

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

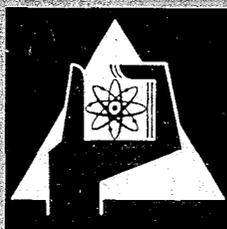
November/Dezember 1966

KFK 571

Institut für Kernverfahrenstechnik

Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Natrium in Ammoniak
bei -40°C im Druckbereich bis 1500 at

U. Schindewolf, K. W. Böddeker, R. Vogelsgesang



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Natrium in Ammoniak bei -40°C im Druckbereich bis 1500 at

Von U. SCHINDEWOLF, K. W. BÖDDEKER und R. VOGELSGESANG

Aus dem Institut für Kernverfahrenstechnik der Technischen Hochschule und des Kernforschungszentrums Karlsruhe

(Vorgetragen von U. Schindewolf anlässlich der 65. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e. V. in Freudenstadt am 21. Mai 1966)

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak nimmt bei Drucksteigerung ab. Der Konzentrationsverlauf des negativen Druckkoeffizienten, der zwei Extremwerte aufweist, entspricht dem des von Kraus [4] gemessenen positiven Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeitserhöhung mit der Temperatur ist durch Verschiebung der Dissoziationsgleichgewichte in Richtung auf die Ladungsträger verursacht [1]. Der gegenläufige Druckeinfluß auf die elektrische Leitfähigkeit kann daher auf eine Rückdrängung der Dissoziation zurückgeführt werden. Daraus folgt in Bestätigung der Dichtemessungen von Evers [6], daß das Natrium im undissoziierten, nichtleitenden Zustand ein kleineres scheinbares Molvolumen hat als im dissoziierten, elektrolytisch bzw. metallisch leitenden Zustand.

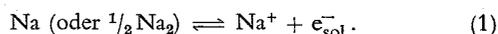
The electrical conductivity of the solutions of sodium in liquid ammonia decreases with increasing pressure. In its concentration dependence the negative pressure coefficient, which shows two extreme values, corresponds to the positive temperature coefficient of the electrical conductivity as measured by Kraus [4]. The conductivity increase with temperature is caused by shifts in the dissociation equilibria towards charge-carrying species [1]. The reverse influence of pressure on the conductivity in turn should be due to a decreasing degree of dissociation. This supports density measurements by Evers [6], according to which the apparent molar volume of the undissociated, non-conducting sodium is smaller than that of the dissociated states which are, respectively, electrolytic and metallic conductors.

1. Einleitung

Natriummetall löst sich in flüssigem Ammoniak [1] bis zu einer Konzentration von 7-8 Mol/l. Die Äquivalentleitfähigkeit der Lösungen hängt stark von der Konzentration ab [2], da das gelöste Metall je nach der Konzentration in verschiedenen Zustandsformen auftritt, die miteinander im Gleichgewicht stehen.

In hochverdünnten Lösungen ($c_{\text{Na}} < 10^{-4}$ m) ist das

Natrium*) vollständig in Natriumionen und „solvatisierte“ Elektronen dissoziiert:



*) Im folgenden stehen die Symbole Na und Na_2 für die paramagnetischen bzw. diamagnetischen nichtleitenden Assoziationsprodukte von Elektronen und Natriumionen, deren Existenz auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen, magnetischen und optischen Messungen gesichert ist, über deren Zusammensetzung und Struktur jedoch noch keine Übereinstimmung herrscht [1], [3].

Die Äquivalentleitfähigkeit Λ ist, wie bei normalen Elektrolyten, nahezu unabhängig von der Konzentration. Mit steigender Konzentration ($c_{\text{Na}} > 10^{-3}$ m) sinkt sie infolge Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung auf die nichtleitenden Teilchen Na und Na_2 (Abb. 1). – Mit weiter steigender Konzentration nimmt

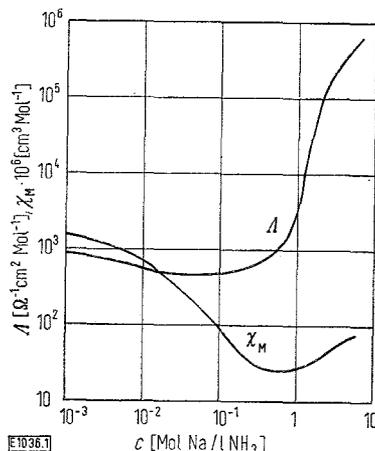
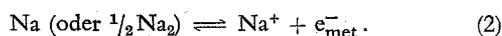


Abb. 1

Äquivalentleitfähigkeit Λ [2] und Molsuszeptibilität χ [5] der Lösungen von Natrium in Ammoniak bei $-33,5^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit von der Konzentration.

die Äquivalentleitfähigkeit zunächst schwach und dann sehr stark wieder zu und erreicht in gesättigten Lösungen Werte, die denen von reinen Metallen vergleichbar sind (gesättigte Na-NH₃-Lösung bei -33°C : $6 \cdot 10^6$; Hg bei 20°C : $1,5 \cdot 10^6$; festes Na bei 20°C : $5 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{Mol}^{-1}$).

Der starke Leitfähigkeitsanstieg (ab etwa 0,5 m) wird durch die Ausbildung eines Leitfähigkeitsbandes mit freien Elektronen (e_{met}^-) gedeutet, die mit steigender Konzentration, d.h. mit abnehmendem Abstand der Teilchen, wegen der besseren Wechselwirkungsmöglichkeit begünstigt wird:



Der Konzentrationsverlauf des Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit, der Konzentrationsverlauf der Molsuszeptibilität und der des scheinbaren Molvolumens des in Ammoniak gelösten Natriums bestätigen die Existenz der angegebenen Gleichgewichte.

Der von Kraus [4] gemessene Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist im ganzen Konzentrationsbereich positiv und läuft durch ein scharfes Maximum bei der Konzentration (1 m), bei der wegen des Überganges zur metallischen Leitfähigkeit die Äquivalentleitfähigkeit am stärksten von der Konzentration abhängt.

Die Erhöhung der Leitfähigkeit mit der Temperatur kann sowohl auf eine Erhöhung der Konzentration der Ladungsträger (Erhöhung des Dissoziationsgrades) als auch auf eine Erhöhung ihrer Beweglichkeit zurückgeführt werden. – Beim elektrolytischen Leitungsmechanismus wäre eine Erhöhung der Beweglichkeit

auf Grund der Viskositätsabnahme der Lösung bei steigender Temperatur zu erwarten. Da der Temperaturkoeffizient der Viskosität der verdünnten Natrium-Ammoniak-Lösungen (1%/Grad) jedoch kleiner ist als der der Leitfähigkeit (2,3%/Grad), reicht der Viskositätseffekt zur Erklärung der gefundenen Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nicht aus. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Leitfähigkeitserhöhung der verdünnten Lösungen teilweise durch eine Erhöhung des Dissoziationsgrades nach Gleichung (1) verursacht ist. – In den konzentrierten Lösungen, in denen die metallische Leitfähigkeit vorherrscht, wäre bei konstanter Konzentration der freien Elektronen eine Abnahme der Leitfähigkeit mit der Temperatur zu erwarten, da nach der Metalltheorie die mittlere freie Weglänge der Elektronen mit steigender Temperatur abnimmt. Die in den konzentrierten Natriumlösungen beobachtete Leitfähigkeitszunahme legt daher die Vermutung nahe, daß hier das Dissoziationsgleichgewicht (2) mit steigender Temperatur nach rechts verschoben wird.

Die Molsuszeptibilität [5] in hochverdünnten Lösungen ist in der Größenordnung ($1300 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$), wie sie für paramagnetische Teilchen mit einem Moment von einem Bohrschen Magneton zu erwarten ist. Mit steigender Konzentration nimmt sie ab (bis auf $25 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$ in 0,5 m Lösung), was auf die Bildung der diamagnetischen Teilchen Na_2 nach Gleichung (1) zurückgeführt wird. In diesem Bereich hat die Suszeptibilität wegen der Zunahme des Dissoziationsgrades mit der Temperatur einen positiven Temperaturkoeffizienten. Bei weiterer Konzentrationssteigerung nimmt die Suszeptibilität wieder etwas zu ($80 \cdot 10^{-6} \text{cm}^3/\text{Mol}$ in gesättigter Lösung) und wird, wie für Metalle zu erwarten, nahezu temperaturunabhängig.

Nach Dichtemessungen von Evers [6] läuft das scheinbare Molvolumen des gelösten Natriums mit steigender Konzentration durch ein Minimum (Minimalwert 53 ml/Mol für $c_{\text{Na}} \approx 0,03$ m; Anstieg auf 65 ml/Mol für $c_{\text{Na}} \approx 10^{-3}$ bzw. 3 m [7]). Dieser Konzentrationsverlauf des scheinbaren Molvolumens wird von Evers [6] sowie Catterall [8] durch die Annahme gedeutet, daß das Natrium im undissoziierten, nichtleitenden Zustand einen kleineren Raumbedarf hat als im dissoziierten, also elektrolytisch bzw. metallisch leitenden Zustand*).

Auf Grund dieser Interpretation der Dichtemessungen sollte man erwarten, daß die Gleichgewichte (1) und (2) bei Drucksteigerung in Richtung auf das undissoziierte Natrium verschoben werden und daher die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen mit steigendem Druck abnimmt. Druck- und Temperatursteigerung sollten also einen gegenläufigen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen haben.

Im folgenden wird gezeigt, daß die elektrische Leit-

* Den Messungen von Evers stehen etwa gleichzeitig durchgeführte Untersuchungen von Gunn entgegen, nach denen das scheinbare Molvolumen des Natriums in Ammoniak im Konzentrationsbereich von 0,01–0,2 m konstant ist [9].

fähigkeit der Natrium-Ammoniak-Lösungen tatsächlich mit dem Druck abnimmt und daß der negative Druckkoeffizient der Leitfähigkeit in ähnlicher Weise von der Konzentration abhängt wie der positive Temperaturkoeffizient.

2. Experimenteller Teil

Die Messungen wurden an Natrium-Ammoniak-Lösungen im Konzentrationsbereich von 10^{-3} m bis zur Sättigungsgrenze (7 m) bei Drücken bis zu 1500 at durchgeführt. Wegen der Instabilität der Lösungen bei höherer Temperatur (Umwandlung zum Amid) und wegen einer Mischungslücke [10] unterhalb -41°C wurden die Meßtemperaturen auf den Bereich zwischen -35 und -40°C beschränkt.

a) Aufbau der Meßapparatur

Abb. 2 zeigt den Gesamtaufbau der Hochdruckeinrichtung. Der Meßautoklav A aus VA-Stahl (Außendurchmesser 90 mm, lichte Weite 20 mm) mit der Leitfähigkeitsmeßzelle B ist oben

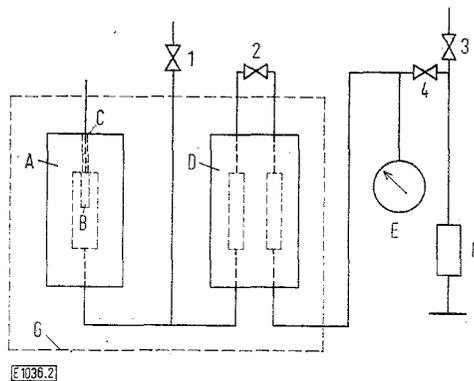


Abb. 2

Schematischer Aufbau der Apparatur zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit unter Druck; A = Hochdruckautoklav, B = Leitfähigkeitsmeßzelle, C = isolierte elektrische Durchföhrung, D = Druckvermittler, E = Manometer, F = Druckgenerator, G = Kühlbad, 1-4 = Ventile

und unten durch Bridgman-Dichtungen abgeschlossen, die durch zwei mit Durchsteckschrauben gegeneinander gespannte Flansche in den Autoklaven gepreßt werden. Die Bridgman-Dichtungen bestehen aus einem den Autoklaven innen abschließenden VA-Stempel, einem Dichtungsring aus Indium und einem VA-Ring. Die obere Dichtung enthält die isolierte elektrische Durchföhrung C, die untere eine Kapillare zur Füllung des Meßraumes und zur Übertragung des im Druckgenerator erzeugten Druckes.

Alle metallischen Teile im Inneren des Autoklaven sind galvanisch vergoldet, da Goldoberflächen die Zersetzung der Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen nicht so stark beschleunigen wie Stahloberflächen.

Die zu untersuchende Lösung wird über Ventil 1 in den evakuierten Autoklaven gedrückt. Zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen und damit verbundenen Dichtungsschwierigkeiten im Druckgenerator F und im Manometer E werden diese nicht mit Ammoniaklösungen, sondern über Ventile 3 und 4 mit dem spezifisch leichteren *n*-Pentan gefüllt. Um das Eindringen von Ammoniak aus der Meßzelle in den Druckgenerator und umgekehrt Vermischung des Ammoniaks in der Meßzelle mit der Druckflüssigkeit zu vermeiden, ist zwischen beide der Druckvermittler D geschaltet, dessen

zwei Zellen durch das Ventil 2 voneinander getrennt werden können.

Der Druckvermittler aus VA-Stahl, der zusammen mit dem Meßautoklaven in einem Kühlbad G untergebracht ist, enthält bei einem Außendurchmesser von 90 mm zwei 10-mm-Bohrungen, die im unteren Teil auf 2 mm verengt sind. Hier werden zwei konisch gespitzte Kapillaren, die zur Meßzelle bzw. zum Druckgenerator führen, druckfest eingeschraubt. In die oberen Öffnungen sind mittels Bridgman-Dichtung zwei weitere Kapillaren eingesetzt, die über Ventil 2 verbunden sind. Die Dichtungsringe werden von einem Flansch eingepreßt; der Gegenflansch ist auf dem Stahlkörper aufgeschraubt.

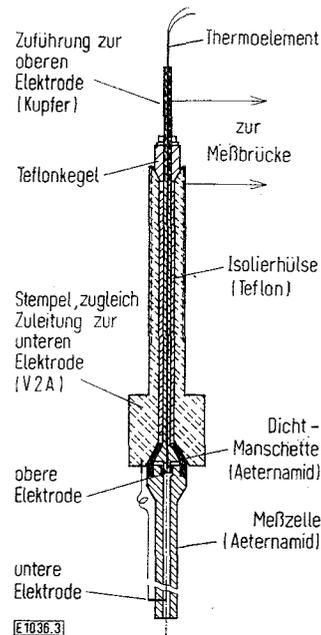


Abb. 3

Leitfähigkeitsmeßzelle mit stempelförmigem Teil der Bridgman-Dichtung

Zur Aufnahme der elektrischen Durchföhrung ist der obere Stempel der Bridgman-Dichtung der Länge nach durchbohrt (Abb. 3); die Bohrung ist am unteren Ende, der Druckseite, kegelförmig aufgeweitet. In die Bohrung wird ein Kupferrohr (Durchmesser 3 mm) mit angelötetem Kegel eingespannt, der von einer entsprechend geformten isolierenden Dichtmanschette aus Aeternamid umgeben ist. Da die Dichtungswirkung dieser Anordnung nur dann einwandfrei ist, wenn die Teile genau ineinander passen, wurden sie eingeschlifren. – In das Kupferrohr ist ein Thermoelement eingelötet.

Auf die Dichtmanschette wird die Kunststoffmeßzelle (Aeternamid; Länge 100 mm, lichte Weite 3–10 mm) aufgeschraubt, deren obere Elektrode durch das untere Ende der elektrischen Durchföhrung gebildet wird. Die drahtförmige Gegenelektrode wird direkt mit dem massiven Dichtungsstempel verbunden (Elektrodenabstand 80 mm).

Die Zellkonstante wurde mit einer 0,01 n wäßrigen Kaliumchloridlösung sowie mit Quecksilber bestimmt. Sie lag für die einzelnen Zellen in der Größe von $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ und nahm bei Abkühlung von Zimmertemperatur auf -35°C um etwa 2% und bei Druckerhöhung von 1 auf 1000 at um etwa 1% zu. Der Widerstand der Elektrodenzuleitungen betrug etwa $1 \cdot 10^{-3} \Omega$.

Die Widerstandsmessungen im Bereich von $30 \cdot 10^3$ bis 1Ω wurden mit einer konventionellen Bröckenanordnung mit 1000 Hz Wechselstrom durchgeführt. Zur Messung von Widerständen zwischen 1 und $10^{-3} \Omega$ wurde eine Thomson-Bröcke benutzt.

b) Durchführung der Messungen

Die Meßeinrichtung wurde vor Beginn der Messungen im Kältebad auf -35 bis -40 °C eingekühlt und mehrfach mit gereinigtem (über Natrium destilliertem) Ammoniak gespült, um restliche Feuchtigkeitssparten zu entfernen. Nach vollständigem Evakuieren wurde die zu untersuchende Natrium-Ammoniak-Lösung, die ebenfalls die Temperatur des Kühlbades hatte, in die Meßeinrichtung eingedrückt. Nach Beendigung einer Meßreihe konnte die Lösung aus der Apparatur abgesaugt und durch frische Lösung ersetzt werden.

Der Widerstand der Lösungen stieg infolge langsamer Umwandlung des Natriums in Natriumamid etwa linear mit der Zeit (bis zu 20% je Stunde). Die Drift des Widerstandes wurde bei der Auswertung der Druckabhängigkeit berücksichtigt, entweder durch Extrapolation aller Werte auf die Zeit Null oder durch Interpolation zweier aufeinanderfolgender Werte, die z.B. bei $p = 1$ at gewonnen wurden, auf den dazwischenliegenden Zeitpunkt, zu dem eine Messung bei einem anderen Druck durchgeführt wurde.

3. Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 4 ist für einige der untersuchten Natrium-Ammoniak-Lösungen verschiedener Konzentration das Verhältnis der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten

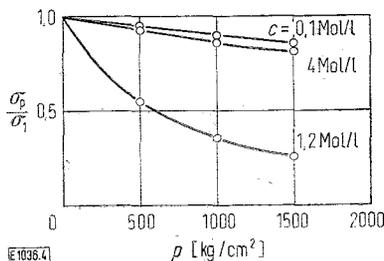


Abb. 4

Verhältnis der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten σ_p/σ_1 in Abhängigkeit vom Druck für Natrium-Ammoniak-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei -40 °C

bei den Drücken p und $p = 1$ at, σ_p/σ_1 , gegen den Druck aufgetragen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte von jeweils mehreren Messungen an nacheinander in die Hochdruckapparatur eingefüllten Lösungen. Die Durchmesser der Kreise entsprechen den Fehlergrenzen.

Bei den Natrium-Ammoniak-Lösungen nimmt die elektrische Leitfähigkeit wie erwartet mit steigendem Druck ab. Die Leitfähigkeitsabnahme ist stark konzentrationsabhängig. Sie ist in 1,2 m Lösungen größer ($\sigma_{1000}/\sigma_1 = 0,35$), in 0,1 m Lösungen kleiner ($\sigma_{1000}/\sigma_1 = 0,9$) als in Lösungen sehr hoher Konzentration ($\sigma_{1000}/\sigma_1 = 0,85$ für 4 m).

In Abb. 5a ist der durch

$$k_p = \frac{\Delta \sigma}{\Delta p} \cdot \frac{1}{\sigma}$$

definierte Druckkoeffizient k_p der elektrischen Leitfähigkeit gegen die Konzentration aufgetragen (berechnet aus den Leitfähigkeitswerten bei 1 und 500 at). Der Druckkoeffizient ist im ganzen Konzentrationsbereich negativ und läuft durch ein schwaches Maximum bei einer Konzentration um 0,1 m und durch ein scharfes Minimum bei einer Konzentration um 1,2 m. Im Konzentrationsintervall zwischen 10^{-3} und 10^{-2} m ist der Druckkoeffizient konstant.

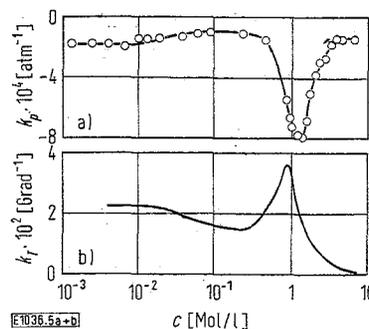


Abb. 5

a) Druckkoeffizient k_p der elektrischen Leitfähigkeit der Natrium-Ammoniak-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration, berechnet aus den Leitfähigkeitswerten bei 1 und 500 at bei -40 °C

b) Temperaturkoeffizient k_T der Leitfähigkeit der Natrium-Ammoniak-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration nach Messungen von Kraus [4] zwischen -34 und -50 °C

Der Vergleich von Abb. 5a und 5b zeigt die erwartete Parallele zwischen der Konzentrationsabhängigkeit des von Kraus [4] beobachteten positiven Temperaturkoeffizienten und des von uns beobachteten negativen Druckkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit der Natrium-Ammoniak-Lösungen. Da der positive Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit auf eine Erhöhung des Dissoziationsgrades durch Temperaturerhöhung zurückgeführt wurde, muß der negative Druckkoeffizient auf eine Rückdrängung der Dissoziation bei Druckerhöhung zurückgeführt werden. Damit werden indirekt die Dichtemessungen und ihre Interpretation von Evers [6] und Catterall [8] bestätigt, nach denen das in Ammoniak gelöste Natrium im undissoziierten nichtleitenden Zustand einen kleineren Raumbedarf hat als im dissoziierten, elektrolytisch bzw. metallisch leitenden Zustand.

Herrn Prof. Dr. E. W. Becker danken wir für fördernde Diskussionen, Herrn K. Maurer danken wir für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

Literatur

- [1] Zusammenfassende Darstellungen: a) W. L. Jolly, Progr. inorg. Chem. 1, 235 (1959); b) T. P. Das, Adv. chem. Physics 4, 303 (1962); c) G. Lepoutre und M. J. Sienko, Herausgeber, Solutions Métal-Ammoniac, W. A. Benjamin, Inc., New York 1964.
- [2] C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 43, 749 (1921); C. A. Kraus und W. W. Lucasse, ibid. 43, 2529 (1921).
- [3] R. Catterall und C. R. Symons, J. chem. Soc. [London] 1966, 13.
- [4] C. A. Kraus, J. Amer. chem. Soc. 43, 758 (1921); C. A. Kraus und W. W. Lucasse, ibid. 44, 1946 (1922).
- [5] E. Huster, Ann. Physik 33, 477 (1938); S. Freed und N. Sugarman, J. chem. Physics 11, 354 (1943).
- [6] C. W. Orgell, A. M. Filbert und E. C. Evers, in Ref. [1c], S. 67.
- [7] C. A. Kraus, G. S. Garnéy und W. C. Johnson, J. Amer. chem. Soc. 49, 2206 (1927).
- [8] R. Catterall, in Ref. [1c], S. 41.
- [9] S. R. Gunn, in Ref. [1c], S. 76.
- [10] C. A. Kraus und W. W. Lucasse, J. Amer. chem. Soc. 44, 1949 (1922).