

**Auswertung von EMK-Messungen zur Bestimmung  
thermodynamischer Exzeßgrößen im System  
Silberchlorid—Lithiumchlorid**

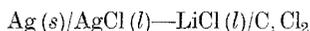
**Richard Vytlačil**

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

*(Eingegangen 10. August 1979. Angenommen 10. September 1979)*

*Evaluation of EMF-Measurements for the Determination of the Thermodynamic  
Excessfunctions of the System AgCl—LiCl*

The partial molar excess *Gibbs* energies  $\Delta \overline{G}_{\text{AgCl}}^{\text{E}}$  of AgCl in the binary system AgCl—LiCl have been measured over the entire composition range at temperatures between 923.15 K and 1175.15 K in steps of 50 K, using the reversible formation cell



The measured  $\Delta \overline{G}_{\text{AgCl}}^{\text{E}}$  values were fitted by the use of the *Redlich-Kister*-Ansatz for thermodynamic excess functions. The evaluated *Redlich-Kister* parameters have been used to calculate the molar excess *Gibbs* energies  $\Delta G^{\text{E}}$  and the partial molar excess *Gibbs* energies  $\Delta \overline{G}_{\text{LiCl}}^{\text{E}}$  of LiCl. From the temperature dependence of the *Redlich-Kister* parameters for  $\Delta G^{\text{E}}$  the partial and integral molar heats of mixing and excess entropies were calculated. For 1073 K and the mole fraction  $x = 0.5$  the following values were obtained:

$$\Delta G^{\text{E}} = 2130 [\text{J mol}^{-1}], \Delta H^{\text{E}} = 1994 [\text{J mol}^{-1}], \Delta S^{\text{E}} = 0.127 [\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

*(Keywords: EMF measurements; Lithium chloride; Salt mixtures; Silver chloride; Thermodynamic properties)*

**Einleitung**

Bedingt durch die steigende Bedeutung welche Salzschnmelzen in der chemischen Industrie erlangt haben, ist es notwendig geworden, ihre physikalischen, chemischen und thermodynamischen Daten vollständig zu erfassen. Besonders die Änderung der physikalisch-chemischen

Eigenschaften, wie sie durch Zwei-, Drei- oder Mehrstoffsysteme erreicht werden können, ist von großem Interesse.

In der vorliegenden Arbeit werden die thermodynamischen Mischungseigenschaften des Systems Silberchlorid—Lithiumchlorid im gesamten Konzentrationsbereich bei Temperaturen zwischen 923,15 K und 1173,15 K mit Hilfe einer Bildungszelle des Typs  $\text{Ag}(s)/\text{AgCl}(l) - \text{LiCl}(l)/\text{C}(\text{Cl}_2)$  ermittelt.

Aus den gemessenen reversiblen Zellspannungen  $E$  lassen sich über die *Nernstsche* Beziehung die Aktivitätskoeffizienten bzw. die partiellen molaren freien Exzeßenthalpien von Silberchlorid (Komponente 1) bestimmen:

$$RT \ln f_1 = (E_0 - E)nF - RT \ln x_1 \quad (1)$$

$E_0$  = Reversible Standardzellspannung

$x_1$  = Molenbruch  $\text{AgCl}$

$f_1$  = Aktivitätskoeffizient von  $\text{AgCl}$ .

Bei Kenntnis der partiellen molaren Exzeßgröße  $\Delta A_1^E$  von Silberchlorid läßt sich über die *Gibbs-Duhemsche* Gleichung

$$\Delta A_2^E(x_2) = - \int_{x_2=1}^{x_2} \left( \frac{x_1}{x_2} \right) d(\Delta A_1^E) \quad (2)$$

die entsprechende partielle molare Größe  $\Delta A_2^E$  für Lithiumchlorid errechnen.

Die numerische Integration entsprechend Gl. 2 nach erfolgtem graphischen Ausgleich erfordert jedoch einen hohen Rechenaufwand. Um diesen Nachteil zu vermeiden, ist es zweckmäßig ein analytisches Ausgleichsverfahren zu verwenden, für das der Ansatz von *Redlich-Kister*<sup>1</sup> für thermodynamische Exzeßfunktionen herangezogen werden kann.

Für die molare freie Exzeßmischungsenthalpie  $\Delta G^E$  lautet der Ansatz für ein Zweistoffsystem:

$$\Delta G^E = x_1 x_2 [a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \dots] \quad (3)$$

Für die partiellen molaren freien Exzeßenthalpien  $\Delta \bar{G}_i^E$  ergeben sich mit Hilfe der Gleichungen

$$\Delta \bar{G}_1^E = \Delta G^E - x_2 \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_2} \quad \text{und} \quad \Delta \bar{G}_2^E = \Delta G^E - x_1 \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_1} \quad (4)$$

folgende Ausdrücke.

$$\Delta \bar{G}_1^E = x_2^2 [a + b(3x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) + \dots] \quad (5)$$

$$\Delta \bar{G}_2^E = x_1^2 [a + b(x_1 - 3x_2) + c(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2) + \dots] \quad (6)$$

Analoge Beziehungen gelten für die partiellen molaren Mischungswärmen  $\Delta \overline{H}_i^E$  und die partiellen molaren Exzeßentropien  $\Delta \overline{S}_i^E$ . Die *Redlich-Kister*-Parameter für diese Größen werden mit

$$a^{(h)}, b^{(h)}, c^{(h)} \text{ bzw. } a^{(s)}, b^{(s)}, c^{(s)}$$

bezeichnet. Nimmt man näherungsweise an, daß die molaren Mischungswärmen  $\Delta H^E$  und die molaren Exzeßentropien  $\Delta S^E$  im untersuchten Temperaturbereich temperaturunabhängig sind, so besteht zwischen den entsprechenden *Redlich-Kister*-Parametern folgende Beziehung:

$$\begin{aligned} a &= a^{(h)} - T a^{(s)} \\ b &= b^{(h)} - T b^{(s)} \\ c &= c^{(h)} - T c^{(s)} \end{aligned} \quad (7)$$

wobei die Parameter für die Mischungswärme und die Exzeßentropie als temperaturunabhängig angesehen werden. Aus der Temperaturabhängigkeit (7) der *Redlich-Kister*-Parameter für  $\Delta G^E$  lassen sich die Mischungswärmen  $\Delta H^E$  und die Exzeßentropien  $\Delta S^E$  ermitteln.

### Meßanordnung

Die Meßzelle bestand aus der Meßelektrode, der Chlorelektrode, einer Gegen- und einer Hilfelektrode, sowie einer Gaszu- und Ableitung und einem Temperaturfühler. An Stelle der sonst verwendeten einseitig geschlossenen Quarzröhren wurden Röhren aus hochreinem dichten Aluminiumoxid verwendet, da Quarz in Verbindung mit der Chloridschmelze bei höheren Temperaturen sehr schnell rekristallisiert und zerfällt.

#### *Chlorelektrode*

Als Chlorhalbzelle (Abb. 1) wurde eine quasi-stationäre Chlorgaselektrode mit konstantem Chlordruck verwendet. Die Elektrode bestand aus einem dichten Graphitrohr, welches am unteren Ende durch einen porösen Graphitstopfen verschlossen war. Zur Stabilisierung des Potentials wurde über einem Galvanostaten durch die Chlorelektrode gegenüber einer koaxial angeordneten Graphitkathode ein anodischer Strom von  $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  geometrischer Oberfläche geschickt. Auf diese Weise können die Potentialschwankungen beim Durchgang von Gasblasen fast vollständig vermieden werden. Der Chlordruck war bei allen Messungen gleich und konstant.

#### *Meß- und Gegenelektrode*

Als Meßelektrode wurde bei den vorliegenden Untersuchungen an Stelle einer Silberelektrode ein Stab aus Reinstgraphit verwendet. Mit Hilfe einer ebenfalls aus Reinstgraphit bestehenden Gegenelektrode wurde an der Meßelektrode eine coulometrisch kontrollierte Menge Silber abgeschieden. Nach Abschalten des Elektrolysestromes wurde die zwischen Meß- und Chlorelektrode auftretende Potentialdifferenz in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Das zunächst konstante Potential der Meßelektrode bricht nach Auflösen des

abgeschiedenen Silbers (nach etwa drei bis fünf Minuten) zusammen. Die Verwendung einer Meßelektrode aus Reinstgraphit erwies sich als zweckmäßig, da Silber in chlogasgesättigten chloridischen Salzschnmelzen angegriffen wird und bei den angewendeten Temperaturen zur Umkristallisation neigt<sup>2</sup>. Die Verwendung von Graphit sowohl für die Chlor- als auch für die Silberelektrode besitzt außerdem den Vorteil, daß bei symmetrischer Anordnung der Ableitungen keine meßbaren Thermospannungen auftreten.

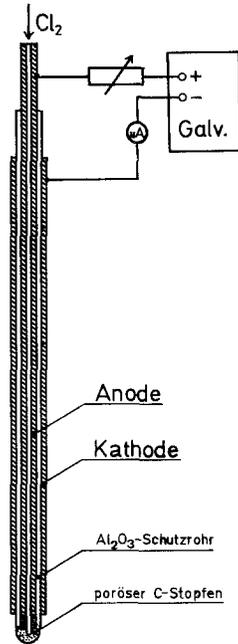


Abb. 1. Galvanostatisch belastbare Chlogaselektrode

Mit Hilfe der Gegenelektrode und einer als Kathode geschalteten Hilfs-elektrode wurde vor Zugabe von Silberchlorid das geschmolzene Lithiumchlorid unter Chlogaspülung vorelektrolysiert. Die Zugabe von Silberchlorid erfolgte jeweils über eine chlogasgespülte Schleuse. Anschließend wurde die Schmelze mehrere Stunden mit trockenem Chlorwasserstoff und Chlogas behandelt. Im Bereich hoher Silberchloridkonzentrationen wurde auf die Vorelektrolyse verzichtet; die Reinigung der Schmelze erfolgte in diesen Fällen ausschließlich mit Chlor und Chlorwasserstoffgas. Die Reinigung wurde so lange fortgesetzt, bis am Cyclovoltogramm der Sauerstoffreduktionspeak vollkommen verschwunden war. Um zu vermeiden, daß mit dem verwendeten Chlogas Verunreinigungen in die Schmelze gelangen, wurde es durch zwei Intensivwaschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure, über Kalziumchlorid und anschließend über Phosphorpentoxid (auf Glaswolle) geleitet.

Die eingesetzten Chemikalien waren p. a. Salze der Firma Merck, Darmstadt.

Außerdem wurde die Zelle, um den Einfluß äußerer Felder (Heizwicklung etc.) auszuschalten, in einem geerdeten *Faradayschen* Käfig untergebracht.

#### *Temperaturmessung und -regelung*

Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe eines Nickel—Nickelchrom-Thermoelements, dessen eine Lötstelle sich in der Schmelze unmittelbar neben der Meßelektrode befand. Dieses Thermoelement diente neben einem zweiten, dessen eine Lötstelle im Ofen angebracht war, auch zur Temperaturregelung. Es wurde ein zweistufiger Temperaturregler verwendet, und zwar derart, daß die Heizstufe geringerer Leistung von der etwas höher eingestellten Ofentemperatur, die Heizstufe höherer Leistung von der Temperatur der Meßzelle gesteuert wurden. Damit ergab sich die Möglichkeit einer annähernd stufenlosen Wärmezufuhr und die Temperatur der Meßzelle konnte auf  $\pm 1^\circ$  konstant gehalten werden.

Zur Vermeidung eines Temperaturgefälles in Richtung der Ofenachse, wurde ein CALOCOAX-Ofen verwendet. Der allseitig geschlossene Heizkörper enthält eine kleine Menge einer Flüssigkeit (Natrium) in einer porösen Füllmasse. Wird das System erhitzt, so verdampft die Flüssigkeit und kondensiert an der inneren Ofenwand unter Freisetzung der Verdampfungswärme. Die Flüssigkeit wird durch die Kapillarwirkung wiederum zur Heizzone transportiert und der Vorgang wiederholt sich. Verdampfung und Kondensation verlaufen praktisch bei gleicher Temperatur, die nur vom Dampfdruck abhängt. Auf diese Weise erzielt man eine breite, weitgehend isotherme Heizzone.

### Ergebnisse und Diskussion

Die aus den gemessenen Zellspannungen ermittelten partiellen Größen wurden über den in (3) beschriebenen Ansatz nichtlinear über den gesamten Konzentrationsbereich und gleichzeitig linear über alle Temperaturen ausgeglichen.

Aus den so erhaltenen temperaturunabhängigen Koeffizienten

$$\begin{array}{ll} a^{(h)} = 7977,2257 & a^{(s)} = -0,5073 \\ b^{(h)} = 18,8143 & b^{(s)} = -0,0915 \\ c^{(h)} = 912,7164 & c^{(s)} = -0,0235 \end{array}$$

können die integralen und mit Gl. (4) und (5) die partiellen molaren Größen  $\Delta H_i^E$  und  $\Delta S_i^E$  berechnet werden.

Abb. 2 zeigt die partiellen molaren Mischungswärmen für eine mittlere Temperatur von 1073,15 K. Zum Vergleich sind die von *Panish et al.*<sup>3</sup> auf Grund von EMK-Messungen und die von *Hersh* und *Kleppa*<sup>4</sup> kalorimetrisch ermittelten Werte ebenfalls eingezeichnet.

Die  $\Delta H_i^E$ -Werte von *Hersh* und *Kleppa* beziehen sich auf 933 K und

Tabelle 1. *Experimentell ermittelte partielle molare freie Exzeßmischungsenthalpien*  $\Delta \bar{G}_{\text{AgCl}}^{\text{E}}$  [J mol<sup>-1</sup>]

$x_1$	$T$ [K]					
	923,15	973,15	1023,15	1073,15	1123,15	1173,15
0,05	8018,27	8148,33	8270,91	8117,43	8141,36	8190,48
	8047,22	8051,84	8174,43	8204,26	8237,83	8171,19
	8114,75	8080,79	8077,94	8107,78	8044,87	8171,19
0,1	6847,10	7074,04	7102,27	7036,88	7070,85	7101,95
	7233,03	6977,55	7044,37	7133,36	7167,33	7101,95
	7136,55	7170,52	7005,78	7229,85	7119,09	7150,19
0,2	5290,00	5227,88	5354,71	5290,59	5324,96	5453,81
	5193,50	5420,84	5451,20	5194,11	5373,20	5357,32
	5386,47		5451,20	5387,07	5421,44	5357,32
0,25	4638,66	4579,97		4631,45	4688,18	4695,30
	4542,18	4647,46		4650,39	4639,94	4743,55
		4676,46		4650,39		4647,07
0,3	4011,19	3972,96	3931,72	3988,48	4046,72	4055,23
	3916,21	3972,96	4028,21	4084,96	3950,24	4103,47
	4205,67	4165,93	3979,96	4084,96	4143,21	4006,99
0,4			2931,77	2965,40	3000,16	3033,78
			3028,26	2868,91	2903,68	3130,27
			3028,26	3061,88	3058,05	2918,01
0,5	2214,06	1961,94	2040,65	2132,22	2122,18	2178,81
	2117,58	2058,42	2191,37	2132,22	2170,42	2207,75
		2058,42	2094,89		2170,42	2111,26
0,55	1771,88	1962,55		1860,73	1801,29	1760,40
	1675,39	2058,42			1762,69	1856,88
	1675,39	1769,58			1859,18	
0,6	1489,88	1354,93	1412,30	1470,31		1490,49
	1586,37	1451,41	1508,79	1373,83		1586,97
		1354,93	1412,30	1566,79		1394,00
0,7	885,47	879,39	872,86	866,79	861,15	951,56
	981,95	975,88	969,35	963,27	957,63	903,32
	933,71	879,39	776,38	770,31	909,39	855,07
0,8	535,82	377,74	315,87	447,24	482,40	420,80
	342,86	377,74	508,83	543,72	434,16	420,80
	439,34	281,25	412,35		385,92	517,29
0,85	263,41	224,85	379,06		302,14	311,82
	359,90	273,10	282,57		205,65	215,33
		273,10	186,09		253,90	
0,9			85,79	168,20		140,16
			182,28	71,71		43,68
			85,79			140,16

wurden mit Hilfe der Beziehungen

$$\begin{aligned}\overline{\Delta H}_1^H &= \Delta H^E - x_2 \frac{\partial \Delta H^E}{\partial x_2} = \\ &= x_2^2 \{ 8206 + 4900 x_1 - 7160 x_1 x_2 \} \text{ [J mol}^{-1}\text{]}\end{aligned}\quad (8)$$

$$\begin{aligned}\overline{\Delta H}_2^E &= \Delta H^E - x_1 \frac{\partial \Delta H^E}{\partial x_1} = \\ &= x_1^2 \{ 8206 + 1256(x_1 - x_2) - 2386 x_2 (2x_1 - x_2) \} \text{ [J mol}^{-1}\text{]}\end{aligned}\quad (9)$$

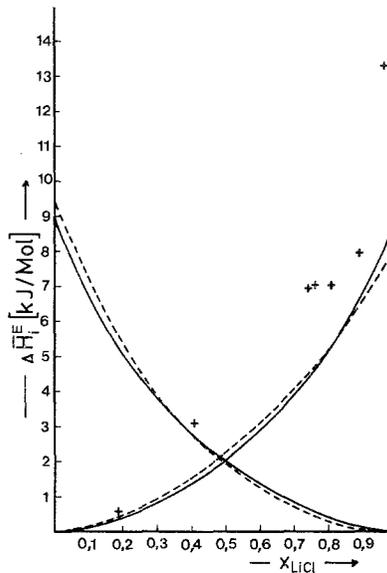


Abb. 2. Partielle molare Mischungswärmen im System Silberchlorid—Lithiumchlorid; ———— diese Arbeit, - - - - Hersh und Kleppa<sup>4</sup>, + + + + Panish et al.<sup>5</sup>

berechnet, die auf der von diesen Autoren angegebenen Ausgleichsfunktion für die Mischungswärmen

$$\Delta H_{933}^E = x_1 x_2 (8206 + 1256 x_1 - 2386 x_1 x_2) \text{ [J mol}^{-1}\text{]}\quad (10)$$

beruhen.

Die in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Daten stimmen mit denen von Hersh und Kleppa<sup>4</sup> aus kalorimetrischen Messungen gefundenen sehr gut überein. Die Werte von Panish et al.<sup>3</sup> für die partielle molare Mischungswärme von AgCl liegen jedoch wie in Abb. 2 gezeigt wird, wesentlich höher. Die von diesen Autoren ermittelten Werte für die

partiellen molaren Exzeßentropien  $\Delta \bar{S}_{\text{AgCl}}^{\text{E}}$  sind wesentlich negativer als die in der vorliegenden Arbeit gemessenen Werte.

Aus den temperaturunabhängigen Koeffizienten  $a^{(h)}$ ,  $b^{(h)}$ ,  $c^{(h)}$  bzw.  $a^{(s)}$ ,  $b^{(s)}$  und  $c^{(s)}$  können über Gl. (7) die Koeffizienten  $a$ ,  $b$  und  $c$  für alle

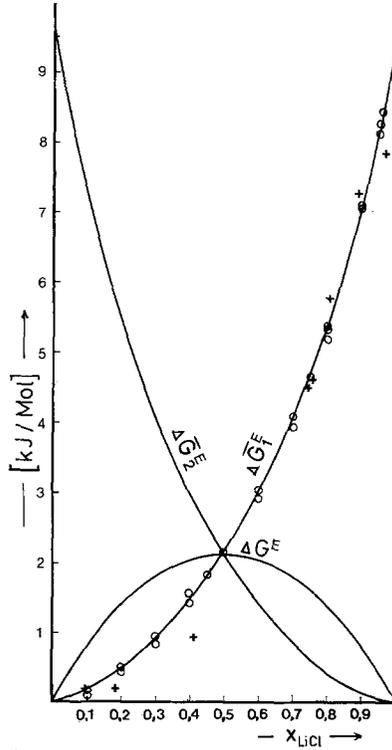


Abb. 3. Partielle und integrale freie Exzeßenthalpien für Silberchlorid—Lithiumchlorid bei 1073,15 K; ————diese Arbeit, Ausgleichsrechnung; ○ ○ ○ ○ diese Arbeit, Meßpunkte; + + + + *Panish et al.*<sup>5</sup>

untersuchten Temperaturen bestimmt und daraus die integralen und partiellen freien Exzeßmischungsenthalpien berechnet werden.

In Abb. 3 sind die partiellen Größen für Silberchlorid und Lithiumchlorid und die integrale Größe für 1073,15 K wiedergegeben.

Die ausgezogenen Kurven geben die mit Hilfe des *Redlich-Kister*-Ansatzes berechneten thermodynamischen Funktionen  $\Delta G^{\text{E}}$ ,  $\Delta \bar{G}_1^{\text{E}}$  und  $\Delta \bar{G}_2^{\text{E}}$  an. Als Kreise eingezeichnet sind die in dieser Arbeit erhaltenen

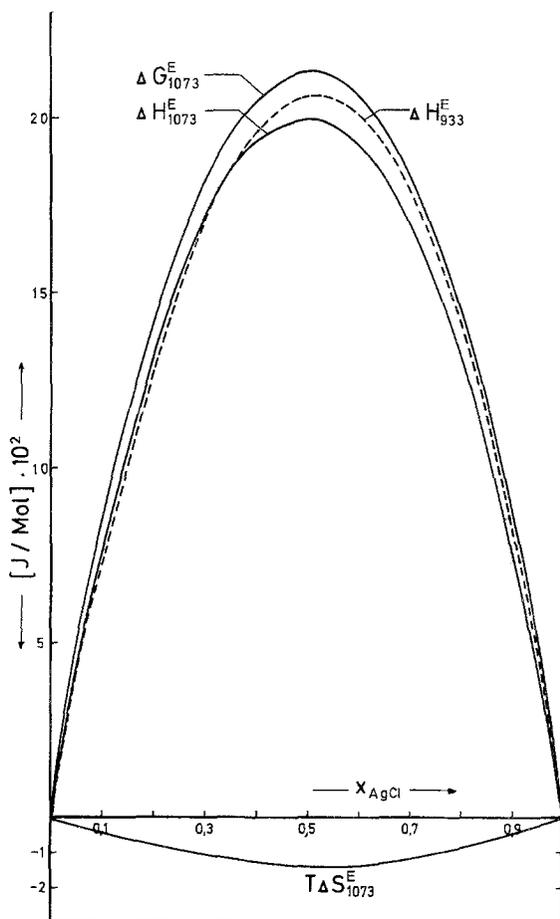


Abb. 4.  $\Delta G_{1073,15}^E$ ,  $\Delta H_{1073,15}^E$ ,  $T\Delta S_{1073}^E$ ; ———— diese Arbeit, - - - - - *Hersh* und *Kleppa* (933 K)

Werte. Beim Vergleich der Meßpunkte mit den Ausgleichskurven ist zu beachten, daß für den Ausgleich die Meßpunkte bei allen untersuchten Temperaturen herangezogen wurden und nicht nur die Messungen bei der betrachteten Temperatur. Die Meßwerte von *Panish* et al.<sup>3</sup> sind durch Kreuze gekennzeichnet; bei geringen Silberchloridkonzentrationen (bis  $x_{\text{AgCl}} = 0,252$ ) stimmen diese gut mit den Werten der vorliegenden Arbeit überein.

Die drei folgenden Meßwerte bei  $x_{\text{AgCl}} = 0,585$ ,  $0,815$  und  $0,905$  liegen jedoch deutlich tiefer.

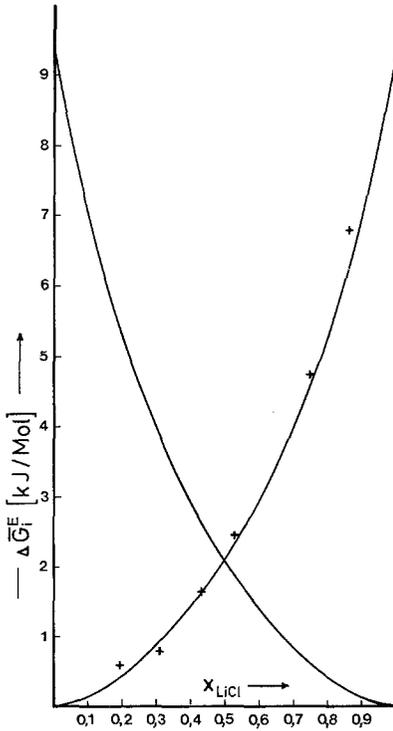


Abb. 5

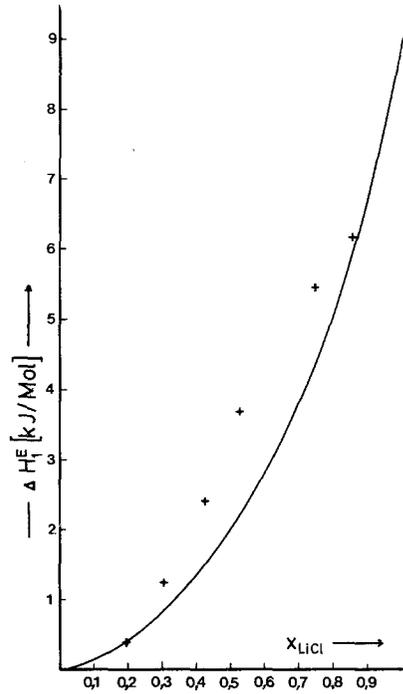


Abb. 6

Abb. 5. Partielle molare freie Exzeßmischungsenthalpien bei 773,15 K; ——— diese Arbeit (durch lineare Extrapolation auf 773,15 K berechnet), + + + + Salstrom et al.<sup>6</sup>

Abb. 6. Partielle molare Mischungswärmen; ——— diese Arbeit, + + + + Salstrom et al.<sup>6</sup>

Im Bereich zwischen  $x_{AgCl} = 0,2152$  und  $x_{AgCl} = 0,585$  sind aus der Literatur im Bereich von 923,15 K bis 1173,15 K keine EMK-Messungen an dem System AgCl—LiCl bekannt.

In Abb. 4 sind die in dieser Arbeit für 1073 K gemessenen integralen molaren Größen von  $\Delta G^E$ ,  $\Delta H^E$  und  $T \Delta S^E$  wiedergegeben. Zum Vergleich sind die Mischungswärmen  $\Delta H^E$  bei 933 K nach Hersh und Kleppa ebenfalls eingezeichnet. Die größte Abweichung zwischen den aus kalorimetrischen und EMK-Messungen gefundenen Werten liegt bei einem Molenbruch  $x_{AgCl} = 0,3$  und beträgt etwa  $100 \text{ J mol}^{-1}$ . Weiters sind die in dieser Arbeit gefundenen Mischungswärmen symmetrischer in bezug auf  $x_{AgCl} = 0,5$ , als die thermochemischen Messun-

gen, die von den Autoren durch die Ausgleichsfunktion (Gl. 9) wiedergegeben werden.

Weitere Untersuchungen, die sich mit der Bestimmung thermodynamischer Größen im Zweistoffsystem Silberchlorid—Lithiumchlorid beschäftigen, wurde von *E. J. Salstrom* et al.<sup>6</sup> durchgeführt. Diese Messungen schließen im unteren Temperaturbereich von 771,15 K bis 908,15 K direkt an die vorliegende Arbeit an. Die von *E. J. Salstrom* et al. aus den Meßdaten berechneten Werte für die partielle molare freie Exzeßmischungsenthalpie bei 773,15 K stimmen, wie Abb. 5 zeigt, sehr gut mit den durch Extrapolation der eigenen auf diese Temperatur erhaltenen Meßwerte überein; bei 873,15 K liegen die Werte höher. Dadurch ergibt sich bei den von *E. J. Salstrom* berechneten partiellen molaren Mischungswärmen eine größere Abweichung von den in dieser Arbeit für eine mittlere Temperatur von 1073,15 K bestimmten  $\overline{\Delta H}_i^E$ -Werten. In Abb. 6 sind die partiellen molaren Mischungswärmen dieser Arbeit (ausgezogene Kurve) den von *Salstrom* et al.<sup>6</sup> berechneten Werten gegenübergestellt.

### Dank

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

Herrn Professor Dr. *A. Neckel* möchte ich für wertvolle Diskussionen und Anregungen, Herrn Dr. *P. Herzig* für die Mithilfe bei der Erstellung der Computerprogramme herzlichst danken.

### Literatur

- <sup>1</sup> *O. Redlich* und *A. T. Kister*, *Industrial and Engineering Chemistry* **40**, 345 (1948).
- <sup>2</sup> *T. B. Reddy*, *J. El. Chem. Soc.* **113**, 117 (1966).
- <sup>3</sup> *A. M. Shames el Din* und *G. Wrangler*, *El. Chim. Acta* **7**, 79 (1962).
- <sup>4</sup> *L. S. Hersh* und *O. J. Kleppa*, *J. of Chemical Physics* **42**, 1309 (1965).
- <sup>5</sup> *M. B. Panish*, *R. F. Newton*, *W. R. Grimes* und *F. F. Blankenship*, *J. of Physical Chemistry* **63**, 668 (1959).
- <sup>6</sup> *E. J. Salstrom*, *T. J. Kew* und *T. M. Powell*, *J. of Physical Chemistry* **58**, 1848 (1963).