

wahrscheinlich. Dafür spricht auch der beobachtete Einfluß des Kations auf die Größe des Effektes.

Beim Methylammonium-Kation in Essigsäure kommt nur eine Gleichgewichtsreaktion in Frage, die zum Isotopieeffekt beitragen kann:



Nach den wenigen, bisher vorliegenden Meßergebnissen scheint der Konzentrationsgang des Isotopieeffektes beim Methylammonium einen anderen Verlauf zu zeigen als beim Formiat. Folgerungen aus diesem Befund erscheinen uns aber gegenwärtig noch

verfrüht. Vergleiche von Meßergebnissen bei sehr geringen Konzentrationen mit solchen, bei denen der Dissoziationsgrad merklich von 1 abweicht, erlauben es, die kinetischen und die Gleichgewichts-Anteile am Gesamt-Isotopieeffekt zu trennen. Damit wird es grundsätzlich möglich, die Frage zu beantworten, ob bei Molekülonen für das Auftreten von Isotopieeffekten bei der Ionenwanderung (der freien Ionen) in erster Linie die Unterschiede der Masse, des Radius oder des molekularen Trägheitsmomentes verantwortlich sind. Weitere Versuche hierzu sind in Vorbereitung.

Konzentrationsverlauf thermodynamischer Funktionen bei Salzschnmelzen mit zwei Komponenten

JOACHIM RICHTER

Institut für Physikalische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Z. Naturforsch. **24 a**, 835—844 [1969]; eingegangen am 21. Februar 1969)

Es wird gezeigt, daß die zusätzlichen chemischen Potentiale bzw. die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten von binären Elektrolytschnmelzen durch Potenzreihen im Molbruch mit *ganzzahligen* Exponenten darstellbar sind. Aus diesen Reihen werden die Zusatzfunktionen der molaren Freien Enthalpie, der molaren Entropie und der molaren Enthalpie abgeleitet. Aus den Koeffizienten der zusätzlichen molaren Freien Enthalpie werden für 49 Systeme die Koeffizienten der Reihenentwicklung für die Aktivitätskoeffizienten berechnet. Für die Elektrolytschnmelzen $\text{CdCl}_2 + \text{NaCl}$, $\text{CdCl}_2 + \text{KCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$, $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ bei 600 °C; $\text{AgCl} + \text{KCl}$ bei 650 °C und $\text{AgCl} + \text{CsCl}$ bei 800 °C werden die Zusatzentropien ermittelt. Für die zusätzliche molare Freie Enthalpie ergibt sich eine Symmetrieregeln, die sich auch bei binären niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen beobachten läßt („Symmetrieregeln von Haase“).

An anderer Stelle¹ wurde die Funktion ψ_j definiert

$$\psi_j \equiv (\mu_j - \mu_{0j}) / RT \quad (j = 1, 2). \quad (1)$$

Wir wollen uns im weiteren auf binäre Elektrolytschnmelzen, d. h. auf solche, die sich aus zwei Komponenten zusammensetzen, beschränken. μ_j ist das chemische Potential der Komponente j in der Schnmelze bei der gegebenen Temperatur T und dem gegebenen Druck P , der immer konstant bleiben soll. μ_{0j} ist das chemische Potential der reinen flüssigen Komponente bei T und P . R ist die Gaskonstante, und der Index j bezeichnet die Komponente 1 oder 2. Aus Gl. (1) folgt

$$\mu_j = \mu_{0j} + RT \psi_j. \quad (2)$$

Nun gehen wir zur idealen Elektrolytschnmelze über und erhalten die der Gl. (2) entsprechende Gleichung

$$\mu_j^{\text{id}} = \mu_{0j} + RT \psi_j^{\text{id}}, \quad (3)$$

worin der Index (id) die ideale Elektrolytschnmelze kennzeichnet. ψ_j^{id} ist die durch Gl. (1) definierte Funktion für die ideale Schnmelze im früher² ausführlich diskutierten Sinn. Die Funktion charakterisiert die vollständig dissoziierte ideale Elektrolytschnmelze.

Wir führen nun die *Zusatzfunktionen* ein. Als Zusatzfunktion (Index E, von excess function) bezeichnet man die Differenz zwischen einer Zustandsfunktion für eine Elektrolytschnmelze und der entsprechenden Zustandsfunktion für eine ideale Elektrolytschnmelze derselben Konzentration bei gegebenen Werten von T und P , analog der Definition von SCATCHARD³, der sie für niedrigmolekulare Nichtelektrolytlösungen gegeben hat.

¹ R. HAASE, Z. Physik. Chem. Frankfurt **63**, 95 [1969].

² J. RICHTER, Z. Naturforsch. **24 a**, 447 [1969].

³ G. SCATCHARD u. C. L. RAYMOND, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1278 [1938].



Bildet man die Differenz aus den Gln. (2) und (3), so erhält man das zusätzliche chemische Potential (excess chemical potential) der Komponente j

$$\mu_j^E \equiv \mu_j - \mu_j^{\text{id}} = RT(\psi_j - \psi_j^{\text{id}}). \quad (4)$$

Es ist andererseits ^{1, 2}

$$\ln f_j = \psi_j - \psi_j^{\text{id}}. \quad (5)$$

Dies ist die Definitionsgleichung für den Aktivitätskoeffizienten f_j . Damit folgt aus Gl. (4)

$$\mu_j^E = RT \ln f_j. \quad (6)$$

Mit dieser Gleichung sind wir in der Lage, das zusätzliche chemische Potential der Komponente j in eine Potenzreihe zu entwickeln; denn nach HAASE ¹ lautet die Reihenentwicklung für die Aktivitätskoeffizienten einer Elektrolytschmelze

$$\ln f_1 = A x_2^{n+1} + \text{höhere Terme}. \quad (7)$$

Dabei hängt der Koeffizient A von T und P ab; die Zahl n ist stets positiv, kann aber auch gebrochen sein. x_j ist der stöchiometrische Molenbruch der Komponente j , hier also der Komponente 2. Da die beiden Komponenten der Elektrolytschmelze symmetrisch sind bezüglich ihres thermodynamischen Verhaltens, so können wir für den Aktivitätskoeffizienten der Komponente 2 sofort schreiben

$$\ln f_2 = B x_1^{n+1} + \text{höhere Terme}. \quad (8)$$

Der Koeffizient B hängt von T und P ab. Aus Gl. (6) und (7) folgt für das zusätzliche chemische Potential der Komponente 1

$$\mu_1^E = A_2 x_2^2 + A_3 x_2^3 + A_4 x_2^4 + \dots \quad (9)$$

Die Koeffizienten A_i hängen wieder von Temperatur und Druck ab. n wurde hier ganzzahlig gewählt. Dies wird durch das bisherige empirische Material nahegelegt und, wie wir weiter unten sehen werden, lassen sich aus Gl. (9) und (10) empirisch gefundene Darstellungen ableiten, was die Annahme n ganzzahlig rechtfertigt. Für die Komponente 2 erhalten wir analog

$$\mu_2^E = B_2 x_1^2 + B_3 x_1^3 + B_4 x_1^4 + \dots \quad (10)$$

Auch die Koeffizienten B_i hängen von T und P ab. Für unsere folgende Betrachtung genügt es, wenn wir die obigen Reihen bis zum dritten Glied entwickeln. Diese Potenzreihe entspricht dem Ansatz

von MARGULES ⁴, der von ihm für niedrigmolekulare Nichtelektrolyte gegeben und später von OTHMER und Mitarbeiter ⁵ mit experimentellen Literaturdaten ausführlich belegt wurde.

Die Ansätze (9) und (10) sind nur dann in sich konsistent, wenn sie die Gibbs-Duhemsche Beziehung

$$x_1 \left(\frac{\partial \mu_1^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} + (1-x_1) \left(\frac{\partial \mu_2^E}{\partial x_1} \right)_{T,P} = 0 \quad (11)$$

erfüllen. Aus dieser Gleichung folgt für die Koeffizienten von μ_2^E

$$\left. \begin{aligned} B_2 &= A_2 + \frac{3}{2} A_3 + 2 A_4, \\ B_3 &= -A_3 - \frac{8}{3} A_4 \\ B_4 &= A_4, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

und

wenn man beide Reihen nach dem dritten Glied abbricht. Unsere Ansätze haben nun also folgende Gestalt

$$\mu_1^E = A_2 x_2^2 + A_3 x_2^3 + A_4 x_2^4 \quad (13)$$

und

$$\mu_2^E = (A_2 + \frac{3}{2} A_3 + 2 A_4) x_1^2 - (A_3 + \frac{8}{3} A_4) x_1^3 + A_4 x_1^4. \quad (14)$$

Mit Hilfe dieser Reihen läßt sich nun die molare Zusatzfunktion \bar{G}^E (excess molar Gibbs free energy) für die molare Freie Enthalpie \bar{G} berechnen. Der Zusammenhang zwischen der zusätzlichen molaren Freien Enthalpie \bar{G}^E und den partiellen molaren Zusatzfunktionen μ_j^E lautet

$$\bar{G}^E = \sum_i x_i \mu_i^E \quad (i=1, 2). \quad (15)$$

Setzt man die Gln. (13) und (14) in Gl. (15) ein und wählt dabei $x_1 (=1-x_2)$ als den unabhängigen Molenbruch, so erhält man

$$\bar{G}^E = x_1 (1-x_1) [a + b x_1 + c x_1^2]. \quad (16)$$

Die Koeffizienten hängen mit denen der Gl. (13) folgendermaßen zusammen

$$\left. \begin{aligned} a &= A_2 + A_3 + A_4, \\ b &= -\frac{1}{2} A_3 - A_4 \\ c &= \frac{1}{3} A_4. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

und

Wählt man x_2 als unabhängige Variable, so folgt aus Gl. (13), (14) und (15)

$$\bar{G}^E = x_2 (1-x_2) [a' + b' x_2 + c' x_2^2] \quad (18)$$

⁴ M. MARGULES, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. (Wien), math.-naturwiss. Kl. **104**, Abt. 2, 1243 [1895].

⁵ R. GILMONT, E. A. WEINMAN, F. KRAMER, E. MILLER, F. HASHMALL u. D. F. OTHMER, Ind. Engng. Chem. **42**, 120 [1950].

mit den Koeffizienten

$$\left. \begin{aligned} a' &= A_2 + \frac{1}{2} A_3 + \frac{1}{3} A_4, \\ b' &= \frac{1}{2} A_3 + \frac{1}{3} A_4 \\ \text{und} \quad c' &= \frac{1}{3} A_4. \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Die angegebene Form von Gl. (16) bzw. (18) ist seit den Arbeiten von KLEPPA und Mitarbeitern⁶ aus dem Jahre 1961 für Salzschnmelzen bekannt, die die entsprechende Form für \bar{H}^E aus den Meßdaten annähernten, aber nicht den Zusammenhang mit den Aktivitätskoeffizienten aufzeigten.

In jüngster Zeit erschien eine Arbeit von JANZ und Mitarbeitern⁷, in der die Autoren von der hier abgeleiteten Gl. (18) ausgingen. Sie untersuchten 47 Systeme, deren Meßdaten im Laufe der Jahre in der Literatur zusammengetragen wurden. Die \bar{G}^E aller Systeme ließen sich hinreichend genau durch Gl. (18) darstellen. Damit ist einerseits gesagt, daß sich die zusätzliche molare Freie Enthalpie beim Mischen von Salzschnmelzen hinreichend genau durch den erweiterten Porterschen Ansatz, der Gl. (18) ist, darstellen läßt. Die Erweiterung muß bis zum Glied x_2^2 vorgenommen werden. Andererseits aber heißt das Ergebnis, daß — wie aus obiger Ableitung hervorgeht — die zusätzlichen chemischen Potentiale bzw. die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten durch Potenzreihen mit *ganzzahligen* Exponenten darstellbar sind. Dies gilt zumindest für den Konzentrationsbereich zwischen $x_j = 0,1$ und $x_j = 0,9$. Der Sprung von $x_j = 0,1$ auf $x_j = 0$ bzw. $x_j = 0,9$ auf $x_j = 1,0$ ist zu groß, und es gibt bisher für diesen Grenzbereich zu wenig Daten, so daß man für das Grenzverhalten noch keine schlüssigen Aussagen machen kann.

Man kann nun umgekehrt aus den von JANZ⁷ angegebenen Koeffizienten der zusätzlichen molaren Freien Enthalpie mit Hilfe von Gl. (19) die Koeffizienten der Reihenentwicklung (13) bzw. (14) für die zusätzlichen chemischen Potentiale berechnen. Mit Gl. (6) erhält man dann leicht die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 . Man hat damit eine kurze und prägnante Zusammenfassung aller Aktivitätskoeffizienten der aufgeführten Systeme. Mit Hilfe dieser Koeffizienten lassen sich die Aktivitätskoeffizienten jedes Systems bei jeder beliebigen Konzentration hinreichend genau berechnen. Das Ergebnis

ist in Tab. 1 zusammengefaßt. Dabei sind die Komponenten in der angeschriebenen Reihenfolge nummeriert. Im ersten System ist also LiCl die Kompo-

Schnmelze	ϑ °C	A_2 kcal · mol ⁻¹	A_3 kcal · mol ⁻¹	A_4 kcal · mol ⁻¹
AgCl + LiCl		2,1	0,0	0,0
AgCl + NaCl		0,8	0,0	0,0
AgCl + KCl	650	- 1,9	0,8	0,0
AgCl + PbCl ₂	550	- 0,35	0,4	0,0
CdCl ₂ + NaCl	600	- 0,60	- 7,7	0,0
CdCl ₂ + KCl	600	3,2	- 21,4	0,0
CdCl ₂ + BaCl ₂	600	7,8	- 17,6	0,0
CeCl ₄ + NaCl	800	- 0,25	- 4,50	- 2,64
CeCl ₃ + KCl	850	6,50	- 31,18	12,36
CeCl ₃ + CaCl ₂	850	13,59	- 28,32	16,11
MgCl ₂ + LiCl	700	9,70	- 11,50	0,00
MgCl ₂ + NaCl		4,59	- 32,94	21,24
MgCl ₂ + KCl	800	- 0,96	- 49,68	38,88
CaCl ₂ + NaCl	850	- 2,00	- 0,90	0,00
SrCl ₂ + NaCl	850	1,90	5,90	3,09
BaCl ₂ + NaCl	850	0,12	- 0,08	0,00
PbCl ₂ + LiCl	600	1,00	- 1,10	0,00
PbCl ₂ + NaCl	600	- 1,13	- 0,78	0,00
PbCl ₂ + KCl	600	- 5,00	0,00	0,00
PbCl ₂ + RbCl	600	- 6,50	0,00	0,00
PbCl ₂ + CsCl	650	- 2,1	- 10,4	0,00
PbCl ₂ + CaCl ₂	650	3,4	- 5,6	0,00
PbCl ₂ + SrCl ₂	650	2,9	- 3,2	0,00
PbCl ₂ + BaCl ₂	650	2,3	- 6,0	0,00
PbCl ₂ + ZnCl ₂	500	- 2,8	2,3	0,00
ZnCl ₂ + LiCl	550	4,2	- 2,6	0,00
ZnCl ₂ + NaCl	600	1,17	- 11,08	0,00
ZnCl ₂ + KCl	550	8,00	- 36,00	0,00
ZnCl ₂ + BaCl ₂		$0 \geq A_2$ $\infty - 4$		
AgBr + LiBr	550	1,8	0,00	0,00
AgBr + NaBr	600	1,05	0,00	0,00
AgBr + KBr	600	- 1,15	- 0,60	0,00
AgBr + RbBr	550	- 2,6	0,00	0,00
AgBr + PbBr ₂	550	- 0,10	0,30	0,00
CdBr ₂ + KBr	597,5	- 1,7	- 13,2	0,00
PbBr ₂ + NaBr	589	- 1,15	- 0,32	0,00
PbBr ₂ + KBr	550	- 60,00	- 35,00	- 150,00
PbBr ₂ + ZnBr ₂	500	- 0,35	0,80	0,00
AgJ + KJ	600	- 3,15	2,20	0,30
CdJ + NaJ	600	- 0,39	- 3,78	0,00
PbJ ₂ + NaJ	600	- 0,32	- 0,28	0,00
AgBr + AgCl	600	7,68	- 19,30	15,66
AgJ + AgCl	600	0,45	0,00	0,00
AgJ + AgBr	600	1,15	0,00	0,00
KBr + KCl	800	1,05	- 1,10	0,00
NaBr + NaCl	800	0,50	- 0,20	0,00
PbBr ₂ + PbCl ₂	500	3,3	- 3,3	0,00
PbBr ₂ + NaCl	726,85	1,68	1,10	1,68
AgCl + CsCl	800	- 3,40	0,00	0,00

Tab. 1. Die Koeffizienten A_2 , A_3 und A_4 der Reihenentwicklung (13) bzw. (14), mit denen sich mit Hilfe von Gl. (6) die Aktivitätskoeffizienten berechnen lassen. ϑ ist die Celsius-temperatur.

⁶ a) O. J. KLEPPA u. L. S. HERSH, J. Chem. Phys. **34**, 351 [1961]. — b) O. J. KLEPPA, R. B. CLARKE u. L. S. HERSH, ibid. **35**, 175 [1961]. — c) L. S. HERSH u. O. J. KLEPPA, ibid. **42**, 1309 [1965].

⁷ CH. DIJKHUIS, R. DIJKHUIS u. G. J. JANZ, Chem. Rev. **68**, 253 [1968].

nente 2. Setzt man die dazugehörigen A_2 , A_3 und A_4 in Gl. (13) und (6) ein, so erhält man den Aktivitätskoeffizienten der Komponente 1, in unserem ersten Beispiel also von AgCl. Die Arbeiten, nach deren experimentellen Ergebnissen die Koeffizienten berechnet wurden, sind in der umfangreichen Bibliographie von JANZ und Mitarbeitern⁷ zitiert. Es wurden dabei praktisch alle EMK-Messungen an chemischen Ketten bis einschließlich 1967 berücksichtigt.

Aus Gl. (6) und (15) folgt der Zusammenhang

$$\bar{G}^E = RT \sum_i x_i \ln f_i \quad (i = 1, 2). \quad (20)$$

Außerdem gilt⁸

$$\bar{S}_j^E = -(\partial \mu_j^E / \partial T)_{P, x}. \quad (21)$$

\bar{S}_j^E ist die partielle molare Zusatzentropie (partial excess molar entropy) der Komponente j . x steht hier für x_1 oder x_2 . Für die partielle molare Zusatzenthalpie (partial excess heat of mixing) \bar{H}_j^E der Komponente j gilt

$$\bar{H}_j^E = \mu_j^E - T(\partial \mu_j^E / \partial T)_{P, x}. \quad (22)$$

Nach einigen Umformungen erhält man aus den Gln. (20), (21) und (22) die auch für Salzschnmelzen gültigen Aussagen

$$\bar{S}^E = -(\partial \bar{G}^E / \partial T)_{P, x} \quad (23)$$

und

$$\bar{H}^E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\bar{G}^E}{T} \right)_{P, x}. \quad (24)$$

\bar{S}^E ist die molare Zusatzentropie (excess molar entropy) und \bar{H}^E die molare Zusatzenthalpie (molar heat of mixing) des Systems.

Aus Gl. (16) und (23) folgt für die molare Zusatzentropie

$$\bar{S}^E = x_1(1 - x_1) [\alpha + \beta x_1 + \gamma x_1^2]. \quad (25)$$

Dabei ist

$$\alpha = -\frac{\partial a}{\partial T}, \quad \beta = -\frac{\partial b}{\partial T}, \quad \gamma = -\frac{\partial c}{\partial T}. \quad (26)$$

a , b und c sind die in Gl. (17) angegebenen Koeffizienten. Wählt man x_2 als unabhängige Variable, so erhält man aus Gl. (18) und (23)

$$\bar{S}^E = x_2(1 - x_2) [\alpha' + \beta' x_2 + \gamma' x_2^2] \quad (27)$$

mit

$$\alpha' = -\frac{\partial a'}{\partial T}, \quad \beta' = -\frac{\partial b'}{\partial T}, \quad \gamma' = -\frac{\partial c'}{\partial T}. \quad (28)$$

a' , b' und c' sind die in Gl. (19) angegebenen Koeffizienten. Für die molare Zusatzenthalpie \bar{H}^E folgt aus Gl. (16) und (24)

$$\bar{H}^E = x_1(1 - x_1) [\delta + \varepsilon x_1 + \zeta x_1^2], \quad (29)$$

wobei gilt

$$\begin{aligned} \delta &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{T} \right), \\ \varepsilon &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{b}{T} \right), \\ \text{und} \quad \zeta &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{c}{T} \right). \end{aligned} \quad (30)$$

Ist x_2 die unabhängige Variable, so folgt aus Gl. (18) und (24)

$$\bar{H}^E = x_2(1 - x_2) [\delta' + \varepsilon' x_2 + \zeta' x_2^2] \quad (31)$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \delta' &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a'}{T} \right), \\ \varepsilon' &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{b'}{T} \right), \\ \text{und} \quad \zeta' &= -T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{c'}{T} \right). \end{aligned} \right\} \quad (32)$$

Die Koeffizienten der Gln. (26), (28), (30) und (32) lassen sich natürlich auch in A_2 , A_3 und A_4 ausdrücken. Die Gl. (31) fanden KLEPPA und Mitarbeiter⁶ empirisch, indem sie ihre Meßwerte durch die Kurve mit den drei Parametern δ' , ε' und ζ' darstellten und sehr gute Übereinstimmung feststellten.

Man kann nun \bar{S}^E direkt aus EMK-Messungen an chemischen Ketten⁹ bestimmen, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Koeffizienten a , b und c [Gl. (17)] bzw. a' , b' und c' [Gl. (19)] genau kennt. Aus Gl. (26) bzw. (28) erhält man durch Differentiation nach T die Koeffizienten für \bar{S}^E . Da die Differentiation eine äußerst empfindliche Rechenoperation ist, kommt man dabei oft zu unbefriedigenden Ergebnissen. Man nimmt aus diesem Grunde kalorimetrische Daten zu Hilfe und bestimmt aus \bar{G}^E und \bar{H}^E die molare Zusatzentropie \bar{S}^E mit guter

⁸ R. HAASE, Thermodynamik der Mischphasen, Springer-Verlag, Berlin 1956, S. 361.

⁹ Unter dem Begriff der chemischen Kette wollen wir — früher ausführlich dargelegt² — eine reversible galvanische Kette vom Typ A | AX + BY + ... | X verstehen.

Genauigkeit. Es ist

$$\mu_1^E = \bar{G}^E - x_2 (\partial \bar{G}^E / \partial x_2)_{T,P} \quad (33)$$

und $\mu_2^E = \bar{G}^E + (1 - x_2) (\partial \bar{G}^E / \partial x_2)_{T,P}$. (34)

Aus diesen Gleichungen folgt mit Gl. (18)

$$\mu_1^E = x_2^2 [a' - b' + 2(b' - c') x_2 + 3 c' x_2^2] \quad (35)$$

und $\mu_2^E = (1 - x_2)^2 [a' + 2 b' x_2 + 3 c' x_2^2]$. (36)

Die Gln. (35) und (36) stimmen mit den von JANZ⁷ angegebenen Formeln überein. Setzt man Gl. (16) in die Gln. (33) und (34) ein, so findet man

$$\mu_1^E = (1 - x_1)^2 [a + 2 b x_1 + 3 c x_1^2] \quad (37)$$

und $\mu_2^E = x_1^2 [a - b + 2(b - c) x_1 + 3 c x_1^2]$, (38)

die den Gln. (35) und (36) völlig entsprechen. Die Koeffizienten der Gln. (35) bis (38) sind durch die Gln. (17) und (19) erklärt. Die Werte der Koeffizienten gewinnt man, indem man die Funktionen

$$\mu_1^E / x_2^2 = a' - b' + 2(b' - c') x_2 + 3 c' x_2^2 \quad (39)$$

bzw. $\mu_1^E / (1 - x_1)^2 = a + 2 b x_1 + 3 c x_1^2$ (40)

graphisch untersucht.

Wie hängen nun die zusätzlichen chemischen Potentiale mit den gemessenen EMK-Werten zusammen? Für den Aktivitätskoeffizienten der Elektrolytschmelze gilt^{1, 2}

$$\ln f_j = \frac{F(\Phi - \Phi_0)}{q R T} - \psi_j^{\text{id}}. \quad (41)$$

F ist dabei die Faraday-Konstante; q der Faktor, der vor dem chemischen Potential der Komponente j steht, wenn man die Affinität der zu j gehörenden Heterogenreaktion hinschreibt. Φ ist die EMK der chemischen Kette, die beide Komponenten der Elektrolytschmelze enthält, und Φ_0 die EMK der Kette mit dem reinen Salz, für dessen Ionen die Elektroden reversibel sind.

Mit Gl. (6) folgt daraus

$$\mu_j^E = \frac{F(\Phi - \Phi_0)}{q} - R T \psi_j^{\text{id}}. \quad (42)$$

Setzen wir nun noch den früher² für ψ_j^{id} gewonnenen Ausdruck ein, so erhalten wir für μ_j^E im allgemeinen Fall

$$\mu_j^E = \frac{F(\Phi - \Phi_0)}{q} - R T \ln \frac{v_j v_j \prod_{j \neq x} \left[x_j + \sum_{l=1}^p \frac{v_{l\alpha}}{v_{j\alpha}} x_l \right]^{v_{j\alpha}}}{\left(\sum_{i=1}^n v_i x_i \right)^{v_j}}. \quad (43)$$

v_j ist dabei die Summe der Zerfallszahlen der Komponente j , $v_{j\alpha}$ ist die Zerfallszahl des Ions α der Komponente j . l ist der Index der Komponenten, die mit der Komponente j ein gemeinsames Ion haben; dabei geht die Summe im Zähler über diese Komponenten ($l = 1, \dots, p$), im Nenner über alle vorhandenen Komponenten ($i = 1, \dots, n$). Das Produkt im Zähler erstreckt sich über alle Ionen der Komponente j . Wie wir gleich sehen werden, wird der letzte Term der Gl. (43) für die hier betrachteten binären Elektrolytschmelzen erheblich einfacher.

Ergebnisse

Mit Hilfe von Gl. (43) werden die Resultate von JANZ⁷ überprüft und einige neue Systeme berechnet. Dabei müssen wir berücksichtigen, daß sich die Definition des Aktivitätskoeffizienten, die in Gl. (43) auf Grund von Gl. (6) eingeht, bei JANZ von der hier verwendeten modernen Fassung unterscheidet¹⁰. Janz bedient sich der von Lewis vorgeschlagenen Form der Aktivität der Komponente j

$$a_j = x_j f_j, \quad (44)$$

so daß der Aktivitätskoeffizient definiert ist durch

$$\mu_j = \mu_{0j} + R T \ln a_j. \quad (45)$$

Diese Definition ist sinnvoll für niedrigmolekulare Nichtelektrolytlösungen. Für Elektrolytschmelzen ist sie nicht geeignet. Wir gehen von der in Gl. (5) gegebenen Definition aus.

Betrachten wir zunächst die Schmelzen mit einwertigen Komponenten mit gemeinsamen Anion, z. B. AgCl(1) + LiCl(2). Aus Gl. (43) erhalten wir

$$\mu_1^E = F(\Phi_0 - \Phi) - R T \ln(1 - x_2). \quad (46)$$

Diese Gleichung stimmt mit der Formel von Janz überein; die von ihm berechneten Koeffizienten können also übernommen werden bzw. können aus diesen die in Tab. 1 für die Schmelzen mit ein-einwertigen Komponenten mit gemeinsamem Anion aufgeführten Koeffizienten A_2 , A_3 und A_4 berechnet werden. Zum gleichen Ergebnis kommt man bei den Schmelzen mit zwei-einwertigen Komponenten mit gemeinsamem Anion: CdCl₂ + BaCl₂, PbCl₂ + SrCl₂, PbCl₂ + BaCl₂, PbCl₂ + ZnCl₂, ZnCl₂ + BaCl₂ und PbBr₂ + ZnBr₂. Unverändert bleiben auch die Ko-

¹⁰ Man vergleiche hierbei die ausführlichen Darlegungen der Unterschiede und der Zweckmäßigkeit der neuen Definition bei HAASE¹ und RICHTER².

effizienten der Schmelzen mit zwei ein-einwertigen Komponenten mit gemeinsamem Kation, z. B. AgBr + AgCl.

Korrigiert werden müßten die Koeffizienten der Systeme, die aus verschiedenwertigen Komponenten bestehen. Für das System $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ ergibt sich aus Gl. (43)

$$\mu_1^E = 2F(\Phi_0 - \Phi) - RT \ln \frac{27 x_1 (1+x_1)^2}{4(2+x_1)^3}. \quad (47)$$

Früher² haben wir die Abweichung der Funktion $[27(1+x_1)^2]/[4(2+x_1)^3]$ vom Wert 1 untersucht und festgestellt, daß die Abweichung nur sehr gering ist. Die beiden Definitionen der Aktivitätskoeffizienten stimmen also näherungsweise überein. Berücksichtigt man den Fehler, den man bei der graphischen Interpolation der Funktion μ_1^E/x_2^2 macht, so sieht man leicht, daß die Genauigkeit der berechneten Koeffizienten innerhalb der Fehlergrenze bleibt. Eine Neuberechnung der a' , b' und c' ist also überflüssig. Die A_2 , A_3 und A_4 dieser Klasse von Systemen wurden aus den Werten von Janz nach Gl. (19) berechnet. Gleiches gilt auch für das System $\text{CeCl}_3 + \text{CaCl}_2$, dessen Abweichung von der alten Definition sehr gering ist.

Neu berechnet werden mußten die Systeme $\text{CeCl}_3 + \text{NaCl}$ bei 800 °C, $\text{CeCl}_3 + \text{KCl}$ bei 850 °C und $\text{PbBr}_2 + \text{PbCl}_2$ bei 500 °C. Die ermittelten Koeffizienten a' , b' und c' der Gl. (18) für diese Systeme sind in Tab. 2 aufgeführt; die nach Gl. (19) umgerechneten Koeffizienten A_2 , A_3 und A_4 der Gl. (9) sind in Tab. 1 enthalten.

Schmelze	θ °C	a' kcal · mol ⁻¹	b' kcal · mol ⁻¹	c' kcal · mol ⁻¹
$\text{CeCl}_3 + \text{NaCl}$	800	-3,38	-3,13	-0,88
$\text{CeCl}_3 + \text{KCl}$	850	-4,97	-11,47	4,12
$\text{PbBr}_2 + \text{PbCl}_2$	500	1,65	-1,65	0,00
$\text{PbBr}_2 + \text{NaCl}$	726,85	2,79	1,11	0,56
$\text{AgCl} + \text{CsCl}$	800	-3,40	0,00	0,00

Tab. 2. Die Koeffizienten a' , b' und c' der zusätzlichen molaren Freien Enthalpie einiger Salzschnmelzen.

Wir ergänzen die Tabellen noch durch das reziproke Salzpaar $\text{PbBr}_2 + \text{NaCl}$ bei 1000 K (726,85 °C), das von BLOOM und WELCH¹¹ untersucht wurde. Wie oben erläutert, wurden aus Abb. 1 (μ_1^E/x_2^2 über x_2) die Koeffizienten a' , b' und c' ermittelt, die in Tab. 2

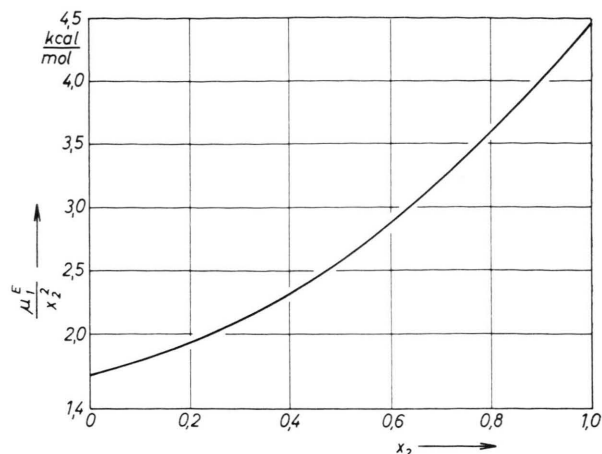


Abb. 1. Die Funktion μ_1^E/x_2^2 über dem Molenbruch x_2 für das System $\text{PbBr}_2 + \text{NaCl}$ (x_2) bei 726,85 °C.

enthalten sind. Die mit Gl. (19) berechneten A_2 , A_3 und A_4 stehen an vorletzter Stelle in Tab. 1.

In jüngster Zeit wurde das System $\text{AgCl} + \text{CsCl}$ bei 800 °C von BLANDER und Mitarbeitern¹² untersucht. Für die Koeffizienten ergibt sich $a' = -3,40$ kcal mol⁻¹, $b' = c' = 0$; daraus folgt $A_2 = -3,40$ kcal mol⁻¹, $A_3 = A_4 = 0$.

Die Zusammenfassung in Tab. 1 erlaubt es uns nun, mit Hilfe von Gl. (13) bzw. (14) und Gl. (6) die Aktivitätskoeffizienten für jede Konzentration bei der angegebenen Temperatur für die 49 Systeme zu berechnen.

Das zweite wichtige Ergebnis unserer Betrachtung ist die Berechnung der molaren Zusatzentropie \bar{S}^E aus der molaren Freien Zusatzenthalpie \bar{G}^E und der molaren Zusatzenthalpie \bar{H}^E aus der Beziehung

$$\bar{S}^E = (\bar{H}^E - \bar{G}^E)/T. \quad (48)$$

In Gl. (48) werden die Gln. (31) und (18) eingesetzt. Dabei muß man die Definition der Koeffizienten von \bar{H}^E beachten. Geht man von der von KLEPPA⁶ angegebenen Gleichung

$$\bar{H}^E = x_2(1-x_2)[a^0 + b^0 x_2 + c^0 x_2(1-x_2)] \quad (49)$$

aus, so rechnen sich die Koeffizienten dieser Gleichung in die von Gl. (31) wie folgt um:

$$\delta' = a^0, \quad \varepsilon' = b^0 + c^0, \quad \zeta' = -c^0. \quad (50)$$

Das Ergebnis ist für die folgenden sechs Systeme in Tab. 3 wiedergegeben:

¹¹ H. BLOOM u. B. J. WELCH, Trans. Faraday Soc. **59**, 410 [1963].

¹² J. GUION, M. BLANDER, D. HENGSTENBERG u. K. HAGEMARK, J. Phys. Chem. **72**, 2086 [1968].

x_2	CdCl ₂ + NaCl 600 °C	CdCl ₂ + KCl 600 °C	PbCl ₂ + NaCl 600 °C	PbCl ₂ + KCl 600 °C	AgCl + KCl 650 °C	AgCl + CsCl 800 °C
0,0	—	—	—	—	—	—
0,1	+ 0,4008	— 0,7775	+ 1,4532	+ 4,5709	— 1,0724	— 1,8865
0,2	+ 0,3894	+ 0,1625	+ 0,4216	+ 4,4201	— 1,0508	— 1,8509
0,3	+ 0,3785	+ 1,1017	— 0,2978	+ 4,0188	— 1,0291	— 1,8042
0,4	+ 0,3665	+ 2,0415	— 0,7048	+ 3,3666	— 1,0074	— 1,7534
0,5	+ 0,3550	+ 2,9805	— 0,7994	+ 2,4624	— 0,9858	— 1,6773
0,6	+ 0,3436	+ 3,9197	— 0,5812	+ 1,3071	— 0,9641	— 1,5973
0,7	+ 0,3327	+ 4,8582	— 0,0513	— 0,0998	— 0,9424	— 1,5060
0,8	+ 0,3207	+ 5,7973	+ 0,7917	— 1,7580	— 0,9201	— 1,4036
0,9	+ 0,3105	+ 6,7355	+ 1,9470	— 3,6674	— 0,8991	— 1,2901
1,0	—	—	—	—	—	—

Tab. 3. Die Funktion $\overline{S}^E/[x_2(1-x_2)]$ in cal mol⁻¹ in Abhängigkeit von x_2 .

- 1) CdCl₂ + NaCl bei 600 °C,
- 2) CdCl₂ + KCl bei 600 °C,
- 3) PbCl₂ + NaCl bei 600 °C,
- 4) PbCl₂ + KCl bei 600 °C,
- 5) AgCl + KCl bei 650 °C und
- 6) AgCl + CsCl bei 800 °C.

Die bei der Rechnung verwendeten Koeffizienten sind in Tab. 4 zusammengestellt. Sie ergeben sich aus der Arbeit von BLOOM und TRICKLEBANK¹³ bzw. aus der von HERSH und KLEPPA^{6c}. Diese Koeffizien-

Schmelze	θ °C	δ' kcal · mol ⁻¹	ε' kcal · mol ⁻¹	ζ' kcal · mol ⁻¹
CdCl ₂ + NaCl	600	— 4,09	— 3,9497	— 0,0003
CdCl ₂ + KCl	600	— 9,0	— 2,49	0,01
PbCl ₂ + NaCl	600	0,9233	— 13,4941	13,643
PbCl ₂ + KCl	600	— 1,098	1,983	— 10,974
		δ kcal · mol ⁻¹	ε kcal · mol ⁻¹	ζ kcal · mol ⁻¹
AgCl + KCl	650	— 1,91	— 0,6	0,0
AgCl + CsCl	800	— 4,65	— 1,40	0,6

Tab. 4. Die Koeffizienten δ' , ε' und ζ' bzw. δ , ε und ζ der zusätzlichen molaren Enthalpie der untersuchten Systeme.

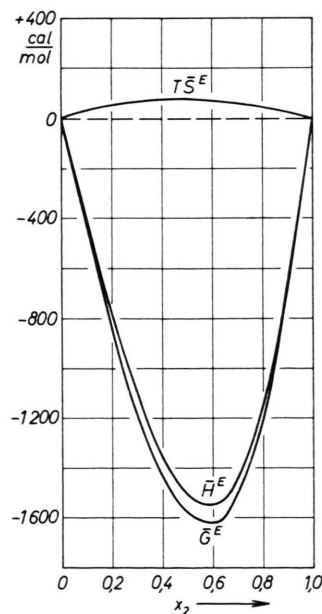
ten wurden für Temperaturen bestimmt, die von den hier angegebenen abweichen. Der dadurch entstehende Fehler ist aber gering gegenüber dem Fehler, den man bei der Ermittlung von \overline{S}^E aus der Temperaturableitung der \overline{G}^E -Koeffizienten macht.

Trägt man nun $\overline{S}^E/x_2(1-x_2)$ gegen x_2 auf, so erhält man entsprechend Gl. (27)

$$\overline{S}^E/[x_2(1-x_2)] = \alpha' + \beta' x_2 + \gamma' x_2^2. \quad (51)$$

Aus dem Diagramm ergeben sich die Koeffizienten α' , β' und γ' , mit denen aus Gl. (27) \overline{S}^E berechnet werden kann. Das Ergebnis ist für die behandelten sechs Systeme in Tab. 5 wiedergegeben. In den Abb.

Schmelze	θ °C	α' cal mol ⁻¹	β' cal mol ⁻¹	γ' cal mol ⁻¹
CdCl ₂ + NaCl	600	0,412	— 0,113	0,000
CdCl ₂ + KCl	600	— 1,717	9,393	0,000
PbCl ₂ + NaCl	600	2,797	— 15,000	15,619
PbCl ₂ + KCl	600	4,470	2,266	— 12,563
AgCl + KCl	650	— 1,0936	0,2163	0,000
AgCl + CsCl	800	— 1,910	0,188	0,556

Tab. 5. Die Koeffizienten α' , β' und γ' der zusätzlichen molaren Entropie der untersuchten Systeme.Abb. 2. Die thermodynamischen Funktionen \overline{G}^E , \overline{H}^E und $T \overline{S}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 für das System CdCl₂ + NaCl (x_2) bei 600 °C.

¹³ H. BLOOM u. S. B. TRICKLEBANK, Austral. J. Chem. **19**, 187 [1966].

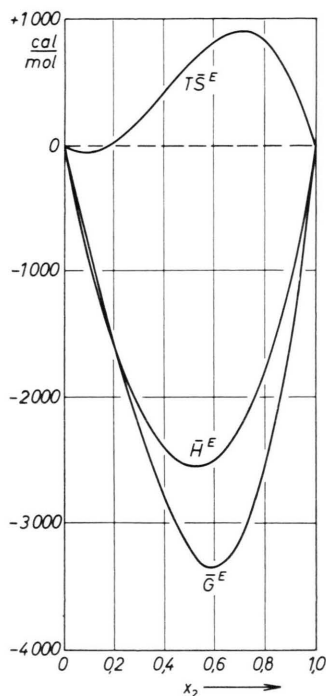


Abb. 3. Die thermodynamischen Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 für das System $\text{CdCl}_2 + \text{KCl}$ (x_2) bei 600 °C.

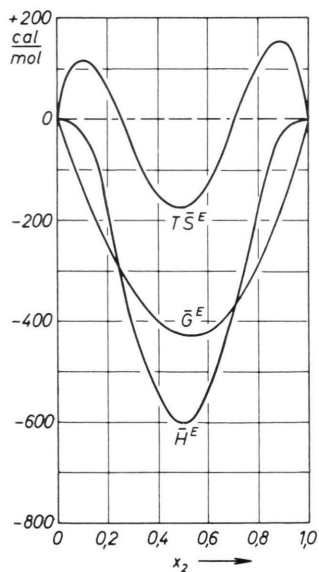


Abb. 4. Die thermodynamischen Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 für das System $\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ (x_2) bei 600 °C.

2 bis 7 sind die ermittelten Funktionen der untersuchten Systeme dargestellt. Betrachtet man die Kurven der sechs Systeme, so fällt folgendes auf: Gleich-

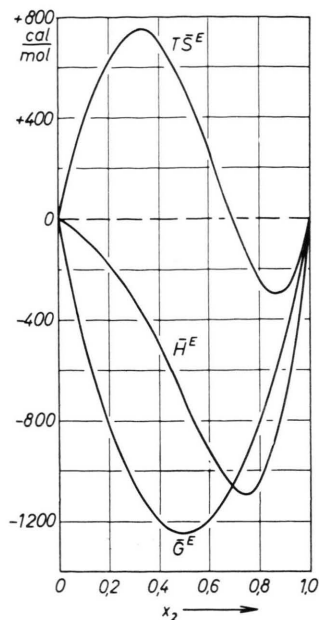


Abb. 5. Die thermodynamischen Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 für das System $\text{PbCl}_2 + \text{KCl}$ (x_2) bei 600 °C.

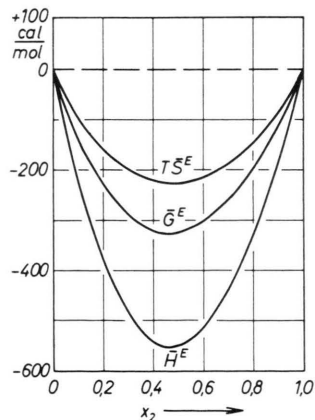


Abb. 6. Die thermodynamischen Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 für das System $\text{AgCl} + \text{KCl}$ (x_2) bei 650 °K.

gültig, welchen Verlauf die Kurven $T\bar{S}^E(x_2)$ und $\bar{H}^E(x_2)$ nehmen, die Funktion $\bar{G}^E(x_2)$ ist stets *annähernd* symmetrisch. Dies springt besonders bei den Abb. 4 und 5 ins Auge, in denen \bar{H}^E und $T\bar{S}^E$ extrem unsymmetrisch sind. $T\bar{S}^E$ in Abb. 4 ($\text{PbCl}_2 + \text{NaCl}$ bei 600 °C) durchläuft sogar drei Extrema; ein einmaliger Verlauf, für den wir sonst kein Beispiel – auch bei anderen Lösungsmitteln – kennen. Auch der größte Teil der weiteren von JANZ⁷ untersuchten Elektrolytschmelzen zeigt diese Sym-

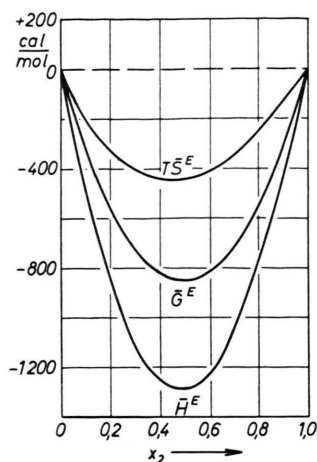


Abb. 7. Die thermodynamischen Funktionen \bar{G}^E , \bar{H}^E und $T \bar{S}^E$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x_2 für das System AgCl + CsCl (x_2) bei 800 °C.

metrie. Bei binären niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen machte HAASE¹⁴ auf das gleiche Phänomen aufmerksam („Symmetrieregeln von HAASE“)¹⁵. Völlig symmetrisch ist die Funktion \bar{G}^E in Gl. (18) nur dann, wenn $b' = c' = 0$ ist. Dies ist gleichbedeutend mit $A_2 \neq 0$, $A_3 = A_4 = 0$. Von den in Tab. 1 aufgeführten 49 Systemen sind also nur 10 Salzschnmelzen völlig symmetrisch in x_2 bezüglich \bar{G}^E .

Anhang

Wir wollen noch kurz untersuchen, wie die Zusatzfunktionen aussehen, wenn wir von den von uns früher¹⁶ entwickelten Reihen der Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten ausgehen. Es war

$$\ln f_1 = C_0' + C_2' x_2^m + \text{höhere Potenzen, } m > 1. \quad (\text{A1})$$

Da die Eigenschaften einer binären Elektrolytschnmelze symmetrisch bezüglich ihrer Komponenten sind, folgt

$$\ln f_2 = D_0' + D_2' x_1^m + \text{höhere Potenzen, } m > 1. \quad (\text{A2})$$

Der Ansatz für die chemischen Zusatzpotentiale muß also lauten:

$$\mu_1^E = C_0 + C_2 x_2^2 + C_3 x_2^3 + C_4 x_2^4 + \dots \quad (\text{A3})$$

$$\text{und } \mu_2^E = D_0 + D_2 x_1^2 + D_3 x_1^3 + D_4 x_1^4 + \dots, \quad (\text{A4})$$

wenn man wie oben ganzzahlige Exponenten annimmt. Aus der Gibbs-Duhem-Beziehung erhält man für diese Koeffizienten die gleichen Korrelationen wie oben, da beim Differenzieren die Konstanten C_0 und D_0 herausfallen.

Die Konstanten selbst lassen sich aus den Grenzwerten der Aktivitätskoeffizienten bestimmen. Es war

$$\lim_{x_1 \rightarrow 1} f_1 = \frac{\nu_1}{\nu_{\pm 1}}, \quad \lim_{x_2 \rightarrow 1} f_2 = \frac{\nu_2}{\nu_{\pm 2}}. \quad (\text{A5})$$

Damit erhält man für die Konstanten

$$C_0 = RT \ln(\nu_1/\nu_{\pm 1}), \quad D_0 = RT \ln(\nu_2/\nu_{\pm 2}). \quad (\text{A6})$$

Wählt man x_2 als unabhängige Variable, so ergibt sich für die molare Freie Zusatzenthalpie

$$\bar{G}^E = C_0 + (D_0 - C_0) x_2 + x_2(1 - x_2) [a'' + b'' x_2 + c'' x_2^2] \quad (\text{A7})$$

$$\text{mit } a'' = C_2 + \frac{1}{2} C_3 + \frac{1}{3} C_4, \quad b'' = \frac{1}{2} C_3 + \frac{1}{3} C_4 \quad (\text{A8})$$

$$\text{und } c'' = \frac{1}{3} C_4.$$

Man sieht also, daß sich der molaren Freien Zusatzenthalpie, die wir oben mit Gl. (19) erhalten haben, ein konstanter und ein in x_2 linearer Term überlagern. Die beiden Gleichungen werden nur dann identisch, wenn die Konstanten C_0 und D_0 verschwinden. Das tun sie nur dann, wenn $\nu_j = \nu_{\pm j}$ ist. Dies trifft vor allem bei den ein-einwertigen Komponenten zu.

Dividiert man Gl. (A7) durch $x_2(1 - x_2)$, so erhält man

$$\frac{\bar{G}^E}{x_2(1 - x_2)} = \frac{C_0}{x_2(1 - x_2)} + \frac{D_0 - C_0}{1 - x_2} + a'' + b'' x_2 + c'' x_2^2. \quad (\text{A9})$$

\bar{G}^E kann also nur dann symmetrisch sein, wenn die Differenz der Konstanten $D_0 - C_0$ verschwindet und außerdem b'' sowie c'' Null werden, was gleichbedeutend ist mit $C_3 = C_4 = 0$. Die Konstante C_0 allein beeinflußt die Symmetrie der Funktion nicht.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß sich der erweiterte Portersche Ansatz, den man versuchsweise von den niedrigmolekularen Nichtelektrolytlösungen übernommen hat, aus den obigen Reihen [Gl. (7) und (8)] ableiten läßt, wenn die Aktivi-

¹⁴ R. HAASE⁸, S. 449.

¹⁵ Neue Beispiele für Nichtelektrolytlösungen findet man bei R. HAASE, M. REHSE u. C. DAELMAN, Monatshefte Chem. **98**, 922 [1967].

¹⁶ J. RICHTER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 681 [1968].

tätskoeffizienten so definiert sind, daß deren Grenzwerte für alle Systeme den Wert 1 annehmen. Bei anderen Definitionen, sofern sich aus diesen für die Logarithmen der Aktivitätskoeffizienten überhaupt noch Reihen entwickeln lassen, überlagern sich diesem Ansatz weitere Terme, die auch die Symmetrie der Funktion beeinflussen.

Für die molare Zusatzentropie erhält man aus Gl. (23) und Gl. (A7)

$$\bar{S}^E = C_0'' + (D_0'' - C_0'') x_2 + x_2(1 - x_2) [a''' + b''' x_2 + c''' x_2^2]. \quad (\text{A10})$$

Für die Koeffizienten gelten die Beziehungen

$$\begin{aligned} C_0'' &= -\partial C_0 / \partial T, & D_0'' &= -\partial D_0 / \partial T, \\ a''' &= -\partial a'' / \partial T, & b''' &= -\partial b'' / \partial T, & c''' &= -\partial c'' / \partial T. \end{aligned} \quad (\text{A11})$$

Für Gl. (A10) gilt das oben Gesagte.

Aus Gl. (24) und (A7) folgt für die molare Zusatzenthalpie

$$\bar{H}^E = x_2(1 - x_2) [a'''' + b'''' x_2 + c'''' x_2^2] \quad (\text{A12})$$

$$\begin{aligned} \text{mit} \quad a'''' &= a''' - T \cdot \partial a''' / \partial T, \\ b'''' &= b''' - T \cdot \partial b''' / \partial T \\ \text{und} \quad c'''' &= c''' - T \cdot \partial c''' / \partial T. \end{aligned} \quad (\text{A13})$$

Man sieht, daß durch die Differentiation die überlagerten Terme mit C_0 und D_0 herausfallen. Gl. (A12) stimmt mit Gl. (31) völlig überein.

Herrn Prof. Dr. R. HAASE danke ich für wertvolle Hinweise und für die freundliche Unterstützung der Arbeit.

The Phase Diagram of the System Li_2SO_4 — K_2SO_4 from Differential Thermal Analysis

KJELL SCHROEDER and ARNOLD KVIST

Department of Physics, Chalmers University of Technology, Göteborg

(Z. Naturforsch. **24 a**, 844—847 [1969]; received 2 January 1969)

The phase diagram of Li_2SO_4 — K_2SO_4 has been determined by differential thermal analysis. By making use of an improved method, the sensitivity of the measurements has been increased and we have found a number of new transitions, especially in the lithium sulphate rich region. We have also detected a new transition in LiKSO_4 at 672 °C. The new transitions have lead to an unusually complicated phase diagram compared with other sulphates. Some of the results have been checked by measuring the electrical conductivities of the phases. NFA (9014)

About 60 years ago NACKEN¹ determined the phase diagrams of some binary sulphate systems by means of thermal analysis. OYE² used concentration cells for the determination of the phase diagram of Li_2SO_4 — Ag_2SO_4 and we have studied the system Li_2SO_4 — Na_2SO_4 by means of differential thermal analysis. Except for these investigations only a number of liquidus curves have been studied by Russian authors.

Since both the phase diagrams of Li_2SO_4 — Na_2SO_4 and Li_2SO_4 — Ag_2SO_4 given by NACKEN¹ were incorrect and since we in this laboratory have made a number of transport measurements in Li_2SO_4 —

K_2SO_4 (l.c.³⁻⁶), we decided to check whether also this phase diagram should be corrected. Already some preliminary measurements showed a much greater number of transitions than expected and than NACKEN had found.

In a conventional DTA experiment, the thermocouples are generally not in direct contact with the sample, but shielded with a tube of glass or metal. This is generally necessary due to corrosion, but leads to a comparably low sensitivity, especially if we have several transitions with small temperature differences. We have, however, found that it is possible to use Platinel II thermocouples in direct

¹ R. NACKEN, Neues Jahrb. Mineral. Geol., Beilageband **24**, 23 [1907].

² H. OYE, Thesis, Trondheim 1963.

³ V. LJUBIMOV and A. LUNDÉN, Z. Naturforsch. **21 a** 1592 [1966].

⁴ A. LUNDÉN and V. LJUBIMOV, Z. Naturforsch. **23 a**, 1558 [1968].

⁵ A. KVIST, Z. Naturforsch. **21 a**, 1221 [1966].

⁶ B. AUGUSTSSON and A. KVIST, Z. Naturforsch. **22 a**, 1177 [1967].