

Kinetische und thermodynamische Untersuchungen im System AgCl—LiCl—NaCl

Richard Vytlačil

Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität Wien,
A-1060 Wien, Österreich

(Eingegangen 15. Februar 1980. Angenommen 26. März 1980)

Kinetics and Thermodynamics of the Ternary System AgCl—LiCl—NaCl

In the ternary system silver chloride—lithium chloride—sodium chloride the kinetics of the galvanic deposition of silver on graphite electrodes was investigated as well as its dissolution without current in the molten salt saturated with chlorine gas.

In addition the emf-values were measured in the temperature range between 923 K and 1,173 K by means of the formation cell



From these data the partial molar free excess *Gibbs* energies were calculated. Using the equation for a multicomponent system as suggested by *Redlich-Kister*¹ G_{AgCl}^E values were obtained by a non-linear fitting process, where the fit was performed for all investigated temperatures and over the entire concentration range in the ternary system. With the parameters obtained the partial and integral excess values G_i^E , G^E , H_i^E , H^E , S_i^E , and S^E were calculated.

(*Keywords: EMK; Lithiumchlorid; Natriumchlorid; Salzschnmelzen; Silberchlorid; Thermodynamik*)

Einleitung

Schnmelzen mit Lithiumchlorid als Komponente wurden bis jetzt nur im geringen Maße untersucht. Salzschnmelzen, in denen Lithiumchlorid als Komponente enthalten ist, sind wegen der relativ niedrigen Schnmelzpunkte besonders für extraktive metallurgische Prozesse als Lösungsmittel interessant. Auch bei der Darstellung seltener Erdmetalle, sowie von Übergangsmetallen durch Schnmelzflußelektrolyse finden Lithiumchlorid-Schnmelzen in zunehmendem Maße Anwendung.

Die Ursache für die geringe Anzahl von Arbeiten über LiCl-enthaltende Schnmelzen könnte darin liegen, daß die Reinigung des

stark hygroskopischen Salzes auf große Schwierigkeiten stößt. Wie noch später gezeigt wird, ist es notwendig auch Spuren von Sauerstoff bzw. Wasser aus dem System zu entfernen um exakt auswertbare Meßdaten zu erhalten.

Zur Erreichung eines umfassenden Einblicks in das Verhalten von AgCl/NaCl/LiCl-Schmelzen wurden neben kinetischen Untersuchungen der Metallabscheidung auch die thermodynamischen Exzeßgrößen mit Hilfe von EMK-Messungen bestimmt.

Experimenteller Teil

Als Untersuchungsmethoden wurden für die kinetischen Parameter potentiostatische bzw. galvanostatische Stromdichte-Potentialkurven sowie die potentiodynamische Dreieckspannungsmethode eingesetzt.

Zur Bestimmung der thermodynamischen Exzeßgrößen wurden die aus EMK-Messungen erhaltenen partiellen molaren freien Exzeßmischungsenthalpien von AgCl über den gemessenen Temperaturbereich für alle Konzentrationen im Dreistoffsystem bestimmt und zweidimensional nichtlinear ausgeglichen.

Meßanordnung

Wie in früheren Arbeiten^{3,5} beschrieben, wurde als Meßzelle ein einseitig geschlossenes Rohr aus hochreinem dichten Aluminiumoxid verwendet, durch dessen Deckel die Gaszu- und Ableitungen, sowie die Elektroden gasdicht durchgeführt wurden. Meß-, Chlor-, und die für die Reinigung der Schmelze notwendigen Hilfselektroden bestanden aus dichtem Spektralgraphit RWO der Fa. Ringsdorff, ein Material, welches auch bei höheren Temperaturen nur geringe Tendenz zum Aufquellen in den chloridischen Salzschnmelzen zeigt. Um äußere elektrische Felder abzuschirmen, wurde die Meßzelle in einem geerdeten Faradayschen Käfig untergebracht³.

Die Temperaturregelung erfolgte über zwei Thermoelemente, von denen eines direkt neben der Meßelektrode in der Schmelze, das andere im Ofen angebracht war. Die beiden Heizstufen des Ofens wurden so geschaltet, daß die Heizstufe geringerer Leistung von der Ofentemperatur, die Heizstufe höherer Leistung von der Temperatur in der Schmelze gesteuert wurde. Dadurch konnte die Temperatur in der Meßzelle auf $\pm 1^\circ\text{C}$ konstant gehalten werden.

Die Reinigung der Schmelze erfolgte über eine Vorelektrolyse bei gleichzeitiger Chlorgasspülung; die Vorbehandlung der eingesetzten Graphitelektroden (RWO bzw. RW II Reinstgraphit der Fa. Ringsdorff) durch Erhitzen auf 973 K im trockenen Chlorgasstrom. Alle Metallsalze waren p. a. Chemikalien der Fa. Merck.

Als Chlorhalbzellen wurde eine stationäre Chlorgaselektrode verwendet, die zur Stabilisierung des Potentials konstant mit $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ anodisch belastet wurde. Diese Elektrode diente als Bezugslektrode bei den kinetischen Untersuchungen und als Chlorhalbzellen bei den EMK-Messungen. Gegenüber der strömenden Chlorgaselektrode besitzt sie den Vorteil des über einen Zeitraum von mehr als 48 h konstanten Potentials. Das Potential, welches sich unter Stromfluß an der Elektrode einstellt, liegt innerhalb der Potentialschwankungen, die beim Austritt von Gasblasen in die Schmelze auftreten.

Bei Verwendung chlorgasgesättigter Schmelzen geht die Silberelektrode in

Lösung, wodurch, insbesondere bei kleinen Metallionenkonzentrationen, die Meßergebnisse verfälscht werden. Es wurden deshalb bei den EMK-Messungen an Stelle von Silberelektroden Reinstgraphitstäbe verwendet, an denen für die Messung jeweils eine kleine, coulometrisch kontrollierte Menge (2—3 mg/cm²) Silber abgeschieden wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Kinetik der Silberabscheidung mit Hilfe stationärer und instationärer Methoden untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Stromdichte-Potentialkurven

Aus den galvanostatischen bzw. potentiostatischen Stromdichte-Potentialkurven, die für dieses System praktisch identisch sind, lassen sich alle für die Aufklärung der Abscheidung notwendigen kinetischen Parameter ableiten.

Aus den Grenzstromdichten der bei verschiedenen Temperaturen und Silberchloridkonzentrationen aufgenommenen Stromdichte-Potentialkurven (Abb. 1) kann nach Abzug der Widerstandspolarisation der Anteil der Diffusion bestimmt werden (i_d ...Stromdichte; i_{gr} ...Grenzstromdichte):

$$\eta_d = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_d}{i_{gr}} \right) \quad (1)$$

Bis zu einer Konzentration von $x_{AgCl} = 0,1$ im LiCl/NaCl-Eutektikum zeigt der Grenzstrom lineare Abhängigkeit von der Konzentration. Die gegenüber anderen Systemen sehr hohen Werte der Grenzströme zeigen die hohe Beweglichkeit des Silberions.

Nach Abzug der nach (1) aus der Grenzstromdichte berechneten Stromdichte-Potentialkurve für reine Diffusion von der Gesamtstromspannungs-Beziehung verbleibt bei Vernachlässigung des Einflusses von Konvektion und Überführung eine Rest-Stromspannungskurve, die im Auftrag $\log(i_{ges} - i_d)$ gegen die Polarisation im Bereich von 20—300 mV strenge Linearität zeigt (Abb. 2).

Diese lineare Abhängigkeit (*Tafelsche* Beziehung) läßt auf eine Hemmung der Durchtrittsreaktion schließen. Da Silber bei dieser Temperatur in fester Form abgeschieden wird, handelt es sich hierbei wahrscheinlich um die im Durchtritt enthaltene Kristallisationshemmung.

Die Klärung, in welcher Form nach der Theorie von *Knackl* und *Stranski*⁴ das Aufwachsen der Kristalle erfolgt, ist aus der Stromdichte-Potentialkurve nicht abzuleiten und für diese Arbeit auch ohne Bedeutung.

Die Auswertung der Tafel-Geraden aus Abb. 2 nach

$$\eta_D = a + b \ln i, \quad (2)$$

wobei für die kathodische Reaktion die Beziehungen

$$a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 \quad \text{und} \quad b = \frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

gelten, ergibt sich ein mittlerer Durchtrittsfaktor von $\alpha = 0,51$ bei 1073 K. Die aus den Parametern a der Tafel-Gleichungen für verschie-

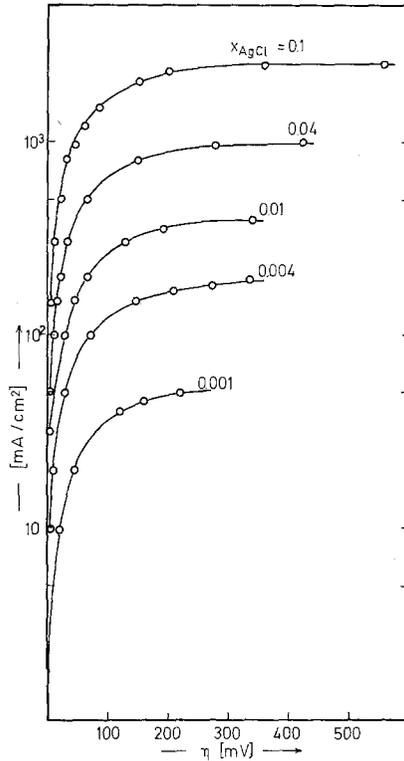


Abb. 1. Stromdichte-Potentialkurven im System Silberchlorid—(LiCl—NaCl)-Eutektikum

dene Konzentrationen ermittelten Austauschstromdichten i_0 stimmen mit den aus der Steigung der Stromdichte-Potentialkurve für verschwindende Polarisation gut überein.

Bei einer Silberchloridkonzentration von $x_{\text{AgCl}} = 0,1$ und einer Temperatur von 1073 K beträgt der i_0 -Wert etwa 80 mA/cm^2 .

Aus der Konzentrationsabhängigkeit der i_0 -Werte² lassen sich die kathodischen und anodischen Reaktionsordnungen $z_{r,k}$ bzw. $z_{0,k}$ bestimmen. Die gefundenen Werte

$$z_{0,k} = 1 \quad \text{und} \quad z_{r,k} = 0$$

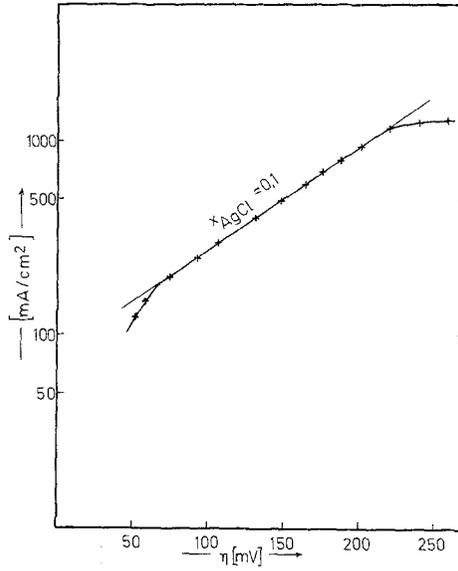


Abb. 2. Polarisation- $\log(i_{ges}-i_d)$ -Kurve im System Silberchlorid—(LiCl—NaCl)-Eutektikum

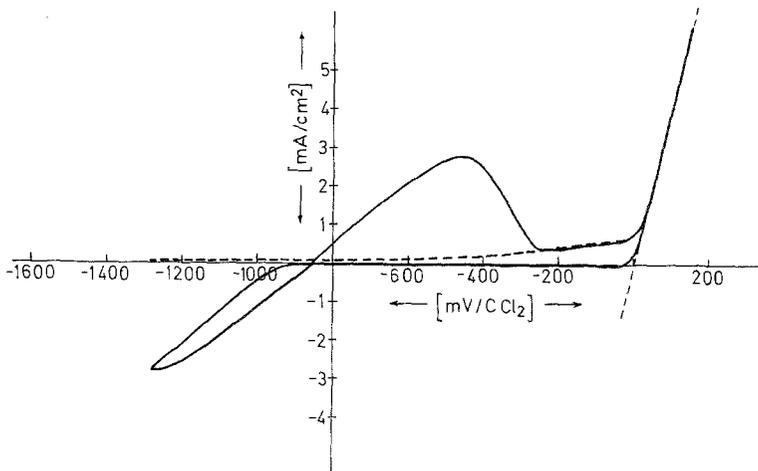
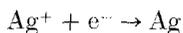


Abb. 3. Dreieckspannungskurve von Silber an Graphit in AgCl—(LiCl—NaCl)-Eutektikum, $x_{AgCl} = 0,1$, bei 35 mV s^{-1}

zeigen, daß die Abscheidung von Silber auf Graphit durch die einfache Reaktionsgleichung



dargestellt werden kann.

Dieser einfache Reaktionsablauf und die hohe Austauschstromdichte gewährleisten, daß bei den EMK-Messungen keine unkontrollierbaren Nebenreaktionen auftreten.

Zur Untersuchung der Auflösung von Silber, welches an Graphit abgeschieden worden war, wurden cyclische Strom-Spannungskurven aufgenommen.

Die Dreiecksspannungskurven beim ersten anodischen Durchlauf (strichlierte Kurve in Abb. 3) ist ausschließlich durch die Abscheidung von Chlor an Graphit geprägt. Nach einem Bereich, in dem die Kurve durch den Ladestrom bestimmt wird, beginnt bei -400 mV die Chlorbelegung an der Elektrode, die mit einem ausgeprägten Knick in die Abscheidung übergeht. Im kathodischen Durchlauf beginnt bei etwa -900 mV die Abscheidung von Silber. Wird der kathodische Bereich nur bis zu einem Potentialwert von -1500 mV durchlaufen, so entspricht die I -Fläche im kathodischen Bereich der Fläche unter dem anodischen Auflösungspeak, entsprechend einer vollständig umkehrbaren Reaktion.

Wie Diagramm 3 zeigt, entspricht die Potentialdifferenz zwischen dem Beginn der anodischen Auflösung von Silber und der Chlorgasentwicklung ziemlich genau der EMK einer Zelle, bestehend aus einer Silber/Silberchloridelektrode und einer strömenden Chlorelektrode im gleichen Elektrolyten.

Wird an der Meßelektrode eine definierte Menge Silber abgeschieden und hält man die Spannung bei etwa -900 mV für eine bestimmte Zeit konstant, so wird in Abhängigkeit von der Zeit die Fläche des anodischen Auflösungspeak kleiner, ohne daß sich, auch bei geringen Silbermengen, das Potential des Beginns der anodischen Auflösung verändert.

EMK-Messungen

Scheidet man an einem Graphitstab coulometrisch kontrolliert einige Milligramm Silber ab, so bleibt während des anschließenden Auflösungs Vorganges von Silber in der chlorgasgesättigten Schmelze das Potential so lange praktisch konstant, als sich Silber an der Elektrodenoberfläche befindet. Wie man aus der Dauer des Bestehens des konstanten Potentials ersehen kann, ist die Auflösungsgeschwindigkeit von Silber in der Silberchlorid enthaltenden chlorgasgesättigten Salzschmelze so gering, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von AgCl in

der Schmelze ausreicht, um Konzentrationsänderungen in der Nähe der Elektrodenoberfläche zu vermeiden. Sinkt jedoch die AgCl-Konzentration des Elektrolyten unter $x_{\text{AgCl}} = 0,01$, so ist das Potential der Silber(Graphit)-Elektrode nicht mehr genügend konstant, da in diesem Fall offenbar an der Elektrode merkbare relative Konzentrationsänderungen auftreten.

Verwendet man an Stelle von Graphit porösen Kohlenstoff, so stellt sich an dieser Elektrode ein wesentlich positiveres Potential ein, bei dem es sich vermutlich um ein Mischpotential zwischen einer Silber- und einer Chlorelektrode handelt.

Aus den in reinem Silberchlorid und in einer Silberchlorid-haltigen Salzsäure gemessenen EMK-Werten lassen sich nach

$$G_{\text{AgCl}}^E = RT \ln f_{\text{AgCl}} = (E_0 - E) nF - RT \ln x_{\text{AgCl}} \quad (3)$$

die partiellen molaren freien Exzeßenthalpien G_{AgCl}^E von Silberchlorid berechnen.

Die erhaltenen Ergebnisse wurden unter Verwendung eines *Redlich-Kister*-Ansatzes für die freie Exzeßenthalpie G^E ausgewertet:

$$G^E = \sum_{i=1}^3 \sum_{i < j}^3 x_i x_j [a_{ij} + b_{ij}(x_i - x_j) + c_{ij}(x_i - x_j)^2] + x_1 x_2 x_3 [\alpha + \beta_1(x_2 - x_3) + \beta_2(x_1 - x_3)] \quad (4)$$

Mit Hilfe von

$$G_1^E = G^E - x_2 \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_2} \right)_{x_3 = \text{const}} - x_3 \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_3} \right)_{x_2 = \text{const}} \quad (5)$$

erhält man unter Verwendung von (4) eine Gleichung für die partielle molare freie Exzeßenthalpie G_i^E . In analoger Weise erhält man entsprechende Gleichungen³ für G_2^E und G_3^E (1 = AgCl, 2 = LiCl, 3 = NaCl).

Die aus den EMK-Werten berechneten partiellen molaren freien Exzeßenthalpien können zunächst für eine Temperatur, unter Verwendung des *Redlich-Kister*-Ansatzes für G_1^E über eine nichtlineare Ausgleichsrechnung angepaßt werden, wodurch die *Redlich-Kister*-Parameter bestimmt sind. Über die Temperaturabhängigkeit der G_i^E -Werte sind auch die partiellen und integralen molaren Exzeßenthalpien und Entropien bestimmt. Nimmt man näherungsweise an, daß die molaren Mischungswärmen und Exzeßentropien im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig sind und verwendet man für die molaren Mischungswärmen und Exzeßentropien zu (4) analoge An-

Tabelle 1. Experimentell ermittelte molare freie Exzeßenthalpien G_{AgCl}^E von AgCl
in $J \text{ mol}^{-1}$; $x_1 = \text{AgCl}$, $x_2 = \text{LiCl}$, $x_3 = \text{NaCl}$

x_1	x_2/x_3	T [K]					
		923	973	1023	1073	1123	1173
0,05	1/0	8067	8089	8111	8133	8155	8177
0,1		7023	7044	7064	7085	7107	7122
0,2		5314	5335	5351	5365	5382	5401
0,25		4615	4631	4649	4660	4675	4689
0,3		3998	4015	4032	4039	4057	4067
0,4		2966	2984	2997	3002	3014	3019
0,5		2435	2144	2153	2160	2171	2179
0,55		1777	1785	1792	1800	1807	1815
0,6		1450	1456	1463	1469	1476	1480
0,7		884	887	890	895	900	905
0,8		432	430	435	440	440	440
0,85		256	270	265	260	265	260
0,05	3/1	6447	6406	6366	6325	6285	6244
0,1		5673	5636	5600	5563	5526	5490
0,2		4367	4338	4310	4280	4250	4222
0,25		3816	3790	3765	3740	3714	3690
0,3		3320	3300	3277	3256	3232	3210
0,4		2471	2455	2440	2424	2408	2393
0,5		1770	1760	1750	1740	1729	1720
0,55		1465	1458	1450	1442	1434	1426
0,6		1189	1182	1177	1171	1165	1158
0,7		712	710	705	705	700	695
0,8		341	340	342	336	340	335
0,85		200	200	198	198	200	196
0,05	1/1	5127	5061	4994	4928	4860	4795
0,1		4572	4512	4452	4393	4333	4273
0,2		3595	3548	3500	3454	3407	3360
0,25		3164	3123	3082	3040	3000	2959
0,3		2768	2733	2698	2663	2627	2590
0,4		2068	2043	2017	1992	1967	1942
0,5		1475	1458	1440	1424	1407	1391
0,55		1215	1202	1188	1175	1162	1149
0,6		979	969	958	947	937	928
0,7		576	570	565	560	560	550
0,8		269	267	265	265	260	260
0,85		156	155	150	153	145	150
0,05	1/3			4236	4195	4155	4110
0,1				3815	3775	3740	3700
0,2			3070	3040	3012	2981	2950
0,25		2739	2715	2687	2661	2636	2610
0,3		2400	2378	2356	2334	2310	2289
0,4		1789	1773	1758	1742	1726	1711
0,5		1264	1254	1243	1232	1220	1215
0,55		1033	1025	1020	1005	1007	995

Tabelle 1 (Fortsetzung)

x_1	x_2/x_3	T [K]					
		923	973	1023	1073	1123	1173
0,6		825	818	812	807	810	800
0,7		474	470	465	465	460	460
0,8		216	210	213	215	210	205
0,85		120	120	125	120	120	120
0,05	0/1				4242	4279	4317
0,1					3806	3840	3870
0,2					3005	3030	3053
0,25				2619	2640	2662	2682
0,3				2280	2298	2317	2335
0,4				1674	1687	1702	1715
0,5				1162	1171	1180	1192
0,55			932	940	948	956	965
0,6			735	743	750	756	765
0,7			413	417	420	425	428
0,8			180	185	180	190	185
0,85			100	105	107	105	102

Tabelle 2a. Redlich-Kister-Parameter in $J \text{ mol}^{-1}$ für die molaren Mischungswärmen H^E

$a_{12}^{(h)} = 7916$	$b_{12}^{(h)} = -22$	$c_{12}^{(h)} = 876$	$\alpha^{(h)} = 32$
$a_{13}^{(h)} = 3863$	$b_{13}^{(h)} = -24$	$c_{13}^{(h)} = -123$	$\beta_1^{(h)} = 419$
$a_{23}^{(h)} = -4415$	$b_{23}^{(h)} = -2$	$c_{23}^{(h)} = 108$	$\beta_2^{(h)} = 122$

Tabelle 2b. Redlich-Kister-Parameter in $J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ für die molaren Exzeßentropien S^E

$a_{12}^{(s)} = -0,5636$	$b_{12}^{(s)} = -0,1372$	$c_{12}^{(s)} = -0,0583$	$\alpha^{(s)} = 0,0644$
$a_{13}^{(s)} = -0,7741$	$b_{13}^{(s)} = -0,0154$	$c_{13}^{(s)} = -0,1152$	$\beta_1^{(s)} = -0,5009$
$a_{23}^{(s)} = -0,8484$	$b_{23}^{(s)} = 0,3411$	$c_{23}^{(s)} = 0,2434$	$\beta_2^{(s)} = 0,1131$

sätze, dann besteht zwischen den Redlich-Kister-Parametern für G^E , H^E und S^E folgender Zusammenhang

$$a_{ij} = a_{ij}^{(h)} - T a_{ij}^{(s)} \quad (6)$$

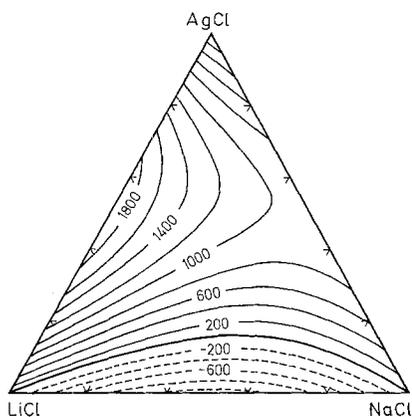


Abb. 4

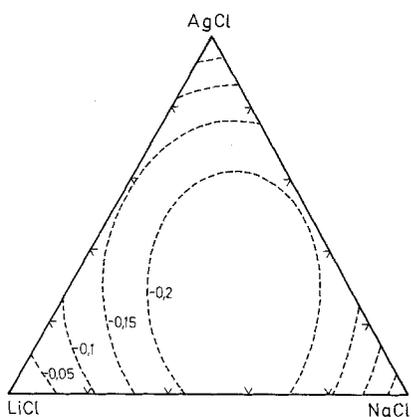


Abb. 5

Abb. 4. Molare Mischungswärmen H^E bei 1073 K im Dreistoffsystem AgCl—LiCl—NaCl. Linienabstand 200 J mol^{-1}

Abb. 5. Molare Exzeßentropien S^E bei 1073 K im Dreistoffsystem AgCl—LiCl—NaCl. Linienabstand $0,05 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

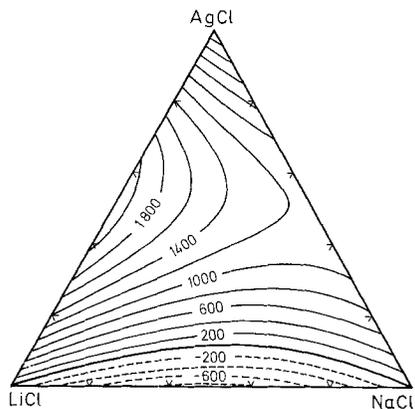


Abb. 6. Molare freie Exzeßenthalpien G^E bei 1073 K im Dreistoffsystem AgCl—LiCl—NaCl. Linienabstand 200 J mol^{-1}

wobei sich die Koeffizienten $a_{ij}^{(h)}$... auf die integralen und partiellen molaren Mischungswärmen und die Koeffizienten $a_{ij}^{(s)}$... auf die integralen und partiellen molaren Exzeßentropien beziehen.

Mit Hilfe des Ausgleichsverfahrens ergeben sich aus den experimentell ermittelten Werten für G_{AgCl}^E (Tab. 1), die in Tab. 2a und 2b

angeführten temperaturunabhängigen *Redlich-Kister*-Parameter. Auf Grund dieser Parameter können unter Verwendung der entsprechenden *Redlich-Kister*-Gleichungen sämtliche thermodynamischen Exzeßgrößen im untersuchten Temperaturbereich berechnet werden.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, sind jene Koeffizienten (b_{ij} und c_{ij}), die bestimmend für die Asymmetrie bzw. den Verlauf bei hohen und

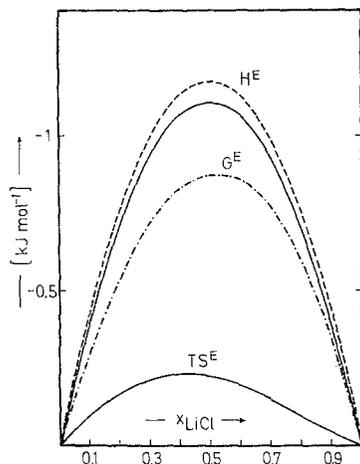


Abb. 7. Molare Mischungswärmen und molare freie Exzeßenthalpien, sowie die Funktion TS^E im System LiCl—NaCl, — diese Arbeit, H^E und TS^E 1073 K, - - - diese Arbeit, G^E 1073 K, — · — · *Hersh* und *Kleppa*, H^E 1033 K

niederen Silberchloridkonzentrationen sind, im Verhältnis zu den Koeffizienten a_{ij} sehr klein. Gleiches gilt auch für die Koeffizienten $\alpha^{(h)}$, $\beta_1^{(h)}$, $\beta_2^{(h)}$, $\alpha^{(s)}$, $\beta_1^{(s)}$ und $\beta_2^{(s)}$, welche die zusätzlichen Wechselwirkungen im Dreistoffsystem beschreiben.

Für eine mittlere Temperatur von 1073 K wurden die Funktionswerte von H^E und S^E berechnet und die integralen Größen in Form von Konturlinien in Abb. 4 für die molaren Mischungswärmen und in Abb. 5 für die molaren Exzeßentropien wiedergegeben.

Aus den temperaturunabhängigen Parametern können mit Hilfe von Gl. (6) die entsprechenden Koeffizienten für die partiellen und integralen molaren freien Exzeßenthalpien berechnet werden. Für 1073 K wurden die Koeffizienten bestimmt und die daraus berechneten G^E -Werte in Form von Konturlinien mit einem Abstand von 200 J mol^{-1} dargestellt (Abb. 6).

*Die Zweistoffsysteme AgCl—LiCl, AgCl—NaCl und
LiCl—NaCl*

Über die beiden auf Grund von EMK-Messungen direkt erfaßbaren Randsysteme AgCl—LiCl und AgCl—NaCl wurde schon in früheren Arbeiten^{5,3} berichtet.

Für das Zweistoffsystem LiCl—NaCl sind, mit Ausnahme der von *Hersh* und *Kleppa*⁶ aus Lösungswärmen von festem NaCl in flüssigem LiCl berechneten Mischungswärmen bei 1013 K, keine weiteren Meßwerte thermodynamischer Mischungsfunktionen bekannt. Da die *Redlich-Kister*-Ansätze auch die Parameter für das experimentell nicht direkt untersuchte Zweistoffsystem LiCl—NaCl enthalten, können auf diese Weise auch die thermodynamischen Exzeßgrößen für dieses System bestimmt werden.

Die mit Hilfe der für eine optimale Anpassung benötigten drei Koeffizienten $a^{(h)}$, $b^{(h)}$, $c^{(h)}$ bzw. $a^{(s)}$, $b^{(s)}$ und $c^{(s)}$ berechneten Werte für die Mischungswärme H^E , für TS^E , sowie für die freie Exzeßenthalpie bei 1073 K sind in Abb. 7 angegeben.

Die von *Hersh* und *Kleppa*⁶ berechneten H^E -Daten können durch die Beziehung (7) beschrieben werden:

$$H^E = x_2 x_3 4690 \text{ J mol}^{-1} \quad (7)$$

Die aus (7) berechneten H^E -Werte (strichlierte Kurve in Abb. 7) sind den eigenen Werten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung mit den aus EMK-Messungen erhaltenen Werten ist sehr gut, obwohl die Ergebnisse von *Hersh* und *Kleppa* aus Messungen von Lösungswärmen (unter Berücksichtigung der Schmelzwärme) erhalten wurden. Die maximale Abweichung beträgt bei einem Molenbruch von $x_{\text{LiCl}} = 0,6$ etwa 70 J mol^{-1} .

Dank

Herrn Prof. Dr. *A. Neckel* möchte ich für die wertvollen Diskussionen und Anregungen herzlichst danken.

Der Autor dankt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit (Projekt Nr. 2246 Salzschmelzen).

Literatur

- 1 *O. Redlich* und *T. Kister*, *Industrial and Engineering Chemistry* **40**, 345 (1948).
- 2 *K. J. Vetter*, *Elektrochemische Kinetik*. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer, 1961.
- 3 *R. Vytlačil* und *A. Neckel*, *Z. Phys. Chem. N. F.*, im Druck (1980).
- 4 *O. Knackl* und *I. N. Stransky*, *Erg. exakt. Nat. wiss.* **26**, 383 (1952).
- 5 *R. Vytlačil*, *Mh. Chem.* **111**, 365 (1980).
- 6 *L. S. Hersh* und *O. J. Kleppa*, *J. Chem. Phys.* **42**, 1309 (1965).