 \leq K_6 \leq 10$$

Bei Beachtung der ramanspektroskopischen Daten wird dieser Bereich noch weiter eingegrenzt. Hierbei zeigt sich, dass der X_{6-} durchweg wesentlich kleiner als X_{4-}, so dass ein nennenswerter Beitrag des oktaedrischen Komplexes zum Ladungstransport nur bei einem besonderen Transportmechanismus zu erwarten ist.

9 Diskussion der Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten soll – ausgehend von den Ergebnissen dieser Arbeit – ein möglicher Mechanismus zum Ladungstransport diskutiert werden. Dabei müssen noch weitere Größen zur Diskussion herangezogen werden. Dies sind die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten und die daraus abgeleiteten Beweglichkeiten der ionischen Spezies im HITTORFschen Bezugssystem. Die Berechnung der Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem erfolgt nach folgender Gleichung:

$$u_{i\alpha} = \frac{t_{i\beta} \cdot \kappa}{\left|z_{i\beta}\right| \cdot F \cdot c_{i\beta}} = \frac{t_{i\beta} \cdot \kappa \cdot V_{mix}}{\left|z_{i\beta}\right| \cdot F \cdot n_{i\beta}} \qquad \text{Gl. 9.1}$$

Hier bezeichnet der Index iβ ein Ion des Stoffes i (β = +: Kation; β = –: Anion). Somit ist $t_{i\beta}$ die Überführungszahl, $z_{i\beta}$ die Ladungszahl und $n_{i\beta}$ die Stoffmenge des Ions iβ. V_{mix} ist das Volumen der Salzschmelze, F die Faradaykonstante und κ die spezifische elektrische Leitfähigkeit. Das benötigte Volumen der Mischung setzt sich aus den partiellen Molvolumina der Komponenten zusammen gemäß:

$$V_{mix} = n^0_{CsCl} \cdot \overline{V}_{CsCl} + n^0_{InCl_3} \cdot \overline{V}_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 9.2}$$

Dabei ist n_i^0 die eingewogene Stoffmenge des Stoffes i. Für die partiellen Molvolumina werden näherungsweise die von KLEMM (L34) angegebenen Molvolumina der reinen geschmolzenen Salze bei 650 °C verwendet:

$$\overline{V}_{CsCl} = 6{,}043 \cdot 10^{-5}\ m^3 \cdot mol^{-1} \qquad \text{Gl. 9.3a}$$

$$\overline{V}_{InCl_3} = 1{,}100 \cdot 10^{-4}\ m^3 \cdot mol^{-1} \qquad \text{Gl. 9.3b}$$

Die Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit stammen von BORGMANN (L29).

9.1 Modell der regulären Lösung

Wie schon in Kapitel 8 (Auswertung der Überführungszahlen) soll zunächst die Aktivitätsanpassung nach dem Modell der regulären Lösung verwendet werden. Aufgrund der schon erläuterten Extrapolation in den hier interessierenden Temperatur- und Konzentrationsbereich soll hier beispielhaft nur bei einer Temperatur von 650 °C eine Interpretation der erhaltenen Messgrößen vorgenommen werden.

Die so erhaltenen Überführungszahlen werden mit dem im Kapitel 6 definierten „Idealzustand“ verglichen. Für diesen „Idealzustand“ war das Diffusionspotenzial zu null (s. Gleichung 6.4) gesetzt worden:

$$F \cdot d\Phi_{diff} = -\sum_k \frac{t_k}{z_k} \cdot d\mu_k = 0 \qquad \text{Gl. 9.4a}$$

Für das hier betrachtete System ergibt sich mit den für diesen Fall schon mehrfach erläuterten Annahmen (ionische Spezies: Cs^+, In^{3+}, Cl^- und vollständige Dissoziation):

$$F \cdot d\Phi_{diff} = -t_{Cs^+} \cdot d\mu_{Cs^+} - \frac{1}{3} \cdot t_{In^{3+}} \cdot d\mu_{In^{3+}} \qquad \text{Gl. 9.4b}$$

Dabei war das HITTORFsche Bezugssystem mit dem Chloridion als Referenzion verwendet worden, sodass dessen Überführungszahl bei allen Zusammensetzungen und Temperaturen gleich null ist. Für die chemischen Potenziale gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln a_i \qquad \text{Gl. 9.5}$$

Hierbei bedeuten μ_i das chemische Potenzial des Stoffes i in der Salzschmelze und μ_i^0 das chemische Potenzial des reinen geschmolzenen Salzes i. Zerfällt ein Stoff i gemäß Gleichung 8.13 in $\nu_{i+} i+$ Kationen und in $\nu_{i-} i-$ Anionen, dann gilt für die Aktivität von i:

$$\begin{aligned} \ln a_i &= \ln\left(a_{i+}^{\nu_{i+}}\right) + \ln\left(a_{i-}^{\nu_{i-}}\right) \\ &= \ln\left(a_{i+}^{\nu_{i-}} \cdot a_{i-}^{\nu_{i-}}\right) \\ &= \ln\left(a_{\pm}^{(\nu_{i+} + \nu_{i-})}\right) \end{aligned} \qquad \text{Gl. 9.6}$$

$a_\pm$ ist hier die mittlere Ionenaktivität. Somit kann für die in Gleichung 9.4 benötigten chemischen Potenziale der Kationen gesetzt werden:

$$d\mu_{Cs^+} = \frac{1}{2} \cdot R \cdot T \cdot d\ln a_{CsCl}, \qquad \text{Gl. 9.7a}$$

$$d\mu_{In^+} = \frac{1}{4} \cdot R \cdot T \cdot d\ln a_{InCl_3} \qquad \text{Gl. 9.7b}$$

Zusammen mit der Beziehung

$$d\ln a_i = \left(\frac{\partial \ln a_i}{\partial x_{CsCl}}\right)_{T,p} \cdot dx_{CsCl} \qquad \text{Gl. 9.8}$$

und der Bedingung, dass für den hier definierten „Idealzustand“ das Diffusionspotenzial verschwindet, lassen sich direkt die Überführungszahlen bestimmen. Man erhält:

$$t_{Cs^+}(\text{"Idealzustand"}) = \frac{x_{CsCl}}{6 - 5 \cdot x_{CsCl}} \qquad \text{Gl. 9.9}$$

Abbildung 9.1 vergleicht die experimentell bei 650 °C als Funktion der Zusammensetzung bestimmten Werte der Überführungszahl des Cs^+-Ions mit den Werten, die sich nach Gleichung 9.9 für diesen „Idealzustand“ ergeben würden.

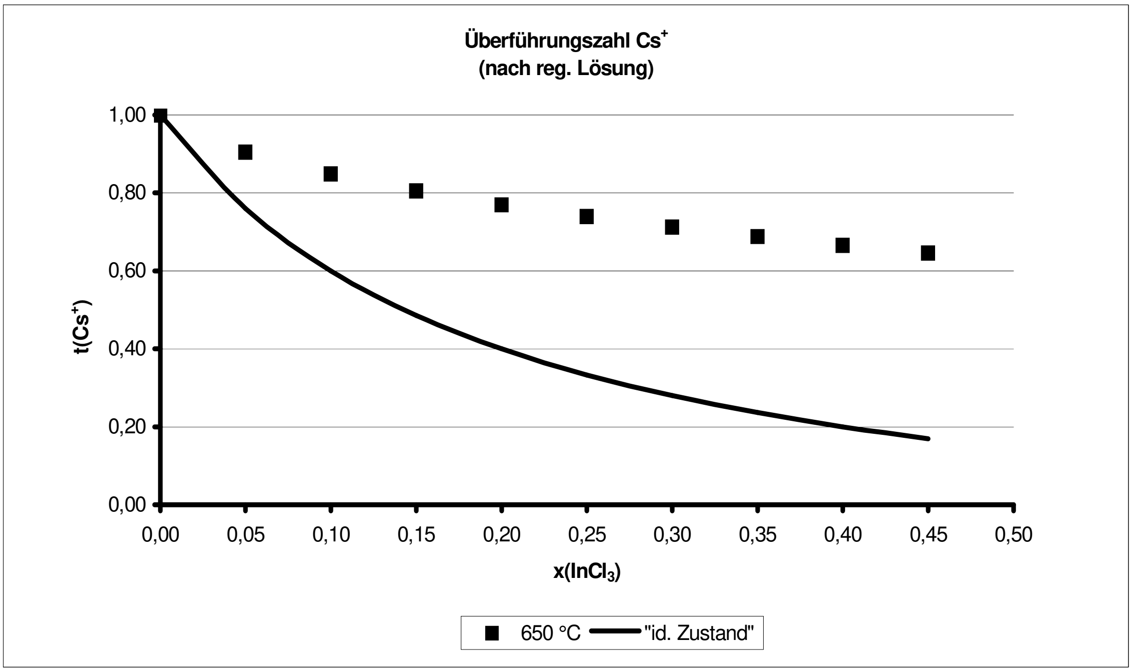


Abbildung 9.1: Überführungszahlen von Cs^+

Anhand Abbildung 9.1 lassen sich unmittelbar folgende Feststellungen treffen:

- der aus den Messungen resultierende Wert für t_{Cs^+} ist stets größer als dem hier definierten „Idealzustand“ entspricht,
- die Abweichung von diesem Idealzustand nimmt mit wachsendem $InCl_3$-Gehalt der Schmelze zu,
- die Überführungszahl der In^{3+}-Ionen ist positiv, dies entspricht der Feststellung, dass beide Kationen relativ zum Chloridion als Referenzion sich in dieselbe Richtung bewegen. Allerdings trägt das höher geladene und zugleich kleinere In^{3+}-Ion deutlich weniger zum Ladungstransport bei als das Cs^+-Ion.

Diese Feststellungen werden noch deutlicher, wenn man für die weiteren Überlegungen die Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem heranzieht, die nach Gleichung 9.1 ermittelt werden (Abbildung 9.2).

Entsprechend der von BORGMANN (L29) festgestellten Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der $CsCl$-$InCl_3$ Mischung mit wachsendem Gehalt an $InCl_3$ nimmt die Beweglichkeit beider Kationen relativ zum Chloridion ab, wobei die Beweglichkeit des Cs^+-Ions im HITTORFschen Bezugssystem stets deutlich größer als die des In^{3+} bleibt. Dabei verändert sich das Verhältnis $u_{Cs^+}/u_{In^{3+}}$ von 1,5 bei $x(InCl_3) = 0{,}05$ auf 5 bei $x(InCl_3) = 0{,}45$.

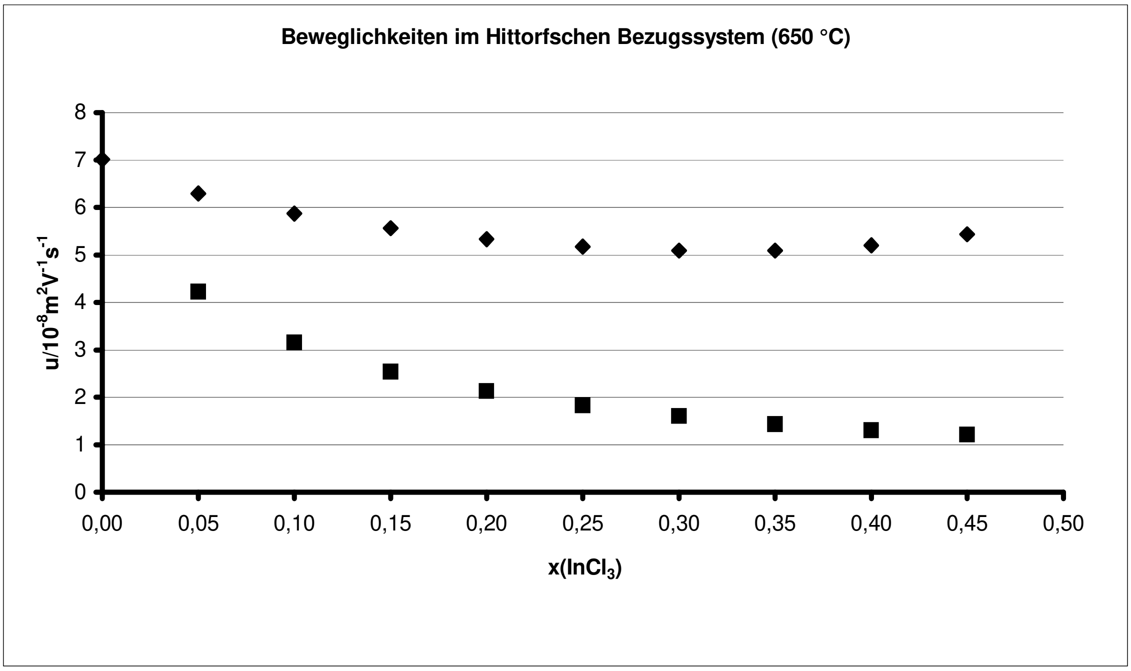


Abbildung 9.2: Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem bei 650 °C

Im Hinblick auf eine physikalisch anschauliche Interpretation der Ionenbeweglichkeiten ist es erforderlich, diese in einem Bezugssystem anzugeben, das die tatsächliche Beweglichkeit aller geladenen Spezies im elektrischen Feld relativ zu einer „mittleren Bewegung“ der Schmelze als ganze wiedergibt. Hierfür eignet sich das FICKsche Bezugssystem, in dem die Ionengeschwindigkeiten auf die Volumengeschwindigkeit der Salzschmelze bezogen werden. Diese Beweglichkeit der Ionen im FICKschen Bezugssystem wird auch in Salzschmelzen maßgeblich entsprechend der STOKES-EINSTEIN-Beziehung (Gleichung 9.10) durch die lokale Viskosität und den Ionenradius bestimmt.

$$u_{i\beta}^{*} = \frac{|z_{i\beta}| \cdot F}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_{i\beta}} \qquad \text{Gl. 9.10}$$

Dabei ist zu erwarten, dass die Differenz der Bezugsgeschwindigkeiten in beiden Bezugssystemen (mittlere Volumengeschwindigkeit im FICKschen Bezugssystem, Geschwindigkeit der Cl^--Ionen im HITTORFschen Bezugssystem) vom Stoffmengenbruch des $InCl_3$ abhängt. Tatsächlich lässt sich aus den hier erhaltenen experimentellen Daten diese Differenz prinzipiell nicht ohne weitere Annahmen ermitteln. Es erscheint jedoch vernünftig, Cs^+ und Cl^- im Rahmen dieses Modells als elektrisch geladene „Kugeln“ zu behandeln. In diesem Fall sollte sich das Verhältnis ihrer Beweglichkeiten im FICKschen Bezugssystem auf der Basis von Gleichung 9.10 zu

$$\frac{u^*_{Cs^+}}{u^*_{Cl^-}} = \frac{r_{Cl^-}}{r_{Cs^+}} \qquad \text{Gl. 9.11}$$

ergeben, da die lokalen Viskositäten für beide Ionen in derselben Schmelze sich nicht nennenswert unterscheiden können. Die effektiven Ionenradien sollten dabei durch die kristallographischen Radien in guter Näherung wiedergegeben werden können (r_{Cl^-} = 1,81 Å, r_{Cs^+} = 1,67 Å.) (L48). Die im HITTORFschen Bezugssystem erhaltene Beweglichkeit des Cs^+-Ions wird entsprechend dieser Überlegung in die Beweglichkeiten der Cs^+- und Cl^--Ionen im FICKschen Bezugssystem aufgeteilt:

$$u^*_{Cs^+} + u^*_{Cl^-} = u_{Cs^+} \qquad \text{Gl. 9.12}$$

Hier beziehen sich die mit (*) gekennzeichneten Beweglichkeiten auf das FICKsche Bezugssystem.

Für die spezifische elektrische Leitfähigkeit, die vom gewählten Bezugssystem unabhängig sein muss, gilt:

$$\begin{aligned} \kappa &= F \cdot \left(z_{Cs^+} \cdot c_{Cs^+} \cdot u^*_{Cs^+} + z_{In^{3+}} \cdot c_{In^{3+}} \cdot u^*_{In^{3+}} + \left| z_{Cl^-} \right| \cdot c_{Cl^-} \cdot u^*_{Cl^-} \right) \\ &= F \cdot \left(z_{Cs^+} \cdot c_{Cs^+} \cdot u_{Cs^+} + z_{In^{3+}} \cdot c_{In^{3+}} \cdot u_{In^{3+}} \right) \end{aligned} \qquad \text{Gl. 9.13}$$

Ermittelt man aus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit dann im FICKschen Bezugssystem die Beweglichkeit der In^{3+}-Ionen (Gleichung 9.14), so ergeben sich ab einer Zusammensetzung von $x(InCl_3) \geq 0{,}15$ negative Werte.

$$u^*_{In^{3+}} = u_{In^{3+}} - \frac{r_{Cs^+}}{r_{Cl^-} + r_{Cs^+}} \cdot u_{Cs^+} \qquad \text{Gl 9.14}$$

Diese werden – wie negative Überführungszahlen – in der Regel als Hinweise auf eine Komplexbildung gedeutet (L32). Die Tatsache, dass die Beweglichkeit des kleineren und höher geladenen Kations stets geringer ist als die Beweglichkeit des größeren und einfach geladenen Kations, wird in der Literatur in der Regel auf starke Wechselwirkungen zwischen Kation und Anionen zurückgeführt (L14, L15, L56), was im Grenzfall einer Komplexbildung entspricht. Im hier untersuchten System ist die Bildung anionischer Komplexe – wie schon mehrfach erwähnt – ramanspektroskopisch belegt. Deshalb soll im Folgenden die Auswirkung der Komplexbildung auf das Diffusionspotenzial und den Ladungstransport im Rahmen des schon in Kapitel 8 für die thermodynamischen Eigenschaften entwickelten Modells diskutiert werden.

9.2 Modell mit Gleichgewichtsreaktionen

In Kapitel 8 waren die thermodynamischen Eigenschaften der $CsCl$-$InCl_3$ Schmelzen abgeschätzt worden, in dem die folgenden beiden Gleichgewichte zur Komplexbildung angenommen wurden:

$$CsCl + InCl_3 \xrightleftharpoons{K_4} CsInCl_4 \quad \text{und} \qquad \text{Gl. 8.10}$$

$$3\,CsCl + InCl_3 \xrightleftharpoons{K_6} Cs_3InCl_6 \qquad \text{Gl. 8.11}$$

Um den möglichen Bereich der Werte für K_4 und K_6 einzugrenzen, wurden

- die Liquiduskurve des aus der Literatur bekannten Phasendiagrammes des Systems $CsCl$-$InCl_3$ berechnet (L22),
- die ramanspektroskopischen Daten, die das Auftreten zweier komplexer Spezies, von denen einer als $InCl_4^-$ identifiziert werden kann, herangezogen,
- die ramanspektroskopisch belegte Tatsache verwendet, dass bei kleinen Konzentrationen an $InCl_3$ nur der Komplex $InCl_4^-$ beobachtet werden kann, der zweite Komplex wurde erst für $x(InCl_3) > 0{,}1$ nachgewiesen.

Als zusätzliche Näherungen für den hier interessierenden Zusammensetzungsbereich wurde angenommen, dass

- die Eigendissoziation des $InCl_3$ vernachlässigt werden kann und

- die Aktivitäten der durch die Gleichgewichtsreaktionen gebildeten Spezies sich durch die von HAASE und RICHTER (L47, L49) hergeleiteten Ausdrücke für ideale Mischungen von Salzschmelzen beschreiben lassen.

Bei der Auswertung der inneren Überführungszahlen der ionischen Spezies aus den in dieser Arbeit gemessenen Zellspannungen ergab sich eine weitere Einschränkung für die erwarteten Werte der Gleichgewichtskonstanten auf $50 \leq K_4 \leq 100$ und $1 \leq K_6 \leq 10$. Im Rahmen der Modellannahmen sind Werte für K_4 und K_6 im gesamten Bereich konsistent mit den insgesamt vorliegenden experimentellen Beobachtungen.

Vergleicht man auch in diesem Modell die auf den experimentellen Ergebnissen beruhenden Werte für $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ aus Kapitel 8 mit den entsprechenden Werten für den in Kapitel 6 definierten „Idealzustand“, so ergeben sich die in den Abbildungen 9.3 – 9.5 gezeigten Kurvenverläufe. Dabei wurde der Ausdruck $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ für den „Idealzustand“ entsprechend Gleichung 6.4 ausgewertet, wobei die Ausdrücke für $d\mu_{1-}$ und $d\mu_3$ entsprechend den Ausdrücken von RICHTER und HAASE (L47, L49), für „ideale Ionenschmelzen“ gebildet wurden.

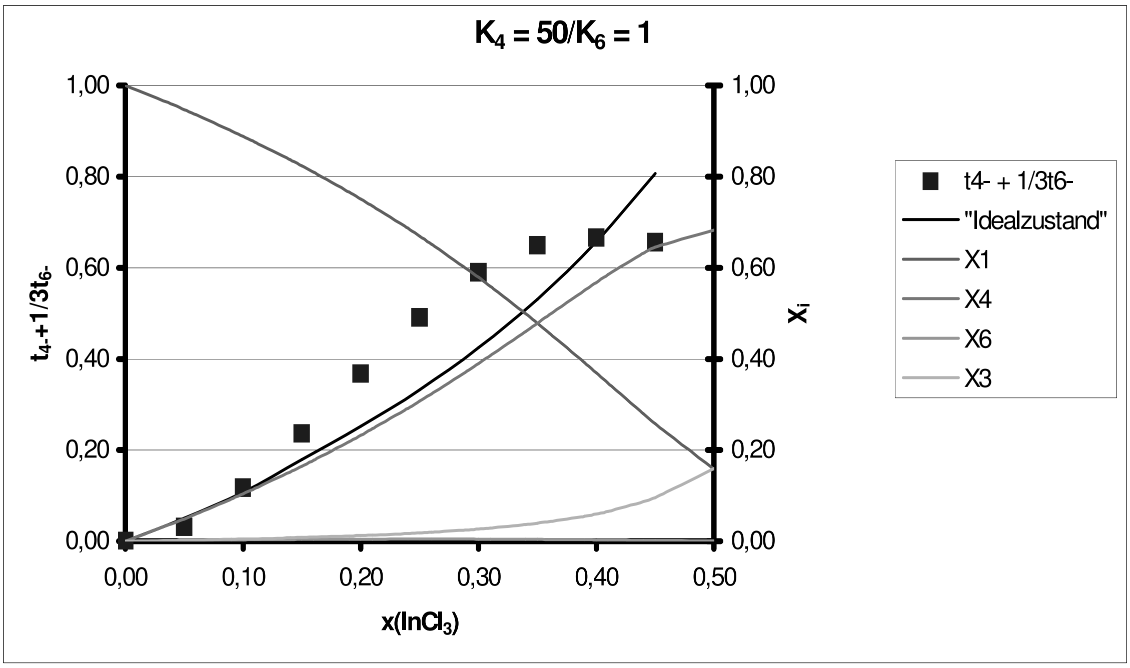


Abbildung 9.3: Überführungszahlen für $K_4 = 50$ und $K_6 = 1$

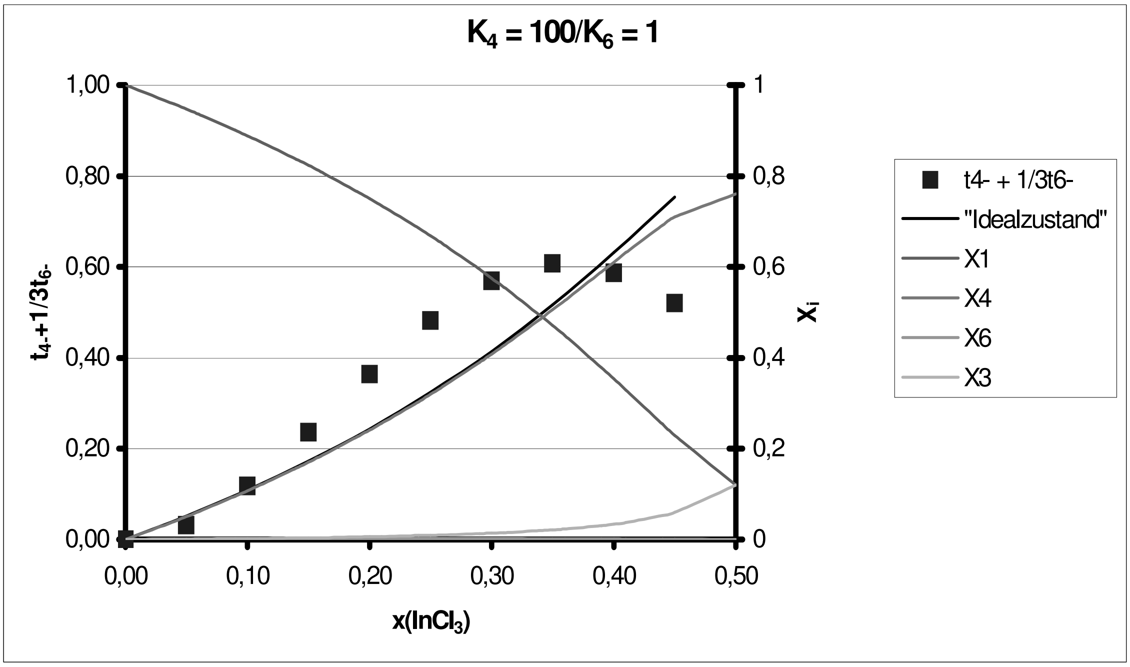


Abbildung 9.4: Überführungszahlen für K_4 = 100 und K_6 = 1

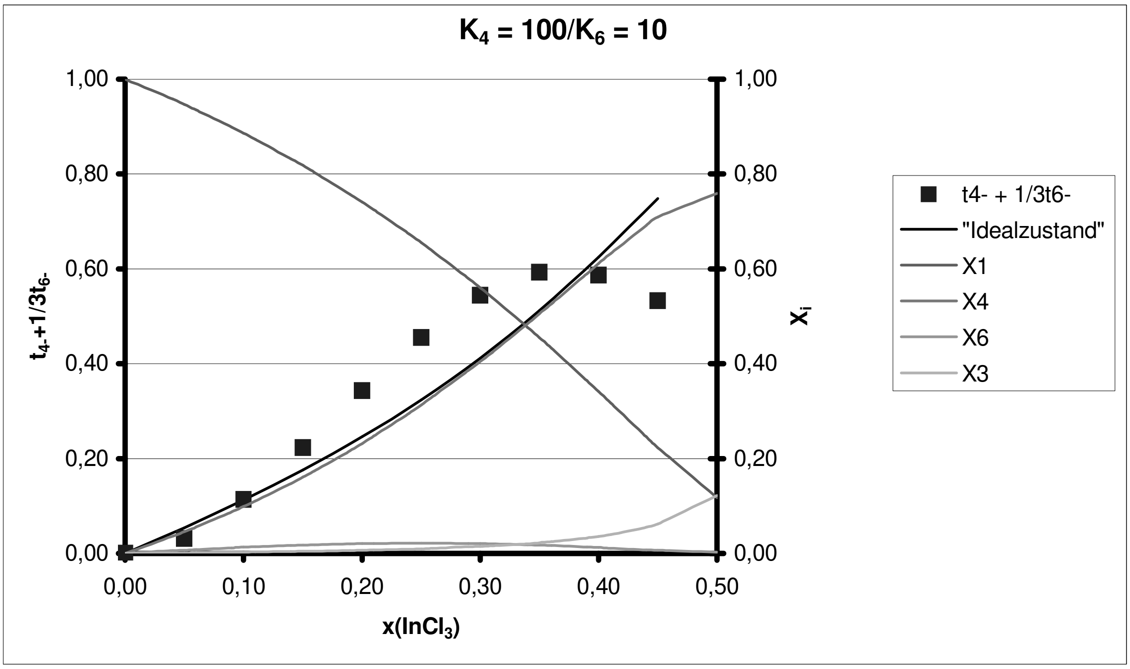


Abbildung 9.5: Überführungszahlen für K_4 = 100 und K_6 = 10

Die Abbildungen zeigen, dass bei Zusammensetzungen $0 \leq x(InCl_3) \leq 0{,}15$ die experimentellen Werte im Rahmen der Messgenauigkeit mit denen des „Idealzustandes“ übereinstimmen. Bei $x(InCl_3) \geq 0{,}3$ ergeben sich aufgrund der Wölbung der Kurven signifikante Unterschiede. Hierfür kommen vor allem folgende Ursachen in Frage:

Der in Kapitel 3 hergeleitete Ausdruck für $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ gilt nur für vollständig dissoziierte Elektrolyte. Dem widerspricht mit wachsendem $InCl_3$-Gehalt die Modellannahme, dass das $InCl_3$ undissoziiert vorliegt. Berücksichtigt man in der phänomenologischen Theorie undissoziierte Spezies, so ergibt sich ein modifizierter Ausdruck für das Diffusionspotenzial:

$$\begin{aligned} F \cdot d\Phi_{diff} &= -F^2 \cdot \frac{z_{1-} \cdot L_{1-,3} + z_{4-} \cdot L_{4-,3} + z_{6-} \cdot L_{6-,3}}{\kappa} \cdot d\mu_3 \\ &\quad + t_{1-} \cdot d\mu_{1-} + t_{4-} \cdot d\mu_{4-} + \frac{1}{3} t_{6-} \cdot d\mu_{6-} \qquad \text{Gl. 9.15} \\ &= -F^2 \cdot \frac{L}{\kappa} \cdot d\mu_3 + t_{1-} \cdot d\mu_{1-} + t_{4-} \cdot d\mu_{4-} + \frac{1}{3} t_{6-} \cdot d\mu_{6-} \end{aligned}$$

Hier bedeuten $L_{q,r}$ die phänomenologischen Koeffizienten, mit der Abkürzung $L = z_{1-} \cdot L_{1-,3} + z_{4-} \cdot L_{4-,3} + z_{6-} \cdot L_{6-,3}$ in der letzten Zeile und κ die spezifische Leitfähigkeit. Die Indizes bezeichnen die einzelnen Spezies entsprechend der in Kapitel 3 getroffenen Festlegung. Der erste Term auf der rechten Seite der letzten Zeile von Gleichung 9.15 gibt den Beitrag zum Diffusionspotenzial wieder, der durch die Kopplung der Flüsse von Cl^-, $InCl_4^-$ und $InCl_6^{3-}$ an den Gradienten des chemischen Potenzials des undissoziierten $InCl_3$ verursacht wird

Da für den „Idealzustand“ einer Salzschmelze das Diffusionspotenzial verschwinden soll, ergibt sich für die Überführungszahlen aus Gleichung 9.15 unter Berücksichtigung der Zusammenhänge zwischen μ_{1-}, μ_{4-}, μ_{6-} und μ_3:

$$t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-} = F^2 \cdot \frac{L}{\kappa} - \frac{d\mu_{1-}}{d\mu_3} \qquad \text{Gl. 9.16}$$

Für – entsprechend der Modellannahme – undissoziiertes Indiumchlorid muss bei Annäherung an reines $InCl_3$, d. h. für $x(InCl_3) \rightarrow 1$, die spezifische elektrische Leitfähigkeit κ gegen null streben. Damit wird der erste Term auf der rechten Seite – je nach Konzentrationsabhängigkeit von L – zumindest unbestimmt. Er kann so unter Umständen die systematische Diskrepanz zwischen dem für den „Idealzustand“ berechneten und dem experimentell beobachteten Verhalten zumindest zum Teil verursachen.

Tatsächlich zeigt geschmolzenes $InCl_3$ eine elektrolytische Eigendissoziation, die allgemein angegeben wird als (L29):

$$2\,InCl_3 \rightleftharpoons InCl_2^+ + InCl_4^- \qquad \text{Gl. 8.9}$$

Die Berücksichtigung dieser Eigendissoziation kann, wie sich in einer stark vereinfachten Modellrechnung zeigte, zu der hier beobachteten Krümmung der experimentellen Kurve für $t_{4-} + \frac{1}{3} \cdot t_{6-}$ führen.

Auch in diesem Modell sollen, wie in Abschnitt 9.1 die molare elektrische Leitfähigkeit und die Beweglichkeit der einzelnen ionischen Spezies zur Diskussion herangezogen werden. Dafür muss der Ladungstransport durch den oktaedrischen $InCl_6^{3-}$ Komplex vernachlässigt werden. Diese Annahme scheint dadurch gerechtfertigt, dass dessen Konzentration bei den hier erwarteten Werten für die Gleichgewichtskonstanten K_4 und K_6 stets kleiner als 2,2 mol% bleibt und in den besonders interessierenden Konzentrationsbereichen $x(InCl_3) < 0{,}1$ und $x(InCl_3) > 0{,}35$ praktisch verschwindet. Ferner muss – wie schon bei der Auswertung der Überführungszahlen in Kapitel 8 – auf der rechten Seite von Gleichung 9.16 der erste Term vernachlässigt werden.

Abbildung 9.6 (L29) zeigt, dass die molaren Leitfähigkeiten mit zunehmender Indiumchloridkonzentration bis $x(InCl_3) = 0{,}5$ abnehmen. Danach verzeichnet man einen Anstieg bis zu einem Stoffmengenbruch von 0,7 und anschließend einen Abfall der molaren Leitfähigkeiten. Der Absolutwert der molaren Leitfähigkeit des reinen $InCl_3$ zeigt, dass hier eine merkliche Eigendissoziation vorliegen muss.

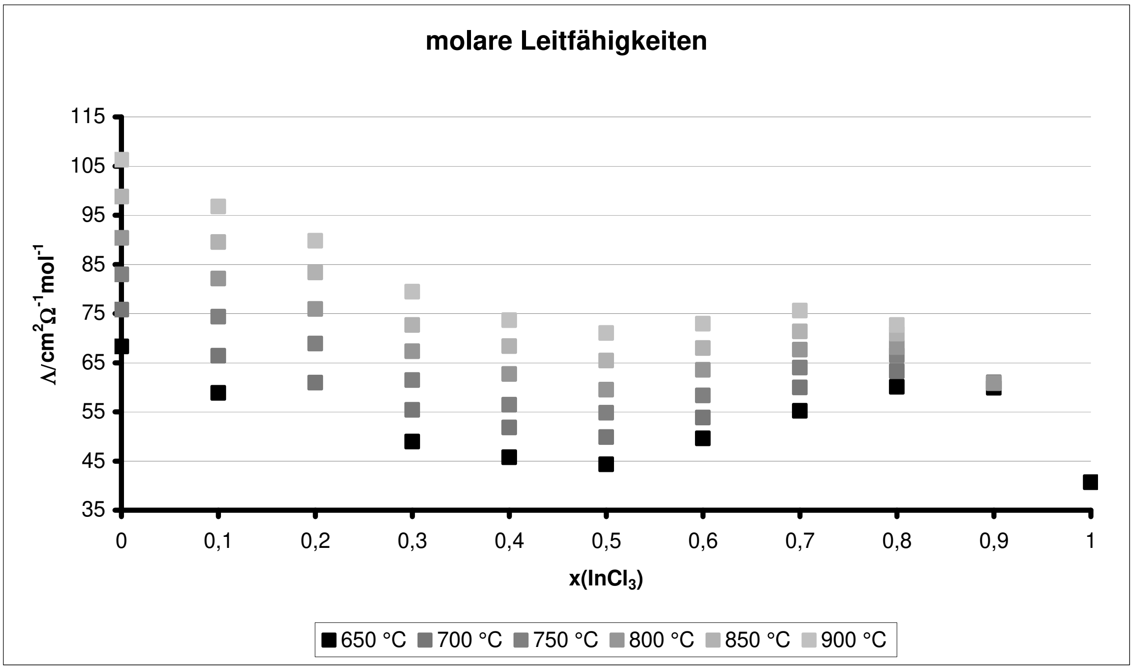


Abbildung 9.6: molare Leitfähigkeit nach BORGMANN (L29)

Aus Gleichung 9.1 lassen sich direkt die Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem bestimmen. Die Konzentrationen des Komplexes erhält man aus den Aktivitätsberechnungen nach den Gleichungen 8.15 sowie den Gleichungen 8.17 – 8.21.

Die Abbildungen 9.7 und 9.8 zeigen den Verlauf der Beweglichkeiten für das Chloridion und den Tetraederkomplex relativ zum Cs^+-Ion im HITTORFschen Bezugssystem bei verschiedenen Gleichgewichtskonstanten. Die Beweglichkeit des Oktaeders wird nicht berücksichtigt, da die Überführungszahl t_{6-} zu null gesetzt wird. Dies ist aufgrund der – wie schon erwähnten – Konzentrationsverhältnisse gerechtfertigt.

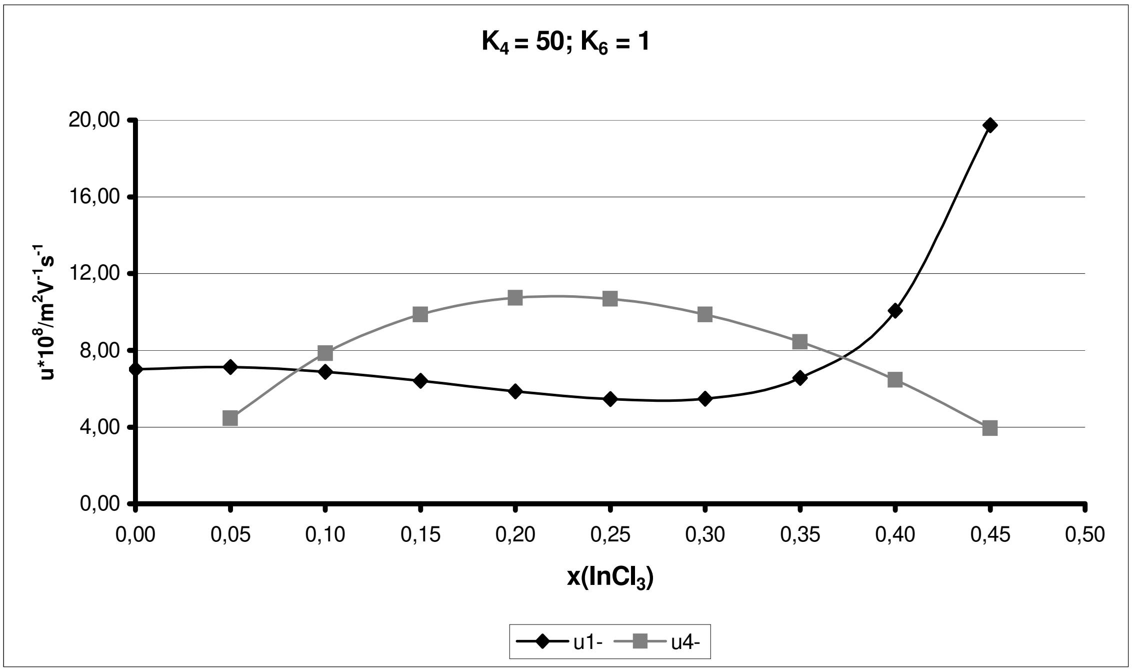


Abbildung 9.7: Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem für $K_4 = 50$ und $K_6 = 1$

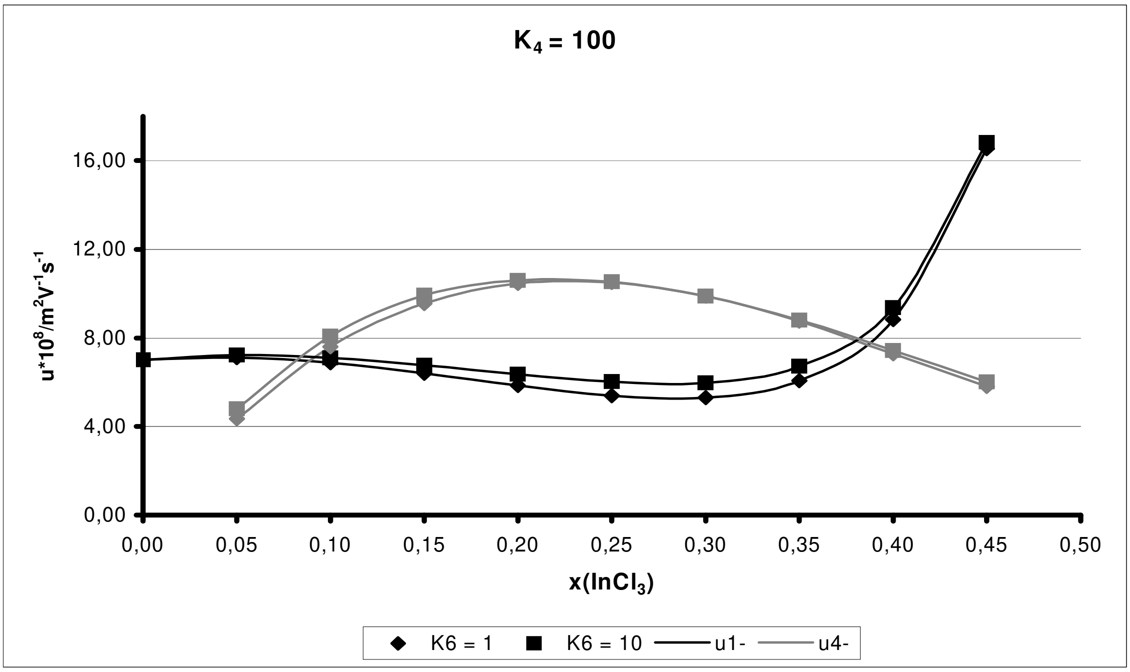


Abbildung 9.8: Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem für K4 = 100

Für die berechneten Beweglichkeiten im HITTORFschen Bezugssystem erhält man für die hier betrachteten Fälle einen nahezu gleichen Kurvenverlauf. Mit zunehmender $InCl_3$-Einwaagekonzentration, entsprechend einer steigenden Tetraederkonzentration, nimmt die Beweglichkeit des Cl^--Ions, relativ zum Cs^+-Ion im HITTORFschen Bezugssystem, bis $x(InCl_3) = 0{,}30$ geringfügig ab und erreicht dort ihr Minimum von ca. $5{,}5 \cdot 10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$. Danach steigt die Beweglichkeit mit wachsendem $InCl_3$-Gehalt immer steiler an und erreicht bei $x(InCl_3) = 0{,}45$ einen Wert von $2{,}0 \cdot 10^{-7}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ (bei $K_4 = 50$) und $1{,}7 \cdot 10^{-7}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ (bei $K_4 = 100$ und $K_6 = 1$).

Die Beweglichkeit des $InCl_4^-$-Komplexes nimmt mit zunehmender Konzentration des Komplexes bis $x(InCl_3) = 0{,}20$ etwa um einen Faktor 2 zu und erreicht dort ein Maximum von ca. $1{,}06 \cdot 10^{-7}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$. Danach nimmt die Beweglichkeit wieder ab und hat einen Wert von $4 \cdot 10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ ($K_4 = 50$) bzw. $6 \cdot 10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ ($K_4 = 100$ und $K_6 = 1$, bzw. $K_6 = 10$) bei $x(InCl_3) = 0{,}45$.

Unabhängig von den speziell gewählten Werten für die Gleichgewichtskonstanten K_4 und K_6 ergeben sich folgende Auffälligkeiten bei den Beweglichkeiten:

- im Konzentrationsbereich $0{,}10 \leq x(InCl_3) < 0{,}40$ ist die Beweglichkeit des Tetraeders größer als die des Chloridions,
- die Beweglichkeit des Chloridions steigt ab $x(InCl_3) > 0{,}30$ sehr stark an.

Die in den Abbildungen 9.7 und 9.8 dargestellten Beweglichkeiten (HITTORFsche Bezugssystem) sollen für die weiteren Überlegungen zum Ladungstransportmechanismus, ähnlich wie in Abschnitt 9.1, in das FICKsche Bezugssystem übertragen werden. Dabei erfolgt die Aufteilung der Beweglichkeiten des Chloridions relativ zum Cäsiumion (HITTORFsches Bezugssystem) in die Beweglichkeiten von Cs^+ und Cl^- relativ zur mittleren Volumengeschwindigkeit (FICKsche Bezugssystem) auf derselben Grundlage wie in Abschnitt 9.1.

Dabei ist zu beachten, dass der deutliche Anstieg der Beweglichkeit des Chloridions relativ zum Cäsiumion oberhalb von $x(InCl_3) \geq 0{,}3$ (Abb. 9.7 und 9.8) zusammen mit dem Wiederanstieg der molaren elektrischen Leitfähigkeit der $CsCl$-$InCl_3$ Schmelze oberhalb $\geq 0{,}5$ (Abbildung 9.6), wie schon von BORGMANN (L29) erläutert, auf einen „Extraleitungsmechanismus“ in der Art eines GROTTHUS-Mechanismus hindeutet. Während bei den hier diskutierten anionischen Spezies nicht a priori entschieden werden kann, welche dieser Spezies hauptsächlich zu dieser Extrabeweglichkeit beitragen, ist für das Cs^+ ein solcher Beitrag nicht zu erwarten. Aus diesem Grund wird in Abbildung 9.9 die Beweglichkeit u^* des Cs^+-Ions für $x(InCl_3) \geq 0{,}3$ als konstant angenommen. Die hieraus resultierenden Ergebnisse zeigt Abbildung 9.9.

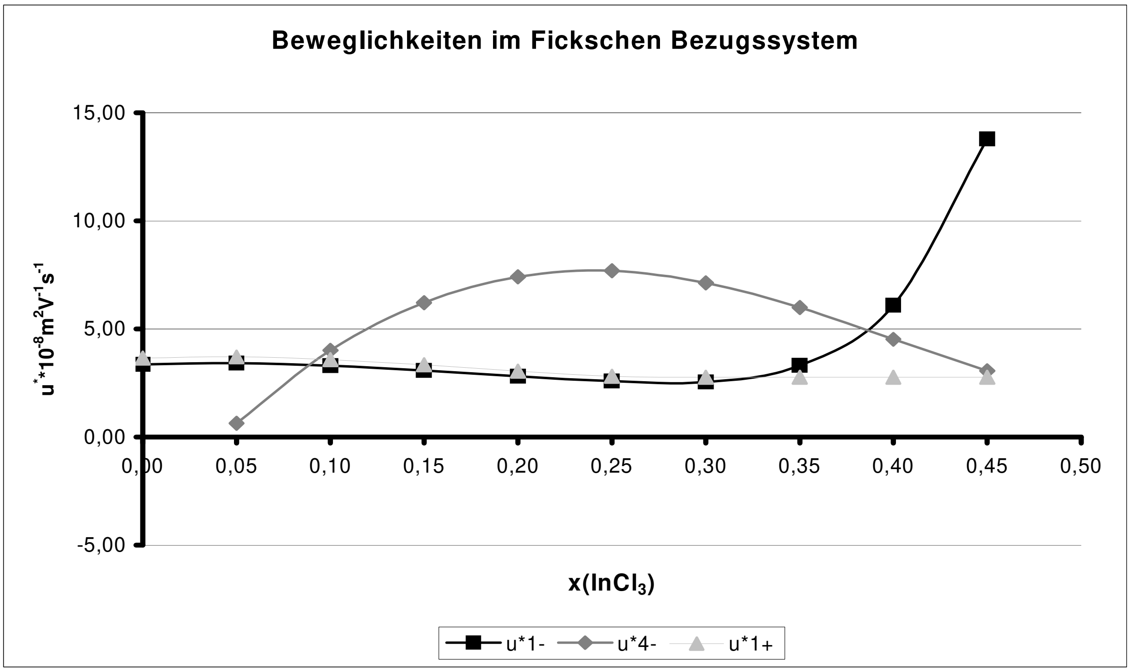


Abbildung 9.9: Beweglichkeiten im FICKschen Bezugssystem

Dabei zeigt sich, dass für $x(InCl_3) \geq 0{,}3$ die Beweglichkeit u^* des Cl^--Ions von $2{,}5 \cdot 10^{-8}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ bei $x(InCl_3) = 0{,}3$ ansteigt auf $1{,}38 \cdot 10^{-7}\ m^2 \cdot s^{-1} \cdot V^{-1}$ bei $x(InCl_3) = 0{,}45$. In diesem Zusammensetzungsbereich wächst bei dem hier verwendeten Gleichgewichtsmodell für die thermodynamischen Eigenschaften der $CsCl$-$InCl_3$ Schmelze der Stoffmengenbruch des $InCl_3$ von 1,47 mol% auf 5,51 mol% an.

Die Beweglichkeit des tetraedrischen $InCl_4^-$-Komplexes wächst von zunächst sehr kleinen Werten an auf Werte, die etwa dem 3-fachen des Wertes für das Cl^-- und das Cs^+-Ion entsprechen und nehmen schließlich wieder auf Werte ab, die mit denen für das Cäsiumion vergleichbar sind.

Auf der Grundlage dieser Beobachtungen soll im folgenden Abschnitt modellhaft ein möglicher Mechanismus für den Ladungstransportmechanismus diskutiert werden.

Ladungstransportmechanismus

Obwohl der Tetraederkomplex größer und schwerer ist als das Chloridion, ist die Beweglichkeit (im FICKschen und im HITTORFschen Bezugssystem) von $InCl_4^-$ für $0{,}10 \le x(InCl_3) < 0{,}40$ höher als die des Cl^--Ions. Der Verlauf der Beweglichkeiten lässt sich im Wesentlichen durch eine Art Sprung-Mechanismus erklären. Dieser wurde von GROTTHUS erstmals vorgeschlagen, um die Beweglichkeiten von H^+- und OH^--Ionen in wässrigen Lösungen zu beschreiben (L58). SMIRNOV et al. (L59) vermuteten als erste einen solchen Transportmechanismus in geschmolzenen Alkalimetallchloridmischungen, die dabei auftretenden Zwischenstufen konnten allerdings nicht nachgewiesen werden.

In dem hier vorliegenden System kann ein GROTTHUS-Mechanismus unter Beteiligung der verschiedenen anionischen Spezies formal mit folgenden Mechanismen beschrieben werden:

$$InCl_4^- + Cl^- \rightarrow \left[InCl_5^{2-}\right] \rightarrow Cl^- + InCl_4^- \qquad \text{Gl. 9.17a}$$

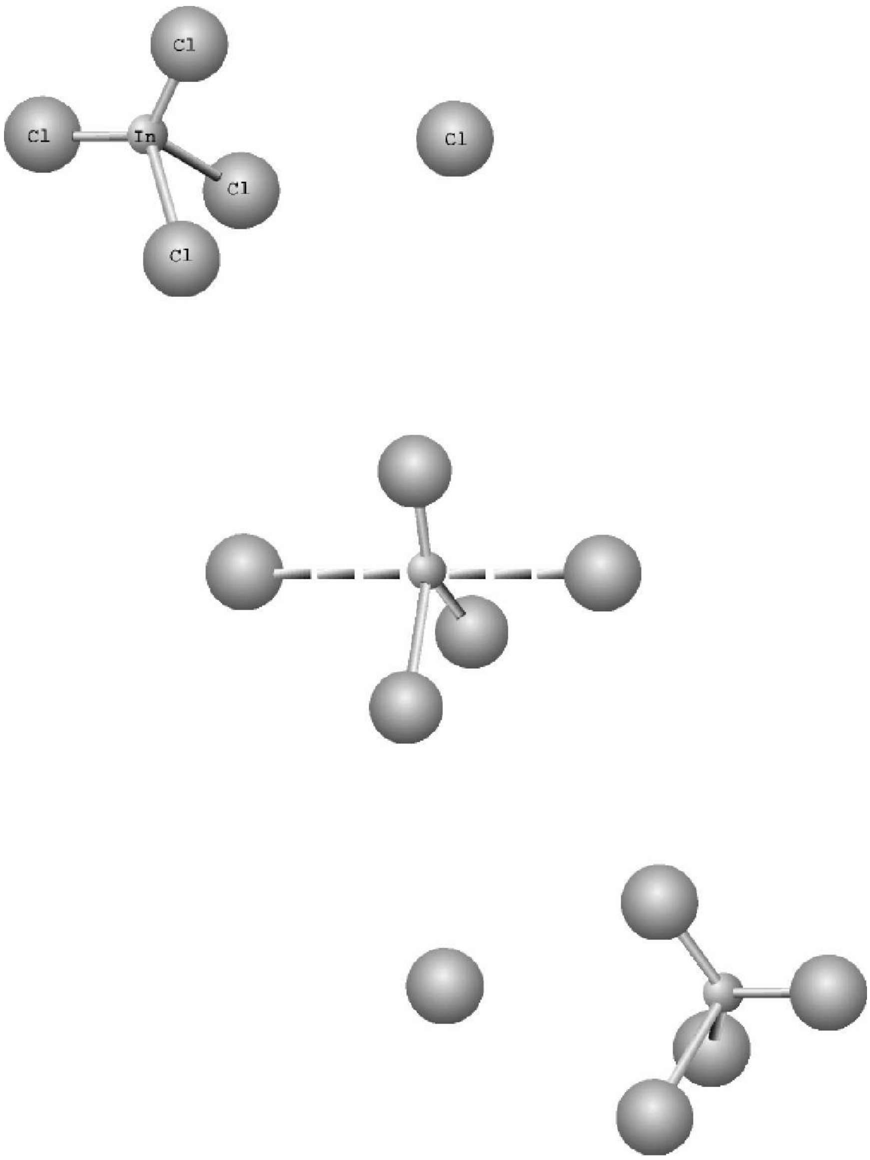
$$InCl_3 + Cl^- \rightarrow \left[InCl_4^-\right] \rightarrow Cl^- + InCl_3 \qquad \text{Gl. 9.17b}$$

$$Cl^- + InCl_2^+ \rightarrow \left[InCl_3\right] \rightarrow InCl_2^+ + Cl^- \qquad \text{Gl. 9.17c}$$

$$InCl_4^- + InCl_3 \rightarrow \left[In_2Cl_7^-\right] \rightarrow InCl_3 + InCl_4^- \qquad \text{Gl. 9.17d}$$

Modellmäßig ist dieser Mechanismus für den erstgenannten Prozess (Gleichung 9.17a) in Abbildung 9.10 dargestellt.

Im ersten Schritt nähert sich von links ein Tetraeder einem Chloridion. Die Annäherung erfolgt an eine Fläche des Tetraeders. Als Übergangszustand kann hier ein $InCl_5^{2-}$-Komplex formuliert werden, der eine trigonal-bipyramidale Struktur hat (Schritt 2). Im dritten Schritt zerfällt dieser Komplex wieder in ein Chloridion und einem Tetraeder. Hier findet also eine sprunghafte Verschiebung des $InCl_4^-$-Komplex von „links“ nach „rechts“ statt, indem das Indiumion durch eine Tetraederfläche hindurchschwingt. Gleichzeitig tauscht das Chloridion seine Position von „rechts“ nach „links“. Dieser Sprungmechanismus kann weitergeführt werden, indem dieser gebildete Tetraeder sich wieder an ein Cl^--Ion nähert.



Schritt 1

Schritt 2

Schritt 3

Abbildung 9.10: GROTTHUS-Mechanismus

Bei dieser „Reaktion“ verlagert sich der Ladungsschwerpunkt nur wenig. Daher ist kein nennenswerter Einfluss auf die molare Leitfähigkeit zu erwarten, was mit den gemessenen molaren Leitfähigkeiten von BORGMANN (L29, Abbildung 9.6) in Einklang gebracht werden kann. Bei großen Cl^--Konzentrationen sollte der Ladungstransport durch die Chlorid-ionen in gleicher Art wie im Cäsiumchlorid dominieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Chloridion auf einen Tetraederkomplex trifft ist bei hohen Cl^--Konzentrationen gering. Mit abnehmender Chloridionenkonzentration nimmt entsprechend die Wahrscheinlichkeit zu, dass diese Spezies (Cl^- und $InCl_4^-$) aufeinander treffen. Durch den oben formulierten Mechanismus bewegen sich die beiden gleich geladenen Spezies in entgegengesetzte Richtungen, was zur Folge hat, dass die Beweglichkeit des tetraedrischen $InCl_4^-$ Komplexes gesteigert und die Beweglichkeit des Chloridions verringert wird.

Eine mögliche Ursache für die sehr kleine Beweglichkeit (im FICKschen Bezugssystem) des $InCl_4^-$-Komplexes für $x(InCl_3) \leq 0{,}05$ liegt in der Dichte und der Verteilung der Cs^+-Ionen. Die Cl^-- und $InCl_4^-$-Ionen sind jeweils von Cs^+-Ionen umgeben („Ionenwolke"). Aufgrund des kleineren Chloridions ist die Dichte der Cäsiumionen hier höher als am Tetraeder. Bewegt sich ein Chloridion, mit den sich umgebenden Cäsiumionen – unter Berücksichtigung der Relaxationszeit zum Aufbau der „Ionenwolke" – auf den Tetraederkomplex zu, so kann aufgrund der sterischen Hinderung der Cs^+-Ionen der oben formulierte Sprungmechanismus nicht stattfinden, wodurch die Beweglichkeit sehr klein bleibt. Zusätzlich auftretende Coulombwechselwirkungen der Cäsiumionen verhindern ein Durchschwingen des Indiumions durch eine Tetraederfläche. Eine Abnahme der Cs^+-Ionenkonzentration begünstigt so diesen Sprungmechanismus und die Beweglichkeit des Tetraederkomplexes steigt an.

Die Beweglichkeit des Chloridions hat bei $x(InCl_3) = 0{,}30$ einen minimalen Wert. Obwohl die Konzentration des Cl^--Ions weiter abnimmt, steigt die Beweglichkeit für $x(InCl_3) \geq 0{,}30$ wieder an. Mit der Konzentrationsabnahme des Chloridions nimmt aber die Wahrscheinlichkeit zu, dass ein Chloridion auf einen Tetraeder trifft. Auch hier lässt sich der oben angenommene Sprungmechanismus formulieren. Da ab einer Zusammensetzung für $x(InCl_3) \geq 0{,}30$ der Anteil an $InCl_3$ merklich ansteigt, lässt sich der sprunghafte Anstieg der Chloridionenbeweglichkeit durch die Gleichungen 9.17b und 9.17c beschreiben. Im ersten Fall nähert sich das Chloridion einem $InCl_3$-Molekül und es bildet sich das $InCl_4^-$-Tetraeder als Zwischenstufe. Danach spaltet sich wieder ein Chloridion ab und ein $InCl_3$-Molekül bildet sich zurück. Dieser Ligandenaustausch führt zu einer Beschleunigung des Cl^--Ions, was einer Zunahme der Beweglichkeit des Chloridions entspricht. Hier findet eine deutliche Verschiebung des Ladungsschwerpunktes statt (GROTTHUS-Mechanismus). Der zweite Fall berücksichtigt die Eigendissoziation des Indiumchlorids und kann ebenfalls eine Erhöhung der Cl^--Ionenbeweglichkeit zur Folge haben. Wie schon in Kapitel 8 erwähnt, dürfte die Eigendissoziation auf der cäsiumchloridreichen Seite jedoch keine besondere Rolle spielen.

Ein GROTTHUS-Mechanismus für $x(InCl_3) \geq 0{,}5$ lässt sich durch Gleichung 9.17d formulieren. Diese Verschiebung des Ladungsschwerpunktes lässt sich mit den von BORGMANN gemessenen molaren Leitfähigkeiten in Einklang bringen, da auf der indiumchloridreichen Seite die Leitfähigkeiten bis zu einer Zusammensetzung von $x(InCl_3) = 0{,}8$ wieder ansteigen.

Ausblick

Treten unterschiedliche geschmolzene Salze miteinander in Kontakt, entstehen Diffusionspotenziale. Diese können auf elektrochemischem Wege nicht direkt gemessen werden, da die experimentell unmittelbar zugängliche Zellspannung sich aus dem Diffusionspotenzial und der Differenz der Halbzellenpotenziale zusammensetzt. Im Gegensatz zu wässrigen Systemen lassen sich bei Salzschmelzen Diffusionspotenziale auch nicht durch einen entsprechenden „Stromschlüssel" unterdrücken. Auftretende Diffusionspotenziale von mehreren 100 mV, wie sie in diesem System nach Modellrechnungen auftreten, können elektrochemische Präzisionsmessungen stören, wenn Bezugs- und Arbeitselektrode nicht exakt dieselbe Salzschmelze enthalten. Da sich das Halbzellenpotenzial einer Elektrode als Redox-Prozess mit einer eindeutigen Abhängigkeit von der Aktivität mindestens einer ionischen Spezies der Salzschmelze formulieren lässt, sind Aktivitätsdaten in einer Salzschmelze von großem Interesse. So ist es zur vollständigen Beschreibung des Systems $CsCl$-$InCl_3$ unumgänglich weitere Messungen durchzuführen. Dieses wären Aktivitäts- und Dichtemessungen, um ohne spezifische Modellannahmen für die thermodynamischen Eigenschaften (reguläre Lösung, Komplexbildungsgleichgewichte) die Überführungszahlen auswerten zu können. Zugleich ließe die Modellierung der thermodynamischen Eigenschaften durch Komplexbildungsreaktionen weitere Rückschlüsse auf die in der Schmelze tatsächlich auftretenden Spezies und deren Konzentrationen zu. Darüber hinaus würden Messungen der Viskosität die Möglichkeit eröffnen, die Basis für die hier vorgenommene Übertragung der Beweglichkeiten der ionischen Spezies vom HITTORFschen Bezugssystem in das FICKsche Bezugssystem zu überprüfen.

10 Anhang

10.1 Literaturverzeichnis

L1 JANSSEN, L. J. J.; KOENE, L.: Chem. Eng. J., **85**, 137; 2002

L2 ØYE, H. A.: Metallurgical and materials transactions B, **31**, T4, 641; 2000

L3 CHEMLA, M; DEVILLIERS, D (Eds.).: Molten Salt Chemistry and Technology, Materials Science Forum, **73-75**, Trans Tech Publications, 1991

L4 MARIN, M.; STROE, M.; ENE, N.: Rev. Roum. Chim., **46(5)**, 463; 2001

L5 HAASE, R.; PRÜSER, U.; RICHTER, J.: Ber. Bunsenges., **81**, 577; 1977

L6 HAASE, R.; RICHTER, J.: Z. Naturforsch. **24a**, 418; 1969

L7 CONRADT, R.; RICHTER, J.: WETTICH, H.: Z. Naturforsch. **38a**, 128; 1983

L8 HAASE, R.: Z. Elektrochem. **57**, 87, 448; 1953

L9 BOßMANN, H.-P.; HILDEBRANDT, A.; RICHTER, J.: Z. Naturforsch. **41a**, 880; 1986

L10 RICHTER, J.: Angew. Chemie **86**, 13, 467; 1974

L11 RICHTER, J.; AMKREUTZ, E.: Z. Naturforsch., **27a**, 280; 1972

L12 OKADA, M.; KAWAMURA, K.: Electrochim. Acta, **15**, 1; 1970

L13 YANG, C.; Takagi, R.; Okada, I.: Z. Naturforsch., **38a**, 135; 1983

L14 ROEWER, G.; EMONS, H.-H.: Z. anorg. allg. Chemie, **370**, 119; 1969

L15 ROEWER, G.; EMONS, H.-H.: Z. anorg. allg. Chemie, **370**, 128; 1969

L16 SANDONNINI, C.: Gazz. chim. ital. **51**, 289; 1921

L17 FUKUSHIMA, S.; OYAMADA, R.; HAGIWARA, H.: J. elektrochem Soc. Japan **33**, 43; 1965

L18 OKADA, I.: Journal of Molecular Liquids **83**, 5; 1999

L19 MATSUURA, H.; Takagi, R.: Bull. Res. Lab. Nucl. Reactor **19**, 45: 1995

L20 MATSUURA, H.; Takagi, R; OKADA, I.: Z. Naturforsch. **53a**, 45; 1998

L21 ZABLOCKA-MALICKA, M.; SZCZEPANIAK, W.: Journal of Molecular Liquids **83**, 57; 1999

L22 SRYVTSEV, V. A.; ARBEKOV, V. N.; PETROV, E. S.: Vsesojuznoe Sovescanie po Redkim Scelocnym Elementam, 191; 1964

L23 TEMKIN, M.: Acta Physicochim., URSS, **20**, 411; 1945

L24 FLOOD, H.; FÖRLAND, T.; GRJOTHEIM, K.: Z. anorg. allg. Chemie, **276**, 289; 1954

L25 SRYVTSEV, V. A.; PETROV, E. S.: Izvestija Sibirskogo Otdelenija Akademii Nauk SSSR, **2**, 17; 1968

L26 SRYVTSEV, V. A.; PETROV, E. S.: Izvestija Sibirskogo Otdelenija Akademii Nauk SSSR, **2**, 35; 1969

L27 SRYVTSEV, V. A.; PETROV, E. S.: Izvestija Sibirskogo Otdelenija Akademii Nauk SSSR, **2**, 7; 1969

L28 SRYVTSEV, V. A.; PETROV, E. S.: Izvestija Sibirskogo Otdelenija Akademii Nauk SSSR, **2**, 16; 1969

L29 BORGMANN, M.: Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund; 1998

L30 DENGEL, D.: Diplomarbeit, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund; 1996

L31 DENGEL, D.: Dissertation, Fachbereich Chemie, Universität Dortmund; 2003

L32 HAASE, R.: Z. Naturforsch. **28a**, 1897; 1969

L33 HAASE, R.: Z. Phys. Chem. **174**, 77; 1968

L34 KLEMM, A. in Blander, M. (Ed.): Molten Salt Chemistry. New York: Interscienc; 535ff; 1964

L35 KLEMM, A. in Mamantov, G. (Ed.): Advances in Molten Salt Chemistry, Vol. 6; 1ff, Plenum Press, New York; 1987

L36 SCHÖNERT, H.; SINISTRI, C.: Z. Elektrochemie. **86**, 5, 413; 1962

L37 AKDENIZ, Z.; TOSI, M. P.: Phys. Chem. Liq. **17**, 91; 1987

L38 LAITINEN, H. A.; PANKEY, J. W.: J. Am. Chem. Soc. **81**, 1053; 1959

L39 MINH, N. Q.; REDEY, L. in Lovering, D. G.; Gale, R. J. (Eds.): Molten Salt Techniques, Vol. 3; 105ff, Plenum Press, New York; 1987

L40 LAITY, R. W. in Ives, D. J. G.; Janz, G. J. (Eds.): Electrodes in fused salt systems; Reference Electrodes, Theory and Practice; Academic Press, New York; 1961

L41 CUSACK, N.; KENDALL, P.: Prog. Phys. Soc. **72**, 898; 1958

L42 BEHL, W. K.; EGAN, J. J.: J. Phys. Chem. **71(6)**, 1764; 1967

L43 MURGULESCU, I. G.; POPESCU, L.: Rev. Roum. Chim., **18(5)**, 737; 1973

L44 POPESCU, L.: Rev. Roum. Chim., **21(3)**, 359; 1976

L45 CONRADT, R.: Dissertation, RWTH Aachen; 1981

L46 LANTELME, F.; Journal of appl. Electrochem., **19**, 649; 1989

L47 HAASE, R.: Z. Phys. Chem., **63**, 95; 1969

L48 HOLLEMANN, A. F.: Lehrbuch der anorganischen Chemie. Berlin, New York; 1985

L49 RICHTER, J.: Z. Naturforsch. **21a**, 447; 1969

L50 ROBERT, C.: Helv. Phys. Acta. **9**, 405; 1936

L51 OPPERMANN, H.; KRAUSZE, R.; BRUHN, U.; BALARIN, M.: Z. anorg. allg. Chemie, **620**, 1110; 1994

L52 KNACKE, O.; KUBASCHEWSKI, K.; HESSELMANN, K.: Thermochemical Properties of Inorganic Substances, Pt. 1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg; 1991

L53 HAASE, R.: Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag Berlin, 1956

L54 SCHOTTKY, W.: Thermodynamik, Springer-Verlag Berlin, 1973

L55 BLANDER, M. (Ed.): Molten Salt Chemistry. New York: Interscience; 535ff; 1964

L56 EMONS, H.-H.; BRÄUTIGAM, G.: Rev. Roum. Chim., **21(2)**, 223; 1976

L57 HAASE, R.: Transportvorgänge, Steinkopff-Verlag Darmstadt, 1973

L58 GROTTHUS, TH. V.: Annales de chimie et de physique, **58**, 54, 1806

L59 SMIRNOV, M. V.; ALEKSANDROV, K. A.; KHOLKHLOV, V. A.: Electrochim. Acta, **22**, 543; 1970

10.2 Herstellerverzeichnis

H1 Graphitstäbe, Pure Chem, Karlsruhe

H2 Norprene-Schlauch, Ismatec, Wertheim-Mondfeld

H3 AlSiCr-Heizdraht, Thyssen, Witten

H4 Korund, Friatec, Mannheim

H5 Isolierbeton, Gossler Thermal Ceramics, Reinbeck

H6 Perbunan-O-Ringe, Balster GmbH, Dortmund

H7 NiCr/Ni-Thermoelemente, Heraeus, Hanau

H8 PID-Regler, Eurotherm, Limburg

H9 Teflon-Schlauch, Fisher-Scientific, Schwerte

H10 Drehschieberpumpe, Alcatel, Wertheim

H11 Argon 4.8, Messer-Griesheim, Frankfurt

H12 Druckaufnehmer, Wallace & Tiernan, Günzburg

H13 Wasserstoffperoxid (30%ig), Fisher-Scientific, Schwerte

H14 NaOH Plätzchen, Fisher-Scientific, Schwerte

H15 Vierkanalschlauchpumpe, Ismatec, Wertheim-Mondfeld

H16 Multimeter mit Scannerkarte, Keithley Instruments, München

H17 Cäsiumchlorid (99,99%), Pure Chem, Karlsruhe

H18 Handschuhkasten, Rumm, Augsburg

H19 Indium-(III)-chlorid (99,95%), Pure Chem, Karlsruhe

H20 Chlor 3.8, Messer-Griesheim, Frankfurt

H21 Calciumchlorid, Fisher-Scientific, Schwerte

H22 Keramikwatte, Gossler Thermal Ceramics, Reinbeck

H23 Wechselstrommessbrücke, Wayne-Kerr-Instruments, West-Sussex

H24 X-T-Schreiber, Yokogawa, Tokyo

H25 Elektronische Vollmikrowaage, Sartorius, Göttingen

10.3 Danksagung

Herrn Prof. Dr. R. W. Schmutzler danke ich für die interessante Themenstellung und die vielen nützlichen Tipps, Hinweise und Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. J. P. Pohl danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstätten, insbesondere den Glasbläsern möchte ich für die anfallenden Arbeiten danken. Mein besonderer Dank gilt dabei Herrn Thomas Blöß, der die Messzellen angefertigt hat.

Ein großes Dankeschön an alle Mitarbeiter und „Ehemaligen" des Arbeitskreises, die mir durch ihre gute Zusammenarbeit und Hilfsbereitschaft in dieser Zeit geholfen haben. Besonders Dieter, „Smolle" und André danke ich für die vielen fachlichen und auch nicht ganz so fachlichen Diskussionen.

Nicht zuletzt möchte ich mich aber bei meiner Familie bedanken, die mich während des ganzen Studiums unterstützt und in dieser Zeit immer zu mir gehalten hat.

10.4 Lebenslauf

Name:	Martin Nicolaus
Geburtstag:	13.07.1968
Geburtsort:	Dortmund
Familienstand:	ledig

Schulbildung:

1975 – 1979	Petri-Grundschule Dortmund
1979 – 1988	Käthe-Kollwitz-Gymnasium Dortmund
Juli 1988	Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst:

Juli 1988 – Sept. 1989

Studium:

Okt. 1989 – Sept. 1994	Studium der Chemie an der Universität Dortmund
Sept. 1994	Diplom Hauptexamen
seit 1995	Promotionsstudent, wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie Ia
21. Oktober 2003	mündliche Doktorprüfung