

Thermodynamische Untersuchungen von Schmelzsystemen AgCl—BaCl₂ und AgCl—SrCl₂*

E. BERE CZ und M. SZAKSZON

*Technische Universität für Schwerindustrie,
Lehrstuhl für Allgemeine und Physikalische Chemie,
Miskolc VRU*

Eingegangen am 30. September 1977

Zur Publikation angenommen am 26. Juli 1979

Auf Grund der Messung der EMK der galvanischen Zelle



im Temperaturbereich von 700—930°C wurden die partiellen molaren Überschuffunktionen, die Aktivität und die Aktivitätskoeffizienten der Schmelzsysteme AgCl—BaCl₂ und AgCl—SrCl₂ berechnet. Aus diesen Ergebnissen und durch den Vergleich mit den für das System AgCl—CaCl₂ erhaltenen Ergebnissen konnte die strukturdeterminierende Wirkung der Kationenladung und der Kationengröße in den untersuchten Schmelzsystemen festgestellt werden.

On the basis of emf measurements of the galvanic cell



the excess partial molar Gibbs energy and entropy, activities, and activity coefficients in the molten systems AgCl—BaCl₂ and AgCl—SrCl₂ were calculated in the temperature range 700—930°C. From comparison of these results with those obtained for the system AgCl—CaCl₂ the structure-determining influence of the charge and size of cations in studied molten systems was stated.

На основании измерения ЭДС гальванического элемента



в диапазоне температур 700—930°C были рассчитаны парциальные молярные избыточные энтальпии и энтропии, активности и коэффи-

* Überarbeitete Fassung eines Vortrags an der II. Konferenz der Sozialistischen Länder über die Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze, Merseburg, Mai 17—19, 1977.

ции активности, в системах расплавов AgCl—BaCl_2 и AgCl—SrCl_2 . На основании полученных результатов и сравнения с данными по системе AgCl—CaCl_2 можно было определить влияние заряда и размера катиона на структуру указанных расплавов.

Im Rahmen unserer systematischen elektrochemischen Untersuchungen zur Klärung des thermodynamischen Verhaltens und dadurch bestimmter struktureller Eigenschaften der binären und ternären Schmelzsysteme wurde die Wirkung der Salze des Typs MCl_x ($x > 1$) auf die Eigenschaften der binären Systeme des Typs AgCl—MCl_x überprüft. In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die neueren Ergebnisse im Zusammenhang mit der vergleichenden Untersuchung der Schmelzsysteme AgCl—BaCl_2 und AgCl—SrCl_2 .

Unsere Untersuchungsmethode und ihre einzelnen Stufen stimmten mit denen schon früher von uns in [1] bekanntgegebenen Ergebnissen überein. Im Rahmen unserer vorliegenden Untersuchungen wurden mit dem galvanischen Element des Typs



die elektromotorischen Kräfte (E) im Temperaturbereich von $700\text{—}930^\circ\text{C}$ und im Molenbruchintervall $x_{\text{AgCl}} = 0,182\text{—}0,824$ (im System AgCl—BaCl_2 des hohen Schmelzpunktes von 963°C des BaCl_2 wegen im Molenbruchintervall $x_{\text{AgCl}} = 0,333\text{—}0,824$) gemessen. Die gewählten Salzgemische wurden aus den einzelnen Salzkomponenteneinwaagen zubereitet.

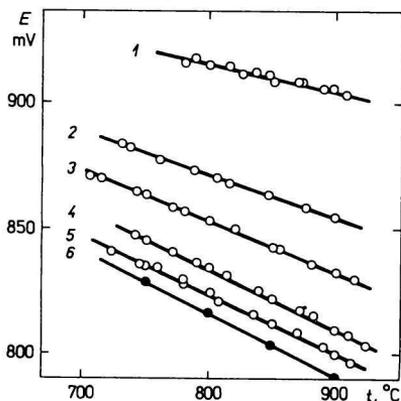


Abb. 1. Die Temperaturabhängigkeit der EMK (E) für Schmelzen verschiedener Zusammensetzung im System AgCl—BaCl_2 .

1. $x_{\text{AgCl}} = 0,2$; 2. $x_{\text{AgCl}} = 0,3$; 3. $x_{\text{AgCl}} = 0,33$;
 4. $x_{\text{AgCl}} = 0,5$; 5. $x_{\text{AgCl}} = 0,7$; 6. $x_{\text{AgCl}} = 1$.

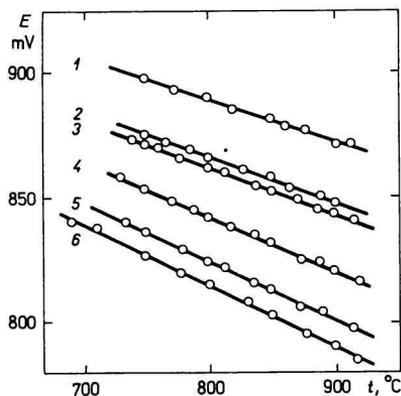


Abb. 2. Die Temperaturabhängigkeit der EMK (E) für Schmelzen verschiedener Zusammensetzung im System AgCl—SrCl_2 .

1. $x_{\text{AgCl}} = 0,1$; 2. $x_{\text{AgCl}} = 0,2$; 3. $x_{\text{AgCl}} = 0,3$;
 4. $x_{\text{AgCl}} = 0,5$; 5. $x_{\text{AgCl}} = 0,7$; 6. $x_{\text{AgCl}} = 1$.

Um die Zuverlässigkeit unserer Messungen zu überprüfen, wurde auch die elektromotorische Kraft (E^0) der reines AgCl enthaltenden Zelle zwischen 700 und 930°C schrittweise in Temperaturstufen von 15–30°C sowohl in der Aufheizungs- wie auch in der Abkühlungsperiode gemessen. Die Genauigkeit der Temperaturmessungen beträgt $\pm 2^\circ\text{C}$. Die von uns gemessene Temperaturabhängigkeit der EMK war in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren [2].

Die bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen EMK-Meßwerte wurden in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt. Die sich in den Abbildungen befindlichen Punkte beziehen sich auf zwei Parallelmessungen, und die Abweichung zwischen den einzelnen parallelen Messungen überstieg den Wert von ± 1 mV nicht. Die Werte der Konstanten a' und b' der Gleichung der linearen Temperaturabhängigkeit

$$E = a' - b'(t - 800) \quad (1)$$

bei verschiedenen Zusammensetzungen wurden in der Tabelle 1 angeführt.

Aus den EMK-Messangaben erhielten wir mit Hilfe der bekannten Formel

$$\Delta G_{\text{AgCl}}^E = -F(E - E^0) - RT \ln x_{\text{AgCl}} = RT \ln f_{\text{AgCl}} \quad (2)$$

die partiellen molaren freien Überschußenthalpien des AgCl , die Aktivitätskoeffizienten f_{AgCl} , die Aktivitäten des AgCl und in Kenntnis der letzteren auf Grund der Gibbs—Duhemschen Gleichung die Aktivitätskoeffizienten und Aktivitäten

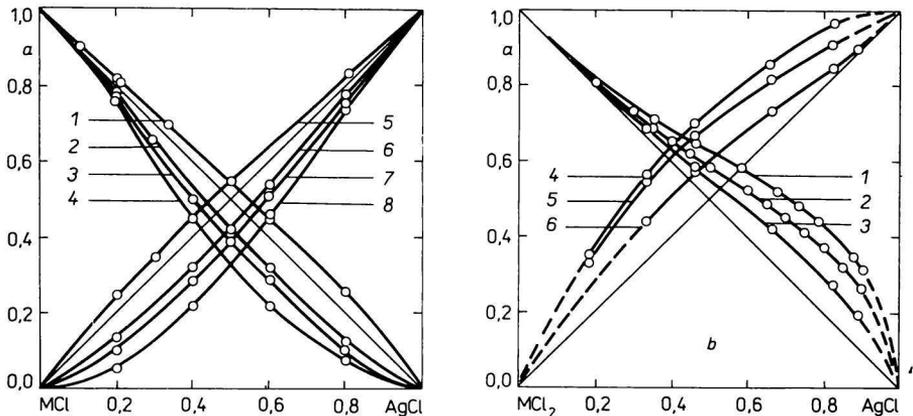


Abb. 3. Die Aktivität der Komponenten in binären Systemen ($t = 800^\circ\text{C}$).

a) AgCl — MCl -Systeme (Literaturangaben):

1. a_{NaCl} ; 2. a_{KCl} ; 3. a_{RbCl} ; 4. a_{CsCl} ; die Aktivität von AgCl in den Systemen AgCl —(NaCl 5, KCl 6, RbCl 7, CsCl 8).

b) AgCl — MCl_2 -Systeme (eigene Messungen):

1. a_{CaCl_2} ; 2. a_{SrCl_2} ; 3. a_{BaCl_2} ; die Aktivität von AgCl in den Systemen AgCl —(CaCl_2 4, SrCl_2 5, BaCl_2 6).

Tabelle 1
Die Aktivitäten und die Aktivitätskoeffizienten in Systemen AgCl—MCl₂
in der Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Temperatur

Zusammensetzung		EMK ($E-E^0$) [V]		a						$f = \frac{a}{x}$					
										750°C		800°C		850°C	
x_{AgCl}		**		AgCl		MCl ₂		AgCl		MCl ₂		AgCl		MCl ₂	
		a/mV	b/mV°C ⁻¹												
AgCl—BaCl ₂															
1	0	815,0	0,250												
0,889	0,012	825,0	0,240	0,8978	0,2009	0,8970	0,1902	0,8970	0,1857	1,010	1,8100	1,009	1,7140	1,009	1,6730
0,824	0,031	830,5	0,235	0,8482	0,2833	0,8460	0,2740	0,8431	0,2684	1,0294	1,610	1,0267	1,5568	1,0232	1,5250
0,667	0,111	842,5	0,220	0,7450	0,4280	0,7386	0,4200	0,7333	0,4146	1,117	1,285	1,1073	1,2612	1,0994	1,2450
0,496	0,254	862,0	0,195	0,6086	0,5630	0,6011	0,5600	0,5944	0,5544	1,2270	1,117	1,212	1,1111	1,1984	1,100
0,461	0,290	866,5	0,184	0,5806	0,5902	0,5728	0,5870	0,5662	0,5832	1,2594	1,095	1,2424	1,0891	1,2281	1,082
0,333	0,445	890,0	0,165	0,4518	0,6897	0,4427	0,6870	0,4372	0,6863	1,3568	1,034	1,3294	1,030	1,3131	1,0290
AgCl—SrCl ₂															
1	0	816,0	0,250												
0,824	0,031	824,0	0,740	0,9184	0,3432	0,9171	1,5985	0,9159	0,3397	1,1145	1,9500	1,1129	1,9400	1,1115	1,930
0,667	0,111	834,0	0,230	0,8245	0,4762	0,8230	0,9471	0,8216	0,4702	1,2361	1,430	1,2339	1,4200	1,2318	1,4120
0,461	0,290	853,0	0,210	0,6721	0,6171	0,6701	0,5255	0,6681	0,6123	1,4580	1,1450	1,4535	1,1400	1,4493	1,1360
0,333	0,445	872,0	0,180	0,5482	0,7017	0,5456	0,3496	0,5405	0,6990	1,6462	1,0520	1,6384	1,0500	1,6232	1,0480
0,182	0,669	916,0	0,140	—	—	0,3389	0,1833	0,3342	0,8284	—	—	1,8641	1,0083	1,8382	1,0081

$$(1 - x_{\text{AgCl}})^2 = x^2_{\text{MgCl}_2}$$

$$E = a' - b'(t - 800)$$

des BaCl_2 und SrCl_2 (1. Komponente: AgCl ; 2. Komponente: BaCl_2 oder SrCl_2). Die so erhaltenen Funktionswerte sind in der Tabelle 1 angeführt.

Die Verläufe sind durch die Abbildung 3a der aus der Literatur [2] bekannten Aktivitätskurven der Alkalimetallchloride und durch die Abbildung 3b der von uns gemessenen Aktivitätskurven der binären Systeme $\text{AgCl}-\text{CaCl}_2$, $\text{AgCl}-\text{SrCl}_2$ und $\text{AgCl}-\text{BaCl}_2$ gut vergleichbar. Aus den Abbildungen ist klar zu entnehmen, daß die positive Abweichung der Aktivitätskurven von der Raoult'schen Geraden mit der Zunahme des Kationenradius auch bei den zweiwertigen Kationen enthaltenden AgCl -Metallchloridsystemen — übereinstimmend mit dem Fall der einwertigen Kationen enthaltenden $\text{AgCl}-\text{MCl}$ -Systeme — geringer wird, aber im Gegensatz zu dem Fall der einwertigen Kationen enthaltenden $\text{AgCl}-\text{MCl}$ -Systeme, diese Abweichung Δ nie negativ wird. Untersucht man die Kationenradiusabhängigkeit und die z/r^2 -Abhängigkeit der Abweichung bei $\text{AgCl}-\text{MCl}$ im Verhältnis 1 : 1, wie es in der Abbildung 4 dargestellt ist, kann gesehen werden, daß die Kationenradiusabhängigkeit (und hauptsächlich die z/r^2 -Abhängigkeit) der Abweichung Δ bei den zweiwertigen Kationen — besonders im Falle der Kationenradien $r > 100$ pm — bedeutend größer ist, als bei den einwertigen.

All das deutet darauf hin, daß schon die Rolle der Ionengröße bei gegebener Ladung in den untersuchten Systemen bei der Bestimmung des thermodynamischen Verhaltens determinierend ist, und daß diese Rolle mit der Vergrößerung der Ladung noch bedeutender wird. Das kann grundlegend auf zwei Hauptursachen zurückgeführt werden, von denen eine jede im Vergleich zu den einwertigen Metallkationen enthaltenden Systemen eine starke Vergrößerung der Wechselwirkung Ion—Ion hervorruft; und zwar ist die erste Ursache die Zunahme der Ladung auf das Zweifache und die zweite die Tatsache, daß bei den in Molenbrüchen ausgedrückten gleichen Zusammensetzungen, im Falle der zweiwertigen Metallkationen, die Zahl der dazugehörigen Cl^- -Ionen das Zweifache der zu den einwertigen Metallionen gehörenden Cl^- -Ionen im binären System ist.

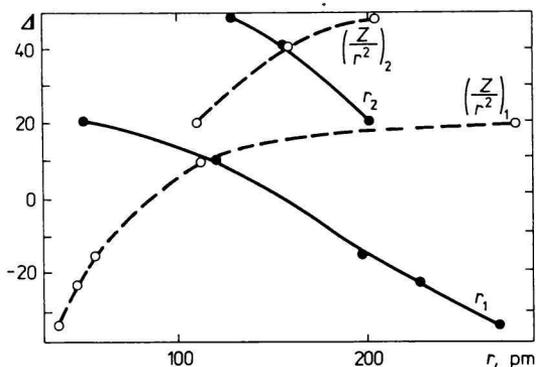


Abb. 4. Die Deviation Δ (%) des Verlaufs der Aktivitätskurven vom idealen Verlauf in Abhängigkeit von Ionenradien r_1 (M^+) und r_2 (M^{++}) für $x_{\text{AgCl}} = 0,5$ ($t = 800^\circ\text{C}$).

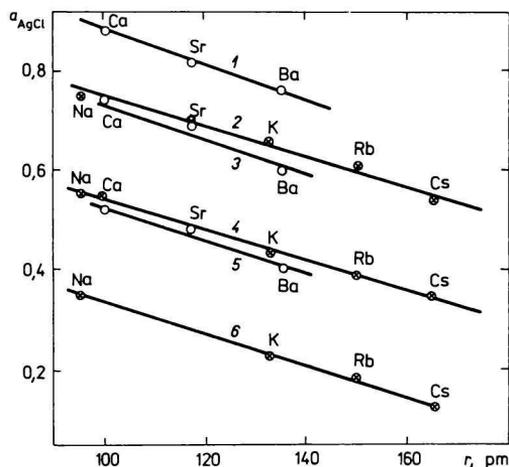


Abb. 5. Die Abhängigkeit des a_{AgCl} in Zweistoffsystemen vom Kationenradius der zweiten Komponente für verschiedene AgCl-Konzentrationen ($t = 800^\circ\text{C}$).

1. AgCl—MCl₂, $x_{\text{AgCl}} = 0,7$; 2. AgCl—MCl, $x_{\text{AgCl}} = 0,7$; 3. AgCl—MCl₂, $x_{\text{AgCl}} = 0,5$; 4. AgCl—MCl, $x_{\text{AgCl}} = 0,5$; 5. AgCl—MCl₂, $x_{\text{AgCl}} = 0,3$; 6. AgCl—MCl, $x_{\text{AgCl}} = 0,3$.

Gleichzeitig konnten in den AgCl—MCl_x-Systemen aus der Metallionenradiusabhängigkeit der a_{AgCl} -Aktivitätskurven interessante Berechnungszusammenhänge ermittelt werden. Nach der Abbildung 5 vermindert sich der a_{AgCl} -Wert mit der Zunahme des Ionenradius in den AgCl—MCl_x-Systemen, die sowohl einwertige wie auch zweiwertige Metallionen enthalten, praktisch linear und bei einer bestimmten Ionenladung mit der gleichen Steigung. Mit guter Annäherung gilt also die Beziehung

$$a_{\text{AgCl}} = \alpha - \beta r_{\text{Ion}} \quad (3)$$

wo für die einwertige Ionen enthaltenden AgCl—MCl-Systeme $\beta_1 = 0,357 r^{-1}$, für die zweiwertige Metallionen enthaltenden AgCl—MCl₂-Systeme aber $\beta_2 = 0,323 r^{-1}$ ist. In Kenntnis von β_1 und β_2 , bzw. von α_1 und α_2 kann also der a_{AgCl} -Wert auf Grund der in einem einzigen AgCl—MCl_x-System mit bestimmter Ionenladung gemessenen Angaben — und daraus natürlich mit der Gibbs—Duhemschen Gleichung auch der a_{MCl_x} -Wert — für ein beliebiges anderes System AgCl—MCl_x, welches Metallionen mit gleicher Ladung enthält, berechnet werden (wo M = Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba ist). Die a_{AgCl} -Werte sind von den Kurven der Abbildungen 3a und 3b für jede Zusammensetzung der vorliegenden Systeme angegeben.

Die Verhältnisse in den untersuchten binären Systemen sind in den Abbildungen 6a und 6b ersichtlich. Diese wurden nach der Hildebrandschen Lösungsklas-

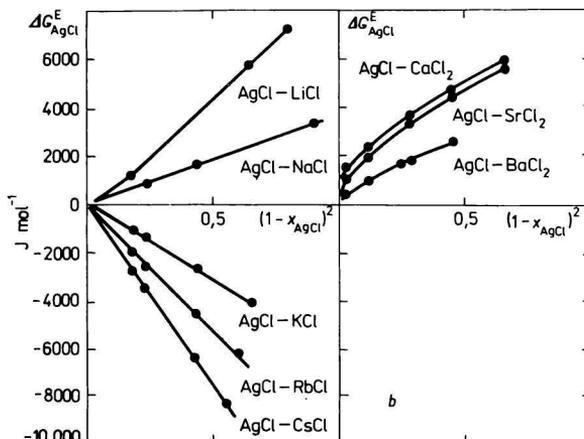


Abb. 6. Die Abhängigkeit des ΔG_{AgCl}^E von $(1 - x_{\text{AgCl}})^2$ für binäre Systeme ($t = 800^\circ\text{C}$).
 a) AgCl—MCl-Systeme; b) AgCl—MCl₂-Systeme.

sifizierungsmethode aufgenommen. Sie stellen die ΔG_{AgCl}^E -Abhängigkeit von dem $(1 - x_{\text{AgCl}})^2 = x_{\text{MCl}_x}^2$ dar. Diese dokumentieren, daß sich die Kurvenverläufe der AgCl—MCl₂-Systeme nicht nur durch ihre Tangentensteigungen, sondern auch durch ihre Form von denen der AgCl—MCl-Systeme unterscheiden. Es ist aus den Kurven deutlich zu entnehmen, daß in den AgCl-Alkalimetallchloridsystemen (mit Ausnahme des AgCl—LiCl-Systems, das zwar ein kleines Li-Ion aber mit großem Kraftfeld enthält) die Abhängigkeit der ΔG_{AgCl}^E von der $(1 - x_{\text{AgCl}})^2$ linear ist, weshalb diese Systeme als reguläre Gemische betrachtet werden können. Keines der AgCl—MCl₂-Systeme jedoch kann als reguläres System angesehen werden, obwohl die Radien z. B. der K⁺ und Ba²⁺, bzw. der Na⁺ und Ca²⁺ Ionen beinahe gleich sind. Das scheint aber zu bestätigen, daß der z/r^2 -Wert des Alkali- und Erdalkalikations für das lösungsstrukturelle Verhalten entscheidend ist, weil, wenn für das Metallion $z/r^2 > 1$ ist, verhält sich die Lösung nicht mehr regulär.

Die strukturändernde Wirkung der Substitution irgendeines Ions des Systems durch ein anderes Ion muß sich offensichtlich am ausgeprägtesten an den ΔS_{AgCl}^E -Kurven zeigen. Die ΔS_{AgCl}^E -Werte können am einfachsten mit der Derivation aus der Gleichung (2) erhalten werden, woher

$$\begin{aligned}
 -\Delta S_{\text{AgCl}}^E &= \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{AgCl}}^E}{\partial T} \right)_{p,x} = -F \left(\frac{\partial (E - E^0)}{\partial T} \right)_{p,x} = R \ln x_{\text{AgCl}} = \\
 &= -10^{-3} (b - b^0) F - R \ln x_{\text{AgCl}} \quad (4)
 \end{aligned}$$

Der Fehler dieser Methode ist ziemlich groß, darum liefert diese Methode nicht völlig zuverlässige Angaben für die Absolutwerte von ΔS_{AgCl}^E . (Zuverlässigere

ΔS_{AgCl}^E -Angaben können wir nur aus der Gleichung

$$\Delta S^E = \frac{\Delta H^E - \Delta G^E}{T} \quad (5)$$

auf Grund der experimentellen kalorimetrischen Messung der ΔH^E erhalten.) Doch, die auf Grund der Gleichung (4) erhaltenen Angaben eignen sich dazu, in der Abhängigkeit der Zusammensetzung und der substituierenden Ionen gewisse Ionformationen zu bekommen.

Die Ergebnisse, welche für die einwertige Kationen enthaltenden Metallchloride auf Grund der Literaturangaben [2] und für die zweiwertige Kationen enthaltenden Metallchloride auf Grund der eigenen experimentellen Ergebnisse erhalten wurden, sind in den Abbildungen 7a und 7b dargestellt.

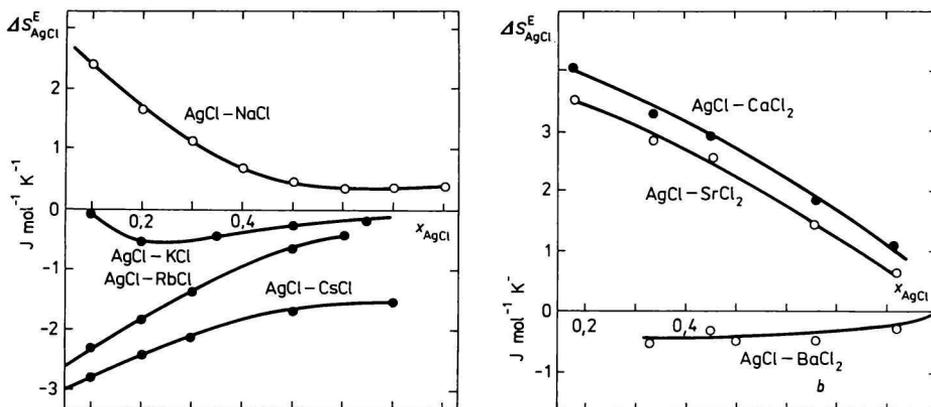


Abb. 7. Die Abhängigkeit des ΔS_{AgCl}^E von x_{AgCl} für binäre Systeme ($t = 800^\circ\text{C}$).
a) AgCl—MCl-Systeme ; b) AgCl—MCl₂-Systeme.

Aus dem Vergleich dieser zwei Abbildungen mit den Abbildungen 3 bzw. 6 ist ersichtlich, daß während im Falle der zweiwertige Metallkationen enthaltenden Metallchloride im ganzen Konzentrationsbereich die a_{AgCl} -Werte eine positive Deviation von der Raoultischen Geraden gezeigt haben, bzw. daß die ΔG_{AgCl}^E -Werte im positiven Bereich geblieben sind, die ΔS_{AgCl}^E -Werte des BaCl₂—AgCl-Systems schon in den negativen Bereich gekommen sind, was für die sehr kräftige strukturverändernde Wirkung der großen Ladung und des großen Ionenradius spricht.

Literatur

1. Szakszon, M., Brenet, J., Berez, E. und Guion, J., *Magy. Kém. Foly.* **81**, 7 (1975).
2. Pelton, A. D. und Flengas, S. N., *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1130 (1970).

Übersetzt von H. Mužlaiová