

ASSOZIATION VON KUPFER(I)-IONEN MIT CHLORIDEN UND BROMIDEN IN DER EUTEKTISCHEN LITHIUM- UND KALIUMSULFATSCHMELZE

I. SLÁMA und J. STAŇKOVÁ

*Institut für anorganische Chemie,
Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag 6*

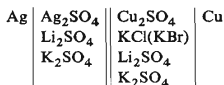
Eingegangen am 22. Juni 1970

Zur Untersuchung von Reaktionen in geschmolzenen Salzen ist die Kenntnis der Assoziation der verschiedenen Ionen wichtig. Bei der quantitativen Auswertung der kinetischen Daten und bei den Vorschlägen zum Reaktionsmechanismus stießen wir auf Unzulänglichkeiten der die Existenzform der Reaktionskomponenten in den Ionenschmelzen betreffenden Angaben¹. Die umfassendste Untersuchung wurde von Blander, Braunstein und Mitarbeitern² durchgeführt, die eine exaktere Methodik zur Überprüfung der Ionenassoziation in geschmolzenen Salzen ausarbeiteten, wobei ihre Untersuchung überwiegend auf Alkalinitratschmelzen gerichtet war. Viele Ionen sind jedoch hinsichtlich der azidobasischen und Oxydations-Reduktionsreaktionen mit dem Lösungsmittel in diesem Medium nicht stabil^{3,4}. Später wurde von Woolner und Hill⁵ die Assoziation von Silberionen mit Chloridionen in einer Alkalisulfatschmelze untersucht. Dieses Medium bietet vom Gesichtspunkt der höheren Stabilität zahlreicher Ionen einen breiteren Möglichkeitsbereich für die Untersuchung der Ionenassoziation. Wir unternahmen daher einen Versuch, die Assoziation von Kupfer(I)-ionen mit Chlorid- und Bromidionen in der eutektischen Lithium- und Kaliumsulfatschmelze einer Prüfung zu unterziehen.

EXPERIMENTELLER TEIL

Apparatur, Chemikalien und Methoden

Die Messung wurde mittels Untersuchung der elektromotorischen Kraft des Elements



durchgeführt. Ein hochwandiges, im oberen Teil mittels Schliffs abgeschlossenes Gefäß mit ebenem Boden bildete die rechte Hälfte des Elements. Durch den Schliffdeckel gingen die Rohre für die Zu- und Ableitung des Inertgases, die einzelnen Elektroden sowie das Rohr des Thermoelements. Die Silberbezugselektrode war aus 0,5 mm-Silberdraht hergestellt und in einem eingeschmolzenen Glasrohr untergebracht, dessen Wand eine, die beiden Elektrodenabteilungen trennende Leitfähigkeitsbrücke bildete. Das Rohr war mit dem Eutektikum unter Beigabe einer kleinen Ag_2SO_4 -Menge gefüllt. Die Kupfer-Indikatorelektrode wurde durch elektrolytische Kupferausscheidung an einem Platinplättchen hergestellt. Die coulometrische Hilfslektrode war aus Platin. Das Rohr für die Inertgasleitung war mit einem Tubus versehen, in dem sich eine magnetische Dosiereinrichtung befand. Sämtliche Glasbestandteile bestanden aus Sial-Glas.

Das Gefäß befand sich in einem Ofen eigener Konstruktion⁶. Die Temperatur wurde mittels eines geeichten Pt-PtRh-Thermoelements gemessen und mit Hilfe eines Kompensationstempera-

turregulators in Grenzen von $\pm 3^\circ\text{C}$ gehalten. Die elektrochemische Kraft des Elements wurde mittels des mit einem empfindlichen Galvanometer ausgestatteten Potentiometers QTK gemessen.

Sämtliche Substanzen waren analysenreine Chemikalien. Das eutektische Gemisch wurde aus vorher getrockneten Komponenten (80 mol % Li_2SO_4 — Smp. 535°C) hergestellt und in einem Platintiegel umgeschmolzen. Die Hydrolysenprodukte aus dem Eutektikum wurden durch Zugabe einer kleinen Menge Kaliumdisulfats entfernt. Der Überschuß an sauren Produkten wurde durch langandauerndes Durchperlen der Schmelze mit Stickstoff beseitigt⁵. Durch eine basische Schmelze wird das Glas ziemlich stark korrodiert, während die durch eine saure oder neutrale Schmelze verursachte Korrosion geringfügig ist. Kaliumchlorid und -bromid wurden in Körnchen umgeschmolzen, denen gewichtsmäßig geeignetere Proben entnommen wurden; dadurch wurde eine

TABELLE I

Die Aktivitätskoeffizienten des Kupfer(I)-sulfats nach Kaliumchloridzugabe in der eutektischen Lithium- und Kaliumsulfatschmelze bei 570°C

$R(\text{Cu}_2\text{SO}_4) = 0,0003$		$R(\text{Cu}_2\text{SO}_4) = 0,0006$	
$R(\text{KCl}) \cdot 10^3$	$-\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$	$R(\text{KCl}) \cdot 10^3$	$-\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$
1,0	0,042	1,2	0,025
2,2	0,089	2,2	0,090
3,4	0,120	3,4	0,121
4,2	0,162	4,3	0,164
5,1	0,196	5,5	0,195
6,2	0,208	6,6	0,240
7,3	0,284	8,5	0,312
8,4	0,325	9,5	0,345
9,3	0,331	10,6	0,367
10,5	0,362	11,6	0,431

$R(\text{Cu}_2\text{SO}_4) = 0,0007$		$R(\text{Cu}_2\text{SO}_4) = 0,0008$	
$R(\text{KCl}) \cdot 10^3$	$-\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$	$R(\text{KCl}) \cdot 10^3$	$-\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$
1,3	0,050	1,2	0,055
2,6	0,091	2,2	0,100
3,9	0,135	3,4	0,156
5,1	0,181	4,3	0,200
6,2	0,226	5,5	0,240
7,2	0,267	6,7	0,290
8,2	0,305	7,6	0,340
9,4	0,343	8,7	0,384
10,4	0,370	9,7	0,416
11,4	0,400	10,8	0,457

störungsfreie Verwendung des für die Arbeit in Inertatmosphäre unumgänglich notwendigen magnetischen Dosierers ermöglicht. Der einer Stahlflasche entnommene Stickstoff wurde mittels Magnesiumperchlorats getrocknet und die in ihm enthaltenen Sauerstoffspuren wurden in Gegenwart eines Chromnickelkatalysators entfernt. Die Kupfer(I)-Ionenkonzentration in der Schmelze wurde durch zeitweilige Probenahme der Schmelze kontrolliert. Nach Wägen und Lösen der Probe in Wasser wurde der Kupfergehalt mittels Kuprals photometrisch bestimmt.

Arbeitsgang

Nach Einstellen und Reinigen des Eutektikums wurden die Elektroden in die Schmelze getaucht und die Dosiereinrichtung wurde mit den vorher gewogenen Körnchen gefüllt. Unter inerter Atmosphäre wurde eine bestimmte Kupfermenge coulometrisch gelöst. Die Inertatmosphäre war unumgänglich nötig, da von uns festgestellt wurde, daß die Kupfer(I)-Ionen in den Alkalisulfatschmelzen durch Sauerstoff leicht oxydiert werden. Nach dem Herausziehen der Hilfselektrode wurde ähnlich wie nach der Zugabe der Alkalihalogeneinwaagen die Potentialeinstellung abgewartet. Das Gleichgewicht stellte sich ziemlich schnell ein und die konstanten Potentiale wurden gewöhnlich bereits nach zwei Stunden erreicht.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die elektromotorische Kraft des chemischen Elements, und zwar in Abwesenheit von Halogeniden in der rechten Hälfte des Elements, ist durch die Nernstsche Gleichung

$$E_{ch} = E_0 + RT \ln [a^0(\text{Cu}^+)/a(\text{Ag}^+)]/F \quad (1)$$

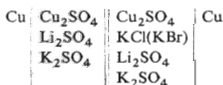
gegeben, in der $a^0(\text{Cu}^+)$ die Aktivität der Kupfer(I)-Ionen in der rechten Hälfte des Elements vor der Halogenidzugabe bezeichnet. Durch die Halogenidzugabe verringert sich die Aktivität der Kupfer(I)-Ionen und die gesamte elektromotorische Kraft des Elements ist durch die Beziehung

$$E = E_0 + RT \ln [a^0(\text{Cu}^+)/a(\text{Ag}^+)]/F + RT \ln [a^0(\text{Cu}^+)/a(\text{Cu}^+)]/F \quad (2)$$

gegeben, in der $a(\text{Cu}^+)$ die Aktivität der Kupfer(I)-Ionen in der rechten Hälfte des Elements nach der Halogenidzugabe bezeichnet. Subtrahiert man die gemessenen Werte der elektromotorischen Kraft ohne Halogenidzugabe von den Werten der elektromotorischen Kraft des Elements nach Halogenidzugabe, ist diese Differenz (ΔE) durch die Beziehung

$$\Delta E = E - E_{ch} = RT \ln [a^0(\text{Cu}^+)/a(\text{Cu}^+)]/F \quad (3)$$

definiert. Der Wert ΔE steht in Übereinstimmung mit dem Wert der elektromotorischen Kraft des Konzentrationselements vom Typ



Wie sich bei der Messung zeigte, ist die Verwendung der Silberbezugselektrode experimentell vorteilhafter und die auf diese Weise gemessenen Werte der elektromotorischen Kraft stimmen

TABELLE II

Die Aktivitätskoeffizienten des Kupfer(I)-sulfats nach Kaliumbromidzugabe in der eutektischen Lithium- und Kaliumsulfatschmelze bei 570°C

$R(\text{Cu}_2\text{SO}_4) = 0,0008$		$R(\text{Cu}_2\text{SO}_4) = 0,001$	
$R(\text{KBr}) \cdot 10^3$	$-\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$	$R(\text{KBr}) \cdot 10^3$	$-\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$
0,9	0,097	0,9	0,084
2,0	0,280	1,7	0,153
3,0	0,313	2,7	0,233
4,0	0,420	3,9	0,337
5,0	0,513	5,4	0,373
6,1	0,588	6,5	0,483
7,3	0,694	7,4	0,522
8,4	0,757	8,6	0,634
9,5	0,812	9,4	0,694
10,5	0,870	10,5	0,772

mit den Werten der elektromotorischen Kraft des Konzentrationselements überein. Zu Kontrollzwecken wurde auch die Überprüfung der Nernst'schen Beziehung der Silber- und Kupferelektrode bei 570°C durchgeführt und es wurden Werte gewonnen, die mit den aus der Arbeit von Liu⁷ stammenden Werten übereinstimmen. Wie hieraus ersichtlich ist, können im gegebenen Konzentrationsbereich die Ionenaktivitäten durch die analytischen Konzentrationen ersetzt werden. Zwecks Vergleich mit anderen Autoren dienen als Konzentrationseinheiten die vereinfachten Molbrüche ${}^2R_i = n_i/n_{\text{sol}}$, wobei n_i die Molzahl der in Betracht gezogenen Substanz und n_{sol} die Molzahl des Lösungsmittels bezeichnen. In verdünnten Lösungen ist dieser Wert dem Wert des rechten Molbruchs ungefähr gleich.

Drückt man die Verringerung der Kupfer(I)-ionenaktivität in der rechten Hälfte des Elements, die lediglich durch Assoziation der Kupfer(I)-ionen mit den Halogenidionen verursacht wird, mit Hilfe des Aktivitätskoeffizienten $\gamma(\text{CuSO}_4)$ aus, dann kann man $\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$ unter Vernachlässigung kleiner Konzentrationsänderungen auf analoge Weise wie Woolner und Hill⁵ ausrechnen.

Die so berechneten Werte sind in Tabelle I und II angeführt. Die $\log \gamma(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$ -Werte wurden gegen die entsprechenden $R(\text{KCl})$ - und $R(\text{KBr})$ -Werte aufgetragen. Wie festgestellt wurde, ist die Abhängigkeit in beiden Fällen praktisch linear und die Messungsgenauigkeit genügt nicht, um die Abhängigkeit von $R(\text{Cu}_2\text{SO}_4)$ finden zu können. Daher wurden lediglich die Werte der ersten Assoziationskonstanten

$$K_1 = [\text{CuX}]/[\text{Cu}^+][\text{X}^-],$$

in der X Chlor oder Brom bezeichnet, graphisch ermittelt.

Die auf diese Weise berechneten Konstanten hatte in der eutektischen Schmelze von Lithium- und Kaliumsulfat bei 570°C die Werte $K_1 =$ für 50 die Chloridionenassoziation und $K_1 = 100$ für die Bromidionenassoziation mit Kupfer(I)-ionen.

Von Woolner und Hill⁵ wurde die Assoziation von Silberionen mit Chloridionen in der glei-

chen Schmelze bei 600—700°C untersucht. Durch Extrapolation ihrer Ergebnisse erhält man bei 570°C den Wert der ersten Assoziationskonstanten $K_1 \cong 30$. Wie hieraus hervorgeht, ist die Assoziation der Chloridionen mit Kupfer(I)-ionen in diesen Schmelzen etwas größer als die Assoziation mit Silberionen.

Untersucht man den Einfluß des Ligandencharakters auf die Ionenassoziation mit Chlorid- und Bromidionen in Alkalichloridschmelzen, dann ist aus den gefundenen Werten die Ähnlichkeit mit den wäßrigen Lösungen offensichtlich, wo gilt, daß die Bromidionen vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus stabilere Komplexe bilden als die Chloridionen. Diese Schlußfolgerungen stehen in Übereinstimmung mit der Untersuchung der Assoziation in Alkalinitratschmelzen². Wie aus den angeführten Angaben ersichtlich ist, sind die grundlegenden komplexbildenden Eigenschaften der Ionen in den geschmolzenen Salzen und wäßrigen Lösungen im Prinzip wahrscheinlich nicht verschieden.

LITERATUR

1. Sláma I. Regner A.: diese Zeitschrift 31, 3669 (1966).
2. Blander M.: *Molten Salt Chemistry*. Wiley, New York 1964.
3. Duke F. R., Iverson M. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 80, 5061 (1958).
4. Sláma I.: diese Zeitschrift 28, 985 (1963).
5. Woolmer E. S., Hill D. G.: *J. Phys. Chem.* 67, 1571 (1963).
6. Sláma I. Staňková J.: diese Zeitschrift, im Druck.
7. Liu C. H.: *J. Phys. Chem.* 66, 164 (1962).

Übersetzt von F. Grundfestová.

INFLUENCE OF IONIZING RADIATION ON THE CATALYTIC ACTIVITY OF IRON CATALYSTS FOR AMMONIA SYNTHESIS

O. ŠTĚPÁN and B. ŠTVERÁK

Institute for Research, Production and Use of Radioisotopes, Prague 7

Received August 28th, 1969

Influence of ionizing radiation on synthesis of ammonia was studied by Coekelbergs, Cruceq, and Frennet¹. These authors found a positive influence on the synthesis of the external β -radiation of $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ in the presence of microporous alumina.

The aim of this paper was to investigate, from the point of view of practical applications, the effects of the following factors on the catalytical activity: activation in the nuclear reactor, incorporation of the β -nuclide ^{90}Y , and irradiation by the γ -nuclide ^{60}Co . Kinetic data were obtained using a flow, non-pressure arrangement; orientation data were obtained by means of a pressure apparatus at the pressure of 300 atp using a gas mixture of stoichiometric composition.