

Untersuchungen an binären ladungsunsymmetrischen Salzschmelzen aus Erdalkalimetall- und Alkalimetallchloriden*

H.-H. EMONS

*Sektion Verfahrenschemie,
Anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie
„Carl Schorlemmer“,
42 Leuna — Merseburg, DDR*

Eingegangen am 4. Dezember 1973

Ausgehend von einer Klassifizierung binärer Salzschmelzen wird über einige thermodynamische und Transporteigenschaften ladungsunsymmetrischer Mischungen $M^{II}Cl_2 - M^I Cl$ ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$; $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$) berichtet. In diesen Systemen wurden experimentelle Bestimmungen der elektrischen Leitfähigkeiten Dichten, Dampfdrücke und der EMK von Zellen mit Überführung ausgeführt, wobei vor allem die Mischungen $CaCl_2 - MCl$ umfassend untersucht wurden.

Aus den ermittelten molaren elektrischen Leitfähigkeiten, molaren Exzeßleitfähigkeiten, inneren Überführungszahlen, relativen Kationenbeweglichkeiten, Exzeßvolumina, Aktivitäten und Exzeßenthalpien werden Aussagen über die mögliche Struktur dieser Schmelzgemische abgeleitet und diskutiert. Je nach Größe, Ladung und Polarisationsvermögen treten unterschiedlich große Abweichungen von den Eigenschaften der idealen Mischung auf, die qualitativ mit einer „Konkurrenz“ der Kationen um die gemeinsamen Anionen und dem Einfluß der Struktur der reinen Salze erklärt werden können.

In ihrer Gesamtheit lassen sich die Ergebnisse an einem modifizierten Leerstellenmodell für ionische Flüssigkeiten illustrieren.

Based on a classification of binary molten salts the paper deals with some thermodynamic and transport properties of mixtures of unsymmetrical charges $M^{II}Cl_2 - M^I Cl$ ($M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba$; $M^I = Li, Na, K, Rb, Cs$). Experimental determinations of electrical conductivities, densities, vapour pressures, and e.m.f. of cells with transference were carried out, especially the mixtures $CaCl_2 - MCl$ having been extensively investigated.

From the values obtained for molar electric conductivities, molar excess conductivities, inner transport numbers, relative cation mobilities, excess volumes, activities, and excess enthalpies, conclusions have been drawn and discussed on the possible structure of these molten mixtures. According to size, charge, and polarizability, different deviations occur from the properties of an ideal mixture that may be qualitatively explained with a "competition" of the cations for the common anions, and with the effect of the structure of the pure salts.

The results as a whole may be illustrated with a modified model of vacant cells for ionic liquids.

* Plenarvortrag (gekürzt) am II. Tschechoslowakischen Seminar über „Schmelzsysteme“, Bratislava, April 11–12, 1973.

1. Einleitung

Geschmolzene Salze und ihre Mischungen gewinnen eine ständig wachsende praktische und theoretische Bedeutung. Die ständige Erweiterung der Anwendungsgebiete erfordert grundlegende Untersuchungen über die Struktur sowie die thermodynamischen und Transporteigenschaften von Schmelzgemischen, die nach einem von *Kleppa* [1] aufgestellten Ordnungsprinzip in folgende Gruppen eingeteilt werden können:

1. Mischungen mit symmetrischer Ladungsstruktur, die ein gemeinsames Ion enthalten ($\text{NaCl}-\text{KCl}$; $\text{NaCl}-\text{NaBr}$);

2. Mischungen mit unsymmetrischer Ladungsstruktur, die ein gemeinsames Ion enthalten ($\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$);

3. reziproke Salzmischungen.

Ein analoges Ordnungsprinzip wurde von *Markov* [2] entwickelt, wobei neben den thermodynamischen Eigenschaften auch die Transporteigenschaften berücksichtigt wurden:

Typ 1a. Mischungen aus ladungssymmetrischen Salzen, die praktisch vollständig dissoziiert sind.

Typ 1b. Mischungen aus ladungsunsymmetrischen Salzen, die praktisch vollständig dissoziiert sind.

Typ 2a. Mischungen aus ladungssymmetrischen Salzen, die unvollständig dissoziiert sind.

Typ 2b. Mischungen aus ladungsunsymmetrischen Salzen, in denen eine Komponente nicht vollständig dissoziiert.

Typ. 3. Mischungen aus stark assoziierten Salzen.

Die binären Schmelzgemische aus Erdalkalimetallchloriden und Alkalimetallchloriden gehören nach *Kleppa* zur Gruppe 2; nach *Markov* zur Gruppe 1b mit Ausnahme der Systeme MgCl_2 -Alkalimetallchlorid, die der Gruppe 2b zugeordnet werden müssen.

Für die Aufstellung quantitativer Beziehungen zwischen den Abmessungen der Ionen und den thermodynamischen Funktionen, wie etwa bei den Alkalimetallhalogenidgemischen durch *Reiss*, *Katz* und *Kleppa* [3] und *Davis* [4, 5], reicht das bisher vorliegende Faktenmaterial noch nicht aus.

Qualitativ ergeben sich aus den vorliegenden Ergebnissen folgende allgemeine Schlußfolgerungen über das thermodynamische Verhalten von einfachen ladungsunsymmetrischen Systemen mit gemeinsamem Anion:

1. Wenn ein einfaches zweiwertiges Ion, z. B. Ca^{2+} mit dem entsprechenden Alkalimetallsalz gemischt wird, zeigt das System zunehmende negative Abweichungen von der Idealität mit wachsender Größe der Alkalimetallionen.

2. Für ein gegebenes Alkalimetallkation wachsen die negativen Abweichungen mit abnehmender Größe des zweiwertigen Ions.

3. Wenn ein Alkalimetallion durch ein anderes einwertiges Ion vergleichbarer Größe (z. B. Na^+ durch Ag^+ ; Rb^+ durch Tl^+) ersetzt wird, verkleinern sich die negativen Abweichungen bzw. vergrößern sich die positiven Abweichungen.

4. Wird ein zweiwertiges Erdalkalimetallkation durch ein stärker polarisierendes Kation vergleichbarer Größe (Sr^{2+} durch Pb^{2+}) ersetzt, verstärkt sich die negative Abweichung von der Idealität.

Bei unseren Untersuchungen in den Systemen Erdalkalimetallchlorid-Alkalimetallchlorid wenden wir sowohl Methoden zur Bestimmung von Transporteigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, EMK-Messungen an Zellen mit Überführung), als auch Methoden zur Bestimmung thermodynamischer Parameter (Dichtemessungen, Dampfdruckmessungen) an, wobei unser Hauptaugenmerk den Transporteigenschaften gilt.

2. Thermodynamische Eigenschaften

2.1. Freie Exzeßenthalpien

In Abb. 1 sind ausgewählte Zustandsdiagramme der von uns untersuchten Systeme dargestellt. Die unterschiedlichen Typen der Phasendiagramme lassen die Frage entstehen, ob wegen der unterschiedlich starken Wechselwirkung der Erdalkali- und Alkalimetallionen mit den Chloridionen bereits in der Schmelze Spezies der Form $[\text{MeCl}_{n+2}]^n$ in Abhängigkeit vom Radius des Alkalimetallions gebildet werden.

Da in den Schmelzen der reinen Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallchloride infolge der elektrostatischen Kräfte zwischen den Ionen ein symmetrischer Aufbau existiert,

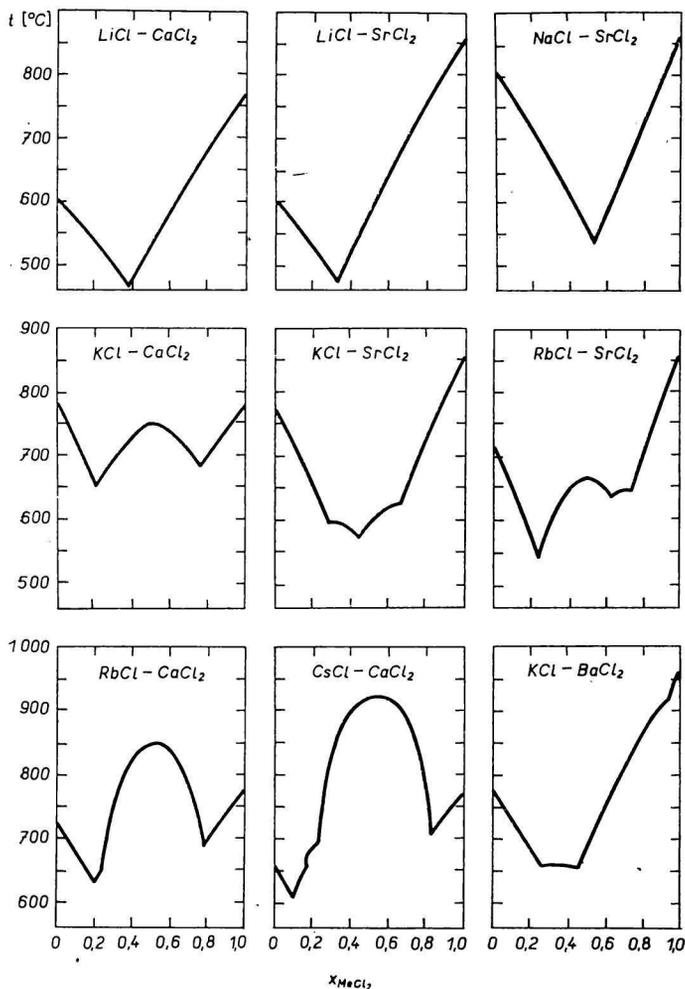


Abb. 1. Phasendiagramme (Auswahl) der untersuchten Systeme.

erfolgt beim Mischen dieser Salze eine Zerstörung der ursprünglichen Symmetrie der elektrostatischen Pole und eine Veränderung der lokalen Wechselwirkung zwischen Anion und Kation. Als Resultat ergibt sich eine vorzugsweise Koordination der Anionen

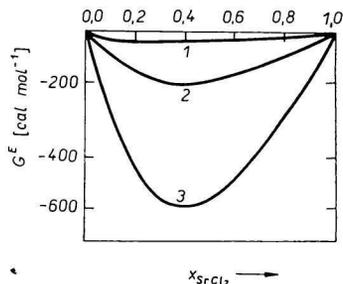
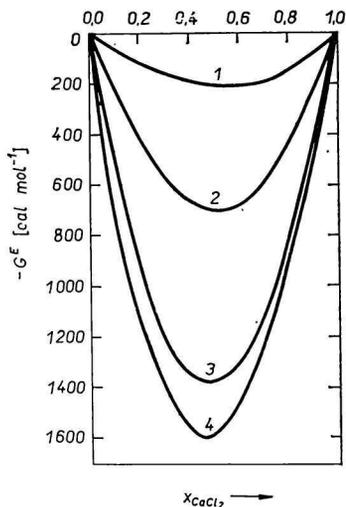


Abb. 2. Freie Exzeßenthalpie der Mischungen $CaCl_2$ —(LiCl, NaCl, KCl) (800°C) und $CaCl_2$ —RbCl (900°C).

$CaCl_2$ —(LiCl, NaCl, RbCl) eigene Messungen [8, 9, 11], $CaCl_2$ —KCl [10].

1. $CaCl_2$ —LiCl; 2. $CaCl_2$ —NaCl;
3. $CaCl_2$ —KCl; 4. $CaCl_2$ —RbCl.

Abb. 3. Freie Exzeßenthalpie der Mischungen $SrCl_2$ —(LiCl, NaCl, KCl).

$SrCl_2$ —LiCl eigene Messungen [12, 13], $SrCl_2$ —NaCl [14—16], $SrCl_2$ —KCl [15, 16].

1. $SrCl_2$ —LiCl; 2. $SrCl_2$ —NaCl;
3. $SrCl_2$ —KCl.

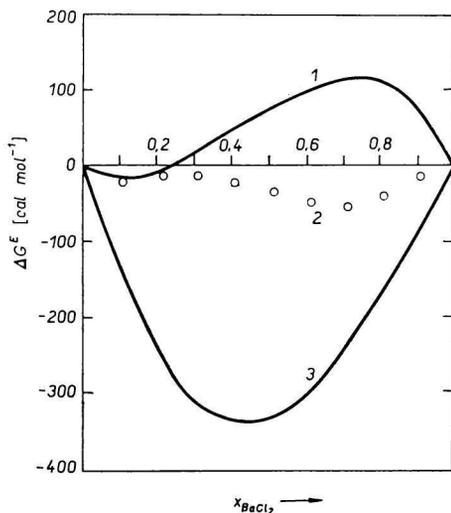


Abb. 4. Freie Exzeßenthalpie der Mischungen $BaCl_2$ —(LiCl, NaCl, KCl).

$BaCl_2$ —LiCl eigene Berechnungen [17], $BaCl_2$ —(NaCl, KCl) [15, 16].

1. $BaCl_2$ —LiCl; 2. $BaCl_2$ —NaCl;
3. $BaCl_2$ —KCl.

an das Kation mit der höchsten Ladungsdichte (in diesem Fall an das Me^{2+} -Ion). Die Verstärkung der lokalen Wechselwirkung Kation—Anion ist von einer Verringerung der Energie des Systems begleitet und ergibt z. B. deutliche Abweichungen der freien Exzeßenthalpie von der idealen Mischung. Für unsere Betrachtungen wurde der von *Temkin* [6] definierte Idealzustand zugrunde gelegt. Kürzlich wurde von *Ketelaar* [7] eine kritische Prüfung der Modelle (Haase, Temkin, Forland, Flory) für die Definition der idealen Mischung vorgenommen.

Die freie Exzeßenthalpie ist in den Mischungen CaCl_2 —(LiCl , NaCl , KCl , RbCl) (Abb. 2); SrCl_2 —(LiCl , NaCl , KCl) (Abb. 3); BaCl_2 —(LiCl , NaCl , KCl) (Abb. 4) mit Ausnahme der Mischungen BaCl_2 —(LiCl , NaCl) im gesamten Konzentrationsbereich negativ. Mit wachsendem Radius der Alkalimetallionen vergrößern sich die negativen Abweichungen von der idealen Mischung, während sich mit zunehmendem Radius der Erdalkalimetallionen eine deutliche Verringerung ergibt. Die umfangreichen Untersuchungen von *Kleppa* [1] und *Østvoll* [18] über Mischungswärmen bestätigen diese Ergebnisse.

2.2. Exzeßvolumina

Die von uns aus der experimentellen Bestimmung der Dichten berechneten Exzeßvolumina der Mischungen CaCl_2 — MeCl [19, 20] (Abb. 5) weisen im gesamten Konzentrationsbereich positive Werte mit Maxima bei $x_{\text{CaCl}_2} = 0,3$ bis $0,5$ auf.

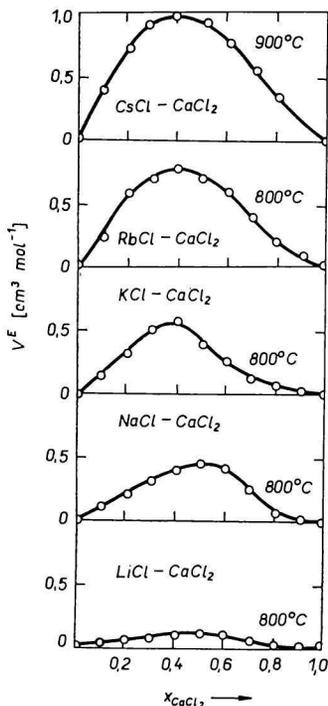


Abb. 5. Exzeßvolumina der Mischungen CaCl_2 — MeCl [19, 20].

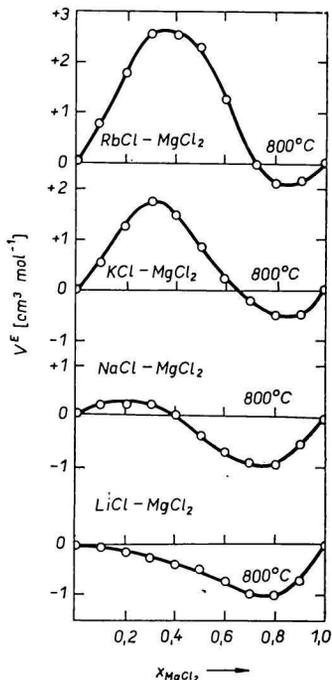


Abb. 6. Exzeßvolumina der Mischungen MgCl_2 — MeCl [22].

In den Systemen $\text{MgCl}_2\text{—MeCl}$ [22] (Abb. 6) werden in den magnesiumchloridreichen Mischungen negative Werte gefunden, die sich mit steigendem Radius der Alkalimetallionen verringern, während die positiven Werte in der gleichen Reihenfolge zunehmen. Die negativen Werte des Exzeßvolumens werden durch das Aufbrechen der Chloridbrücken im geschmolzenen MgCl_2 bei Zugabe von Alkalimetallchlorid hervorgerufen, während sich die positiven Werte aus der Assoziation der Chloridionen an das Magnesiumion ergeben.

Generell können die Exzeßvolumina durch zwei sich entgegengesetzt beeinflussende Terme interpretiert werden

$$V^E = V_I^E + V_{II}^E \quad (1)$$

V_I^E = Änderung der Coulombwechselwirkung (positiver Effekt),

V_{II}^E = Änderung der kovalenten Bindung in den reinen Komponenten (negativer Effekt).

Die positiven Exzeßvolumina der Mischungen $\text{CaCl}_2\text{—MeCl}$ und $\text{SrCl}_2\text{—MeCl}$ (Abb. 7) ergeben sich aus dem geringen Einfluß des Terms V_{II}^E , da CaCl_2 und SrCl_2 in ihren Schmelzen praktisch vollständig dissoziiert vorliegen. Abb. 7 zeigt weiterhin, daß sich das Exzeßvolumen mit steigendem Radius der Me^{2+} -Ionen verringert.

Zwischen den Exzeßvolumina und den Ionenabständen in den reinen Salzen wurde für die untersuchten Systeme (mit Ausnahme des Systems $\text{CaCl}_2\text{—LiCl}$) im Konzentrationsbereich $x_{\text{MeCl}_2} = 0,3$ bis $0,5$ eine lineare Beziehung

$$\frac{\Delta V^E}{x_1 \cdot x_2} = \left(\frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2} \right)^2 \quad (2)$$

gefunden.

Bei der gleichen Konzentration ergibt sich eine lineare Abhängigkeit zwischen ΔV^E und ΔG^E . Im Bereich dieser Zusammensetzung besitzen diese Exzeßgrößen die größten positiven bzw. negativen Abweichungen.

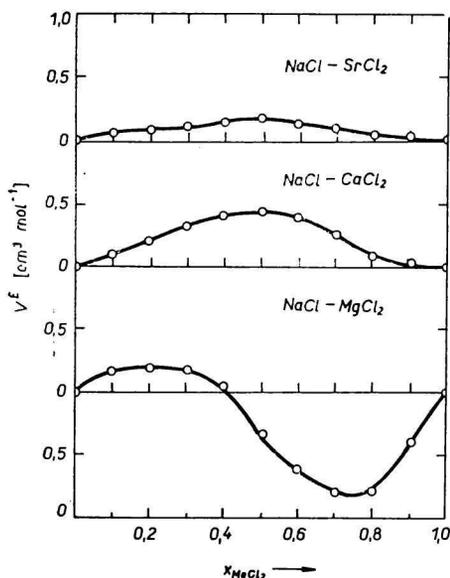


Abb. 7. Exzeßvolumina der Mischungen $\text{NaCl}-(\text{MgCl}_2, \text{CaCl}_2, \text{SrCl}_2)$: $\text{NaCl}-(\text{CaCl}_2, \text{SrCl}_2)$ [19–21], $\text{NaCl}-(\text{MgCl}_2)$ [22].

Kürzlich wurde von *Holm* und Mitarbeitern [23] der Zusammenhang zwischen Mischungsenthalpie und Exzeßvolumen näher untersucht, wobei die Konstanten in den Gleichungen

$$V^E, H^E = x(1-x)(a + bx + cx^2 + dx^3) \quad (3)$$

gegenübergestellt werden. Auch diese Betrachtungsweise kann nur als Beginn einer theoretischen Interpretation der Exzeßvolumina angesehen werden.

In Tabelle 1 sind die Vorzeichen der Exzeßfunktionen ausgewählter Systeme zusammengestellt.

Tabelle 1

Vorzeichen thermodynamischer Funktionen ausgewählter Systeme

System	G^E	H^E	S^E	V^E
$\text{CaCl}_2 - \text{LiCl}$	—			+
$\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$	—	—		+
$\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$	—	—	—	+
$\text{CaCl}_2 - \text{RbCl}$	—	—	—	+
$\text{CaCl}_2 - \text{CsCl}$	—			+
$\text{SrCl}_2 - \text{LiCl}$	—			0
$\text{SrCl}_2 - \text{NaCl}$	—	—	—	+
$\text{SrCl}_2 - \text{KCl}$	—	—	—	+
$\text{MgCl}_2 - \text{LiCl}$	—	—	+	—
$\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$	—	—	—	+ —
$\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$	—	—	—	+ —
$\text{MgCl}_2 - \text{RbCl}$	—	—	—	+ —
$\text{MgCl}_2 - \text{CsCl}$	—	—	—	+ —
$\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$	+	+	+	—

Der enge Zusammenhang zwischen den Wechselwirkungskräften in der Schmelze muß zu charakteristischen Werten der Exzeßfunktionen führen und läßt die Frage entstehen, wie eine Klassifizierung mit Hilfe thermodynamischer Exzeßgrößen möglich ist.

Nach *Scatchard* [24] sollen ΔV^E und ΔS^E einen ähnlichen Verlauf zeigen. Diese Forderung ist für eine Reihe binärer Mischungen und Schmelzen von Nichtelektrolyten, Metallen und Salzschnmelzen, z. B. Bleichlorid—Alkalimetallechlorid, erfüllt. Für die Systeme $\text{NaCl} - (\text{CaCl}_2, \text{SrCl}_2)$; $\text{KCl} - (\text{CaCl}_2, \text{SrCl}_2)$ ergeben sich jedoch entgegengesetzte Vorzeichen von ΔS^E und ΔV^E .

3. Transporteigenschaften

3.1. Elektrische Leitfähigkeiten

Da für Gleichgewichtseigenschaften andere zwischenmolekulare Wechselwirkungen signifikant sind als für Transporteigenschaften, können Strukturen von Salzschnmelzen nur im Zusammenhang von „long-range“- und „short-range“-Kräften diskutiert werden.

In unserer Arbeitsgruppe wurden die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Systeme $\text{CaCl}_2\text{—MeCl}$ [25–27], $\text{SrCl}_2\text{—MeCl}$ [28], $\text{BaCl}_2\text{—MeCl}$ [29] (Me = Li, Na, K, Rb, Cs) nach der Kapillarzellenmethode experimentell bestimmt.

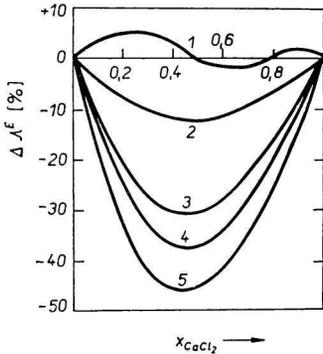


Abb. 8. Exzeßleitfähigkeiten in den Systemen $\text{CaCl}_2\text{—MeCl}$.

1. $\text{CaCl}_2\text{—LiCl}$; 2. $\text{CaCl}_2\text{—NaCl}$;
3. $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$; 4. $\text{CaCl}_2\text{—RbCl}$;
5. $\text{CaCl}_2\text{—CsCl}$.

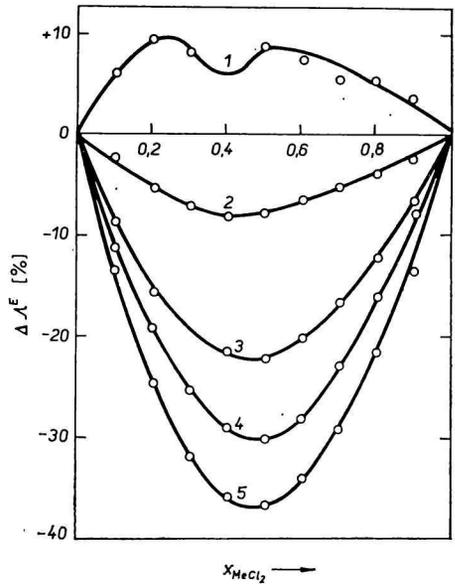
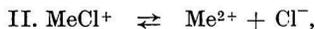


Abb. 9. Exzeßleitfähigkeiten in den Systemen $\text{SrCl}_2\text{—MeCl}$.

1. LiCl—SrCl_2 ; 2. NaCl—SrCl_2 ;
3. KCl—SrCl_2 ; 4. RbCl—SrCl_2 ;
5. CsCl—SrCl_2 .

Die Leitfähigkeit bzw. die Struktur der reinen Alkalimetall- bzw. Erdalkalimetallchloride besitzen einen großen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit der geschmolzenen Mischungen Alkalimetallchlorid—Erdalkalimetallchlorid. Aus den bisher vorliegenden Untersuchungsergebnissen kann geschlossen werden, daß die Alkalimetalhalogenide in der Schmelze praktisch vollständig dissoziiert vorliegen.

Für die Dissoziation der Erdalkalimetallchloride werden zwei Dissoziationsschemata diskutiert:



wobei die Dissoziation der Stufe I nach Angaben von *Markov* und *Delimarskij* [30] vollständig, die der Stufe II dagegen in Abhängigkeit vom Kation zu 25% beim CaCl_2 , 43% beim SrCl_2 und 70% beim BaCl_2 verläuft.

Analog zu den thermodynamischen Exzeßgrößen berechneten wir die Abweichungen der molaren Leitfähigkeiten von einer von *Markov* [31, 32] aufgestellten Idealitätsbeziehung

$$A^E = \frac{A_{\text{exp.}} - A_{\text{Markov}}}{A_{\text{Markov}}} \cdot 100. \quad (4)$$

Die in den Abbildungen (8) $\text{CaCl}_2\text{—MeCl}$, (9) $\text{SrCl}_2\text{—MeCl}$ und (10) $\text{BaCl}_2\text{—MeCl}$ dargestellten Exzeßleitfähigkeiten zeigen mit Ausnahme der Lithiumsysteme negative Abweichungen von der Markov-Gleichung, die mit steigender Differenz der Ionenpotentiale der reinen Salze zunehmen.

Im Konzentrationsbereich x_{MeCl_2} bis 0,5 sind die A^E -Werte dem Quadrat des Parameters δ direkt proportional

$$\delta = \frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2}. \quad (5)$$

d_1, d_2 = Ionenabstände in den reinen Salzen.

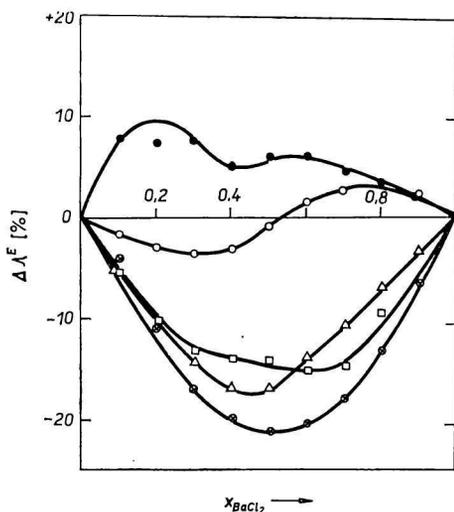


Abb. 10. Exzeßleitfähigkeiten in den Systemen $\text{BaCl}_2\text{—MeCl}$.

Δ $\text{BaCl}_2\text{—KCl}$; \bullet $\text{BaCl}_2\text{—LiCl}$; \circ $\text{BaCl}_2\text{—NaCl}$; \square $\text{BaCl}_2\text{—RbCl}$; \otimes $\text{BaCl}_2\text{—CsCl}$.

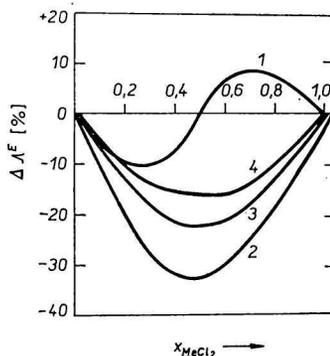


Abb. 11. Exzeßleitfähigkeiten in den Systemen $\text{KCl—(MgCl}_2, \text{CaCl}_2, \text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2)$.

1. KCl—MgCl_2 ; 2. KCl—CaCl_2 ;
3. KCl—SrCl_2 ; 4. KCl—BaCl_2 .

Mit wachsendem Radius der Me^{2+} -Ionen (Abb. 11) verringern sich die Beträge der „Exzeßleitfähigkeiten“, wobei die positiven Werte im System $\text{MgCl}_2\text{—KCl}$ [33] durch die Dissoziation des MgCl_2 hervorgerufen werden.

In den Mischungen LiCl—MeCl_2 (Abb. 12) werden positive Exzeßleitfähigkeiten beobachtet. Die Li-Ionen treten auf Grund ihres relativ hohen Ionenpotentials in Konkurrenz mit den Me^{2+} -Ionen. Dadurch werden die Me^{2+} relativ „freier“ und ergeben durch ihre zweifache Ladung eine Leitfähigkeitserhöhung. In dem von *van Artsdalen* [36, 37] und *Zuca* [38, 39] untersuchten System LiCl—KCl ergeben die durch den assoziierten Einfluß des Lithiumions „freieren“ Kaliumionen eine Leitfähigkeitserniedrigung.

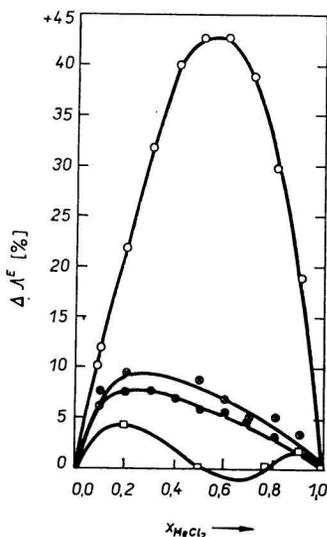


Abb. 12. Exzeßleitfähigkeiten in den Systemen LiCl-(MgCl₂, CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂).

○ LiCl-MgCl₂; ⊙ LiCl-SrCl₂; ● LiCl-BaCl₂; □ LiCl-CaCl₂.

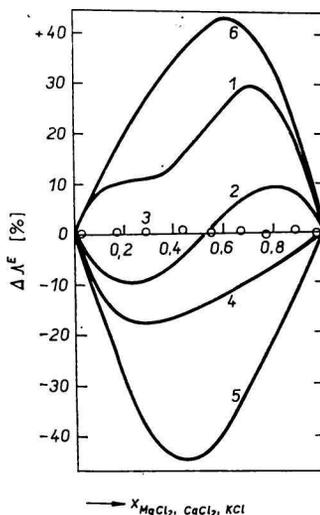


Abb. 13. Exzeßleitfähigkeiten ausgewählter Systeme.

1. MgCl₂-NaCl; 2. MgCl₂-KCl;
3. NaCl-KCl; 4. LiCl-KCl;
5. CaCl₂-CsCl; 6. CaCl₂-MgCl₂.

Für die Diskussion der erhaltenen Resultate erweist sich eine Aufspaltung der A^E -Werte in zwei sich entgegengesetzt beeinflussende Terme A_I^E und A_{II}^E als nützlich. Die negativen Abweichungen von der Markov-Beziehung, hervorgerufen durch die bevorzugte Assoziation der Chloridionen an das Kation mit der höchsten Ladungsdichte, werden mit dem Term A_I^E , die positiven Abweichungen, bewirkt durch die Dissoziation der reinen Salze, mit dem Term A_{II}^E beschrieben. Der Einfluß der beiden Terme auf die Gesamtleitfähigkeit ist für einige ausgewählte Systeme in Abb. 13 und Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2

Einfluß von A_I^E und A_{II}^E auf die Gesamtexzeßleitfähigkeit A^E
(Erläuterung zu Abb. 13)

System	A_I^E	A_{II}^E	A^E
MgCl ₂ -NaCl	$A_I^E \gg A_{II}^E$		positiv
MgCl ₂ -KCl	$A_{II}^E > A_I^E$		positiv ($x_{MgCl_2} > 0,5$) negativ ($x_{MgCl_2} < 0,5$)
NaCl-KCl	$A_{II}^E < A_I^E$		Null
LiCl-KCl	$A_{II}^E = 0$	$A_I^E = 0$ bzw. $A_I^E = A_{II}^E$	negativ
CaCl ₂ -CsCl	$A_I^E \gg A_{II}^E$	$A_I^E > A_{II}^E$	negativ
CaCl ₂ -MgCl ₂	$A_{II}^E \ll A_I^E$		positiv

Zusammenfassend kann für die von uns untersuchten Systeme $\text{MeCl}_2\text{—MeCl}$ festgestellt werden, daß mit Ausnahme der Lithiumsysteme, im gesamten Konzentrationsbereich die Leitfähigkeiterniedrigung durch die Assoziation der Chloridionen an die Erdalkalimetallionen gegenüber der durch die Dissoziation der Erdalkalimetallchloride hervorgerufenen Leitfähigkeitserhöhung überwiegt. In diesem Konzentrationsbereich dominiert der $A_{\text{Ass}}^{\text{P}}$ -Term, der durch die Änderung der Coulombwechselwirkung bestimmt wird. Diese Proportionalitätsbeziehung unterstreicht diesen Einfluß und kann zur Abschätzung der Exzeßleitfähigkeiten analoger Systeme herangezogen werden.

3.2. Überführungszahlen und Ionenbeweglichkeiten

Aus EMK-Messungen an Konzentrationszellen mit Überführung vom Typ



bestimmten wir die Überführungszahlen der Mischungen $\text{CaCl}_2\text{—}(\text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl}, \text{RbCl})$ [8, 9] und $\text{SrCl}_2\text{—}(\text{LiCl}, \text{NaCl}, \text{KCl})$ [12, 13]. Für die EMK einer Konzentrationszelle, deren Elektroden reversibel auf das Anion ansprechen, leitete Wagner [40] allgemeine Gleichungen ab, die die EMK mit den Überführungszahlen und den chemischen Potentialen der ionischen Bestandteile verknüpfen.

Die Berechnung der Überführungszahlen erfolgte nach der Gleichung

$$t_{13} = - \frac{2E' \cdot F(1 - x_{\text{MeCl}})}{2,303 RT(2 - x_{\text{MeCl}})} + \frac{x_{\text{MeCl}}}{2 - x_{\text{MeCl}}} \quad (6)$$

$$\text{mit } E' = \frac{\partial E}{\partial \lg a_{\text{MeCl}}}.$$

Für die Auswertung dieser Gleichungen sind Aktivitätsdaten aus einer unabhängigen Methode erforderlich.

Die relativen Kationenbeweglichkeiten können nach der Gleichung

$$b_{13} = \frac{t_{13} \cdot A_{\text{AQu}}}{E_{13} \cdot F} \quad (7)$$

berechnet werden.

Interessant erscheint in Analogie zu den thermodynamischen Exzeßeigenschaften eine Betrachtung der Abweichungen der Überführungszahlen von der Idealität. Dabei gleicher Beweglichkeit der Alkali- und Erdalkalimetallionen die Überführungszahlen dem jeweiligen Äquivalentbruch entsprechen müssen, ergibt sich aus Gleichung (7) für die innere Überführungszahl des Alkalimetallions die „Idealitätsbedingung“

$$t_{13} = E_{13}.$$

Die Abweichung der Überführungszahlen der Alkalimetallionen von ihrem Idealwert zeigt Abb. 14. Typisch für alle 6 Mischungen ist ein Maximum der Funktion $t_{13} - E_{13} = f(x)$ in der Nähe der Zusammensetzung $x_{\text{MeCl}_2} = 0,3$. Dabei zeigt sich die Anomalie, daß die Überführungszahlen des Natrium- bzw. Kaliumions eine größere positive Abweichung von der Idealität aufweisen, als für das bedeutend kleinere Lithiumion.

In Abb. 15 sind die relativen Kationenbeweglichkeiten für die Systeme $\text{CaCl}_2\text{—}(\text{NaCl}, \text{KCl})$ [41] dargestellt. Mit steigendem Alkalimetallchloridgehalt in der Schmelze erfolgt

durch die einsetzende Koordination der Chloridionen an die Calciumionen eine Verringerung der relativen Beweglichkeiten des Calciumions.

Abb. 16 zeigt die Kationenbeweglichkeiten der Mischungen CaCl_2 —(LiCl , RbCl) [42]. Die deutlichen Unterschiede in den Ionenpotentialen beider Systeme äußern sich sehr stark in den unterschiedlichen Kurven der Kationenbeweglichkeiten. Gegenüber den Systemen mit Natrium- und Kaliumchlorid fällt die Beweglichkeit der Calciumionen im System CaCl_2 — RbCl bedeutend stärker ab.

Bemerkenswert ist der Anstieg der Ca^{2+} -Beweglichkeit im System CaCl_2 — LiCl . Der von den anderen Systemen abweichende Verlauf der Ionenbeweglichkeiten ist wieder mit der beginnenden Assoziationswirkung des Lithiumions gegeben. Diese „Konkurrenz“ erklärt die schon vorher erwähnten Anomalien in den A^E -Kurven und den Exzeßüberführungszahlen.

Ein analoger Verlauf für die Kationenbeweglichkeiten wurde von Egan [10] für das System PbCl_2 — LiCl angegeben. Die Bildung assoziierter Lithiumionen wird durch Überführungsmessungen von Laity [43] und Chemla [44] in Alkalimetallhalogenidmischungen bestätigt.

In Abb. 17 sind die Kationenbeweglichkeiten der Systeme SrCl_2 —(LiCl , NaCl , KCl) dargestellt. Die schwächere Wechselwirkung zwischen den Sr^{2+} - und Cl^- -Ionen führt

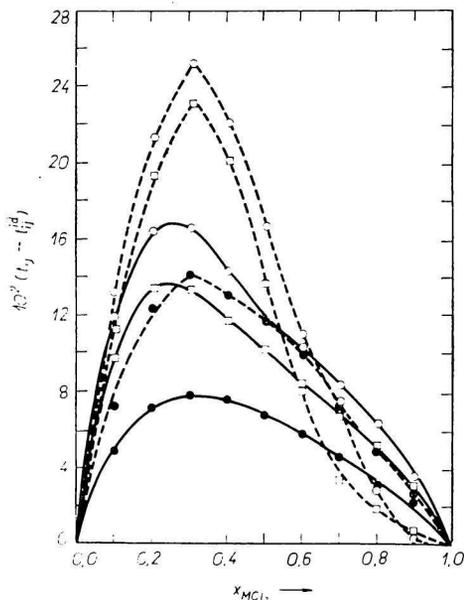


Abb. 14. Exzeßüberführungszahlen in den Systemen CaCl_2 — MeCl und SrCl_2 — MeCl .

—●— Li; —□— Na(CaCl_2); —○— K;
—●— Li; —□— Na(SrCl_2);
—○— K.

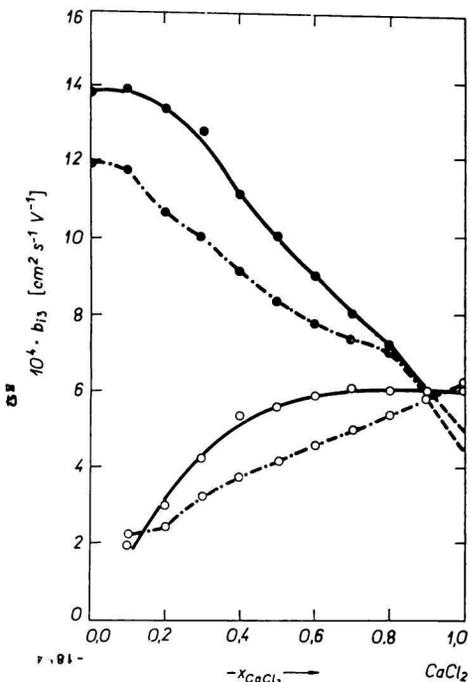


Abb. 15. Kationenbeweglichkeiten in den Systemen CaCl_2 —(NaCl , KCl).

—○— b_{13} ; —□— b_{23} .

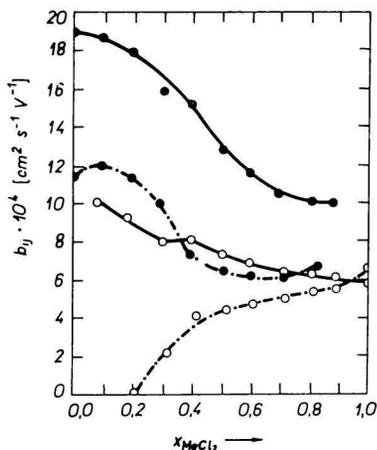


Abb. 16. Kationenbeweglichkeiten in den Systemen CaCl_2 —(LiCl , RbCl).
 — LiCl ; - - - RbCl ; —●— b_{13} ;
 —○— b_{23} .

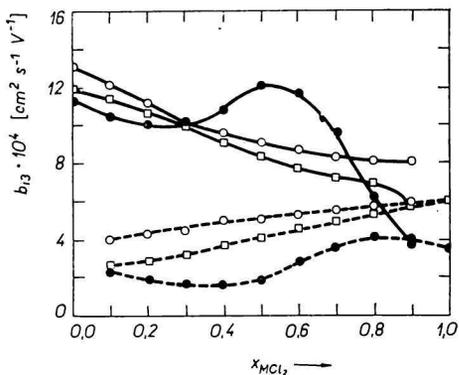


Abb. 17. Kationenbeweglichkeiten in den Systemen KCl —(MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2).
 ● KCl — MgCl_2 (800°C); □ KCl — CaCl_2 (825°C); ○ KCl — SrCl_2 (900°C).

nur im System SrCl_2 — KCl zu einem geringen Abfall der Sr^{2+} -Beweglichkeit. Im System SrCl_2 — NaCl steigt die Strontiumbeweglichkeit geringfügig, im System SrCl_2 — LiCl schon beträchtlich an.

Abb. 18 zeigt den Einfluß der Erdalkalimetallionen auf die Ionenbeweglichkeit. Für das Magnesiumchloridsystem wurden die Beweglichkeiten auf der Basis der von *Behl* und *Egan* [10] mitgeteilten Überföhrungszahlen mit den neuesten Daten der Dichten und Leitfähigkeiten neu berechnet. Charakteristisch ist die zunächst zu beobachtende Erhöhung der Beweglichkeit des Magnesiumions, die oberhalb 20 Mol% KCl wieder abnimmt. Die Zunahme erfolgt durch die vollständige Dissoziation des MgCl_2 unter dem Einfluß von KCl . Bei höheren KCl -Konzentrationen gewinnt die Assoziation der Chloridionen an das Magnesiumion entscheidende Bedeutung und damit verringert sich die relative Kationenbeweglichkeit.

Bei den Systemen SrCl_2 — KCl und CaCl_2 — KCl wird die Abstufung in der Beweglichkeitserniedrigung entsprechend den unterschiedlichen Ionenpotentialen deutlich hervorgehoben.

Die erhaltenen und diskutierten Ergebnisse lassen sich in ihrer Gesamtheit an einem Modell illustrieren, das auf dem Leerstellenmodell für ionische Flüssigkeiten von *Bockris* und Mitarbeitern [45] basiert (Abb. 19).

Fester und flüssiger Aggregatzustand eines aus Ionen aufgebauten Stoffes unterscheiden sich nach den modernen Anschauungen nur durch die für den Festkörper charakteristische Fernordnung. Die Nahordnung bleibt beim Übergang „fest—flüssig“ erhalten, wobei z. B. bei den Erdalkalimetallhalogeniden eine geringfügige Abnahme der Koordinationszahlen in der ersten Sphäre auftritt. Der Übergang vom Ionenkristall zur Flüssigkeit ist aber mit einer beträchtlichen Vergrößerung der Zahl der Leerstellen verbunden, und die Translation der Ionen kann durch eine sprunghafte Wanderung in die Leerstellen erklärt werden. Ionen, die sich auf Positionen B direkt in der Nähe von Leerstellen befinden, sollen daher als „frei“ bezeichnet werden. Die infolge ihrer

höheren Ladungsdichte von den Anionen bevorzugt koordinierten Kationen sind auf den Positionen A praktisch eingeschlossen. Daraus resultiert, daß diese Ionen einen höheren Betrag der Aktivierungsenergie als jene auf den Positionen B besitzen, woraus sich eine Verringerung der Beweglichkeit bei den Übergangs- und Leitungsprozessen ergibt. Das höhere Ionenpotential der Erdalkalimetallionen in den Mischungen CaCl_2 –

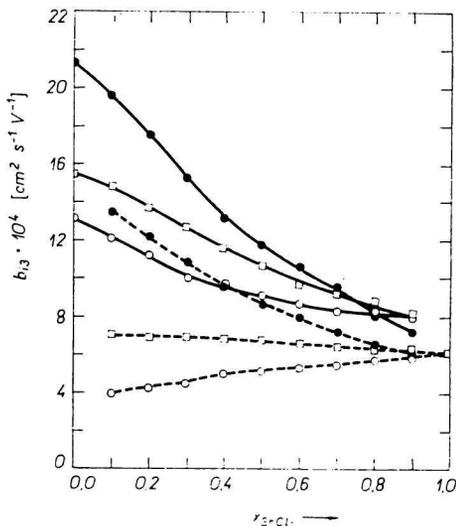


Abb. 18. Kationenbeweglichkeiten in den Mischungen SrCl_2 –(LiCl , NaCl , KCl).

● LiCl – SrCl_2 ; □ NaCl – SrCl_2 ; ○ KCl – SrCl_2 ; – b_{13} ; --- b_{23} .

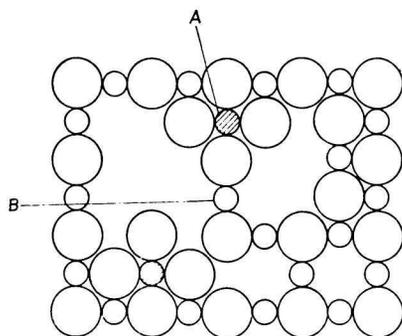


Abb. 19. Leerstellenmodell für ionische Flüssigkeiten.

A. „eingeschlossene“ Position von Ionen;
B. „freie“ Position von Ionen.

–(NaCl , KCl , RbCl) und SrCl_2 –(NaCl , KCl) bewirkt, daß diese Kationen bevorzugt die Positionen A einnehmen. Daraus resultiert eine Erniedrigung der Calcium- bzw. Strontiumionenbeweglichkeit. Durch die „Konkurrenz“ der Li^+ - und Na^+ -Ionen mit den Me^{2+} -Ionen um die Positionen A in den alkalichloridreichen Mischungen der Systeme LiCl –(CaCl_2 , SrCl_2) und SrCl_2 – NaCl ergibt sich die Erhöhung der Me^{2+} -Beweglichkeiten.

Aus unseren Resultaten bezüglich der Leitfähigkeiten, Volumina, Kationenbeweglichkeiten und Exzeßenthalpie kann geschlußfolgert werden, daß komplexe Ionen im Sinne einer kinetischen Einheit in den Systemen CaCl_2 –(LiCl , NaCl), SrCl_2 –(LiCl , NaCl , KCl) nicht auftreten. Für diese Systeme muß das diskutierte Leerstellenmodell durch einsetzende „Clusterbildung“ unterhalb der Schmelzpunkte der reinen Komponenten modifiziert werden. Die über größere Bereiche geordneten Gruppen blockieren einen Teil des freien Volumens, woraus ein geringer Beitrag der Ionen zum Stromtransport resultiert.

Die ausgeprägten Minima in den Isothermen der molaren Leitfähigkeiten bzw. der Verlauf der Ionenbeweglichkeiten in den Mischungen CaCl_2 –(KCl , RbCl) und MgCl_2 –

—KCl lassen sich zwanglos mit bevorzugter Assoziation der Chloridionen an die Me^{2+} -Ionen bzw. mit dem Vorliegen eines Gleichgewichtes



interpretieren.

Die bisherigen Ergebnisse erlauben jedoch noch keine eindeutigen Aussagen über die Existenz dieser Spezies in der Schmelze. In den Mischungen MgCl_2 —(KCl , RbCl) scheint die Existenz von $[\text{MgCl}_4]^{2-}$ Struktureinheiten aus Untersuchungen von Kleppa [34], Maroni [35] u. a. gesichert.

Literatur

1. Kleppa, O. J., *Int. Atomic Energy Agency* (Vienna). *Proc. Ser. I*, 383 (1966).
2. Markov, B. F., Prisyazhnyi, V. D. und Volkov, S. V., *Fizikičeskaja chimija i elektrochimija rasplavlennych solej*. (Physical Chemistry and Electrochemistry of Molten Salts.) S. 70, Kiew 1965.
3. Reiss, H., Katz, J. L. und Kleppa, O. J., *J. Chem. Phys.* **36**, 144 (1962).
4. Davis, H. T., *J. Chem. Phys.* **41**, 2761 (1964).
5. Davis, H. T. und Rice, S. A., *J. Chem. Phys.* **41**, 14 (1964).
6. Temkin, M., *Acta Physicochim. URSS* **20**, 411 (1945).
7. Ketelaar, J. A. und Vos, B., *Monatsh. Chem.* **102**, 1284 (1971).
8. Roewer, G. und Emons, H.-H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 119 (1969).
9. Roewer, G., *Dissertation*. THC, Merseburg 1968.
10. Behl, W. K. und Egan, J. J., *J. Phys. Chem.* **71**, 1764 (1967).
11. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Kögler, D., *Z. Chem.* **12**, 223 (1972).
12. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Wader, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **403**, 97 (1974).
13. Wader, H., *Dissertation*. THC, Merseburg 1972.
14. Naryshkin, J. J. und Glazhov, V. I., *Zh. Prikl. Khim.* **42**, 2125 (1969).
15. Østvold, T., *Liz. Dissertation*. NTH, Trondheim 1966.
16. Robbins, G., Førland, T. und Østvold, T., *Acta Chem. Scand.* **22**, 3002 (1968).
17. Emons, H.-H. und Scheunpflug, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
18. Østvold, T., *Dr. Dissertation*. NTH, Trondheim 1971.
19. Bräutigam, G. und Emons, H.-H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 271 (1972).
20. Bräutigam, G., *Dissertation*. THC, Merseburg 1970.
21. Bräutigam, G. und Emons, H.-H., unveröffentlichte Ergebnisse.
22. Grjotheim, K., Holm, J. L., Lillebuen, B. und Øye, H. A., *Trans. Faraday Soc.* **67**, 640 (1971).
23. Berge, B., Holm, J. L. und Lillebuen, B., *Acta Chem. Scand.* **26**, 257 (1972).
24. Scatchard, G., *Trans. Faraday Soc.* **33**, 160 (1937).
25. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 263 (1972).
26. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Chem.* **10**, 344 (1970).
27. Vogt, H., *Dissertation*. THC, Merseburg 1971.
28. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **397**, 131 (1973).
29. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Rabe, W., *Z. Chem.* **13**, 108 (1973).
30. Markov, B. F. und Delimarskij, Ju. K., *Ukr. Khim. Zh.* **19**, 225 (1953).
31. Markov, B. F. und Shumina, L. A., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **110**, 411 (1956).
32. Markov, B. F., *Zh. Fiz. Khim.* **31**, 1767 (1957).
33. Grjotheim, K., Nicolic, R. und Øye, H. A., *Acta Chem. Scand.* **24**, 489 (1970).
34. Kleppa, O. J. und McCarty, F. G., *J. Phys. Chem.* **70**, 1249 (1966).

35. Maroni, V. A., Hathaway, E. J. und Cairns, E. J., *J. Phys. Chem.* **75**, 155 (1971).
36. Van Artsdalen, E. R. und Yaffe, J. S., *J. Phys. Chem.* **59**, 118 (1955).
37. Van Artsdalen, E. R. und Yaffe, J. S., *J. Phys. Chem.* **60**, 1225 (1956).
38. Zuca, S. und Olteanu, M., *Rev. Roum. Chim.* **13**, 1567 (1968).
39. Zuca, S. und Olteanu, M., *Rev. Roum. Chim.* **15**, 357 (1970).
40. Wagner, C., *Advan. Electrochem. Electrochem. Engng.* **4**, 1 (1967).
41. Roewer, G. und Emons, H.-H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **370**, 128 (1969).
42. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 279 (1972).
43. Moynihan, C. T. und Laity, R. W., *J. Phys. Chem.* **68**, 3312 (1964).
44. Perie, J., Chemla, M. und Gignoux, M., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 1249 (1961).
45. Bockris, O. M. und Richards, N. E., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A241**, 44 (1957).