

Aktivität des AgCl und Austauschstromdichte des Silbers in KAlCl_4^- - und $\text{LiCl}-\text{KCl}$ -Schmelzen

K. SCHULZE und H. HOFF

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Metallkunde, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 26 a, 1472–1477 [1971]; eingegangen am 28. Mai 1971)

The reduction of Ag^+ -ions (exchange current density i_0 and charge transfer coefficient α) dissolved in an equimolar mixture of $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ is studied by the double pulse method. By a comparison with the exchange current densities of silver in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ -melts the influence of the different structures of the electrolytes on the charge transfer is investigated. The great difference in the activity coefficient of silverchloride ($\gamma_{\text{AgCl}}[\text{LiCl}-\text{KCl}] = 2.2$ and $\gamma_{\text{AgCl}}[\text{KAlCl}_4^-] = 82.3$) is rather determined by the very limited solubility of the Cl^- -ions in the AlCl_4^- -sublattice than by the activity of the silver ion.

Einleitung

Ein Vergleich zwischen den Austauschstromdichten eines Metalls, dessen Ionen in verschiedenartigen Elektrolyten gelöst sind, verlangt die Kenntnis der Einzelionen-Aktivitäten, sofern man nicht ideales Mischungsverhalten voraussetzen kann.

LAITINEN und TISCHER¹ bestimmten die Austauschstromdichte von Ag in dem System $\text{AgCl}-\text{LiCl}-\text{KCl}$ bei 450 °C. Eine Extrapolation der EMK-Messungen von YANG und HUDSON² zu kleineren Konzentrationen ($N_{\text{AgCl}} < 10^{-3}$) lässt die Annahme zu, daß der Aktivitätskoeffizient des AgCl in dieser Schmelze nicht wesentlich von eins verschieden ist. In Alkali-Aluminiumchlorid-Schmelzen sollte dagegen durch die von ANDERS und PLAMBECK³ vermutete Komplexbildung des Silbers eine starke Abweichung vom idealen Verhalten erwartet werden.

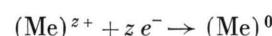
Das Ziel der Arbeit bestand darin, die Konzentrationsabhängigkeit der Austauschstromdichte des Silbers im äquimolaren Gemisch aus $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ mit AlCl_4^- -Komplexen als dominierende Anionen zu bestimmen und durch einen Vergleich mit den Ergebnissen im $\text{LiCl}-\text{KCl}$ -System zu einer Aussage über das Verhältnis der Einzelionen-Aktivitäten des Silbers in den beiden Elektrolyten zu kommen. Des weiteren sollte die Theorie von GRAVES und INMAN⁴ überprüft werden, nach der eine Änderung der

Struktur der elektrischen Doppelschicht durch einen Wechsel des Lösungsmittels die Austauschstromdichten beeinflußt.

Neben den elektrodenkinetischen Messungen wurde die Aktivität des Silberchlorides in der KAlCl_4^- - und in der $\text{LiCl}-\text{KCl}$ -Schmelze bestimmt.

Theorie

Der Entladungsvorgang eines Metallions an einer Metall-Elektrode



kann mit einer bimolekularen Reaktion verglichen⁵ und die Geschwindigkeit des Vorganges der Gleichgewichts-Konzentration $\bar{c}_{(\text{Me})^{z+}}$ des am Durchtritt beteiligten Ions proportional gesetzt werden. Die Bestimmung der charakteristischen Größen, wie Austauschstromdichte i_0 , Durchtrittsfaktor α und Durchtrittswertigkeit z erfolgt über die Durchtrittsgleichung. Unter Berücksichtigung von vor- bzw. nachgelagerten Reaktionen mit eingestelltem chemischen Gleichgewicht wird $c_{(\text{Me})^{z+}}$ durch das Massenwirkungsgesetz ersetzt⁶. Die Aktivitätskoeffizienten aller am Gleichgewicht beteiligten Ionen werden in diesem Fall in die Gleichgewichtskonstante einbezogen.

Für einen Vergleich der Standard-Geschwindigkeitskonstanten k_s desselben Metalls in verschiedenen Salzschmelzen und im Hinblick auf die spätere

Sonderdruckanforderungen an Dipl.-Ing. K. SCHULZE, MPI für Metallforschung, Institut f. Metallkunde, D-7000 Stuttgart, Seestraße 75.

¹ H. A. LAITINEN u. R. P. TISCHER, Techn. Rep. No. 8, Office Ordnance, Research and Diamond Fuse Laboratory, Project No. 1486 [1959].

² L. YANG u. R. G. HUDSON, Trans. Met. Soc. AIME **215**, 589 [1959].

³ U. ANDERS u. J. A. PLAMBECK, Can. J. Chem. **47**, 3055 [1969].

⁴ A. D. GRAVES u. D. INMAN, J. electroanal. Chem. **25**, 349, 357 [1970].

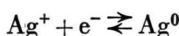
⁵ P. DELAHAY u. T. BERZINS, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6448 [1955].

⁶ K. VETTER, Elektrochemische Kinetik, Springer-Verlag, Berlin 1961, S. 113.



Verknüpfung mit der Nernstschen Gleichung ist es zweckmäßig, die Aktivität $\bar{a}_{(Me)^{2+}}$ in die Durchtritts-gleichung einzuführen, da die Aktivitätskoeffizienten $\gamma_{(Me)^{2+}}$ im Bereich kleiner Metallionenkonzentrationen sehr stark voneinander abweichen können. Wegen der Potentialabhängigkeit der Durchtrittsreaktion muß außerdem auf das gleiche Elektrodenpotential bezogen werden. Beschränkt man sich, wie im vorliegenden Falle, auf reine Chloridschmelzen, so ist es zweckmäßig, die Cl^-/Cl_2 -Elektrode als Bezugselektrode zu wählen, deren Potential unter den Standard-Bedingungen $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$ und $a_{\text{Cl}^-} = 1$ definitionsgemäß gleich Null gesetzt wird.

Die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion



bei Stromfluß läßt sich demnach durch den allgemeinen Ausdruck

$$i_F = F [k_r \exp\{\alpha \Phi \varepsilon_{\text{Ag}^+}\} - a_{\text{Ag}^+} k_0 \cdot \exp\{-(1-\alpha) \Phi \varepsilon_{\text{Ag}^+}\}] \quad (1)$$

mit $\Phi = F/R T$

beschreiben, wenn man die Durchtrittswertigkeit $z = 1$ setzt und k_r bzw. k_0 als Geschwindigkeitskonstante für die Hin- und Rückreaktion bei $\varepsilon_{\text{Ag}^+} = 0$ definiert. a_{Ag^+} ist die Aktivität des Silberions bei Stromfluß. Für die Silberelektrode kann in geschmolzenen Salzen bei hohen Temperaturen $a_{\text{Ag}^0} = 1$ gesetzt werden. $\varepsilon_{\text{Ag}^+}$ stellt das stromabhängige Potential der Silberelektrode bezogen auf die Chlorelektrode dar.

Für das elektrochemische Gleichgewicht $i_F = 0$ ergibt sich aus Gl. (1):

$$i_0 = F k_r \exp\{\alpha \Phi \varepsilon_{0, \text{Ag}^+}\} = F \bar{a}_{\text{Ag}^+} k_0 \cdot \exp\{-(1-\alpha) \Phi \varepsilon_{0, \text{Ag}^+}\}. \quad (2)$$

Das Gleichgewichtspotential der Silberelektrode $\varepsilon_{0, \text{Ag}^+}$ und die Aktivität der Silberionen \bar{a}_{Ag^+} bei $i_F = 0$ sind durch die Nernstsche Gleichung verknüpft

$$\varepsilon_{0, \text{Ag}^+} = E_{0, \text{Ag}^+} + \frac{R T}{F} \ln \bar{a}_{\text{Ag}^+}, \quad (3)$$

in der E_{0, Ag^+} das Standard-Potential der Ag-Elektrode bei $\bar{a}_{\text{Ag}^+} = 1$ bedeutet und mit $E_{0, \text{Cl}^-} = 0$ das Standard-Bildungspotential des AgCl darstellt.

Ersetzt man in Gl. (2) $\varepsilon_{0, \text{Ag}^+}$ durch die Beziehung (3), so ergibt sich die Austauschstromdichte als

Funktion der Einzelionen-Aktivität des Silberions

$$i_0 = F k_r \bar{a}_{\text{Ag}^+}^2. \quad (4)$$

In der Definition der Standard-Geschwindigkeitskonstanten

$$k_s = k_r \exp\{\alpha \Phi E_{0, \text{Ag}^+}\} = k_0 \exp\{-(1-\alpha) \Phi E_{0, \text{Ag}^+}\} \quad (5)$$

geht über k_r bzw. k_0 das Bezugspotential der Chlor-elektrode, in unserem speziellen Falle mit E_{0, Ag^+} das Standard-Bildungspotential des AgCl ein, das für $a_{\text{AgCl}} = 1$ und $p_{\text{Cl}_2} = 1 \text{ atm}$ angegeben ist.

Aus der Verknüpfung von kinetischen (i_0 , α) mit thermodynamischen (a_{AgCl}) Messungen des AgCl in KAlCl_4 und $\text{LiCl}-\text{KCl}$ können durch Vergleich Rückschlüsse auf die Einzelionen-Aktivität des Silbers gezogen werden.

Versuchsdurchführung der kinetischen Messungen

Die Bestimmung der Austauschstromdichte i_0 des Silbers in KAlCl_4 erfolgte nach der Doppel-Impuls-Methode mit der bereits beschriebenen Mikroelektroden-Anordnung⁷. Die Reversibilität der Bezugselektrode (Silberdraht) kann auf Grund der in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ ermittelten Austauschstromdichte¹

$$i_{0, \text{Ag}} = 0,6 \text{ A/cm}^2 (723 \text{ }^\circ\text{K}, c_{\text{Ag}^+} = 10^{-6} \text{ mol/cm}^3)$$

vorausgesetzt werden. Da die Durchtrittsüberspannung bei Temperaturen über $600 \text{ }^\circ\text{K}$ und mit Ag^+ -Gehalten $> 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ wesentlich unter 1 mV liegt, wurde die maximale Ag^+ -Konzentration zu 10^{-5} mol/cm^3 und der Temperaturbereich zwischen 550° und 620°K gewählt. Der Silberionengehalt wurde durch Zugabe von AgCl reguliert, da durch Korrosionsvorgänge^{8, 9} während der anodischen Auflösung Konzentrationen unter 10^{-5} mol/cm^3 schwierig einzustellen waren. Sowohl der AlCl_3 - als auch der AgCl-Gehalt wurden vor und nach jedem Versuch mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ relativ für AlCl_3 und $0,0001\%$ absolut bestimmt. Da Änderungen der Ag^+ -Konzentration von $\pm 5\%$ über die gesamte Versuchsdauer nachgewiesen sind, können die Abweichungen während der einzelnen Messungen bei konstanter Temperatur zu $\pm 1\%$ abgeschätzt werden. Die Stromdichte-Potential-Kurven für reine Durchtrittshemmung wurden durch Vorgabe katho-

⁷ H. HOFF, Ber. Bunsenges., im Druck.

⁸ K. SCHULZE u. H. HOFF, Ber. Bunsenges. 4, 687 [1970].

discher und anodischer Stromdichten i_2 zwischen 0 und 168 mA/cm² und gleichzeitiger Variation der Länge t_1 des ersten Impulses zwischen 3 und 13 μ sec bei konstanter Stromdichte i_2 ermittelt.

Ergebnisse der Doppel-Impuls-Methode

In Abb. 1 ist die gemessene Gesamtüberspannung für kathodische Stromdichten i_2 von 56, 84, 112 und 140 mA/cm² als Funktion von $t_1^{1/2}$ μ sec^{1/2} für

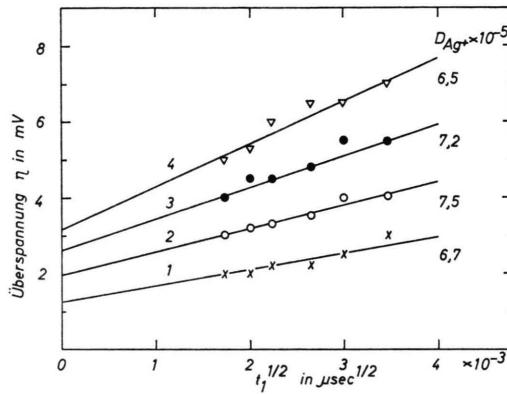


Abb. 1. Abhängigkeit der Überspannung von der Impulsdauer t_1 . $c_{\text{Ag}^+} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$; $T = 604^\circ\text{K}$;
 1) $i_2 = 56 \text{ mA/cm}^2$; $i_0 = 2,33 \text{ A/cm}^2$; $D_{\text{Ag}^+} = 6,7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,
 2) $i_2 = 84 \text{ mA/cm}^2$; $i_0 = 2,18 \text{ A/cm}^2$; $D_{\text{Ag}^+} = 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,
 3) $i_2 = 112 \text{ mA/cm}^2$; $i_0 = 2,24 \text{ A/cm}^2$; $D_{\text{Ag}^+} = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$,
 4) $i_2 = 140 \text{ mA/cm}^2$; $i_0 = 2,36 \text{ A/cm}^2$; $D_{\text{Ag}^+} = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$.

$T = 604^\circ\text{K}$ und $c_{\text{Ag}^+} = 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ als Beispiel dargestellt. Der Ordinatenabschnitt bei $t_1 = 0$ entspricht der Durchtrittsüberspannung

$$\eta_D = (R T / F) \cdot (i_2 / i_0).$$

Für $t_1 < 10 \mu\text{sec}$ vereinfacht sich die von DELAHAY¹⁰ angegebene Beziehung, womit die Steigung der Geraden in Abb. 1 gegeben ist durch

$$\frac{\partial \eta}{\partial (t_1^{1/2})} = \frac{R T}{F^2} \cdot \frac{4}{3 \pi^{1/2}} \cdot i_2 \cdot \frac{1}{(D_{\text{Ag}^+})^{1/2} \cdot c_{\text{Ag}^+}}. \quad (6)$$

Unter der Annahme¹⁰, daß \bar{a}_{Ag^+} mit der analytisch bestimmmbaren Konzentration c_{Ag^+} identisch ist, kann aus (6) in erster Näherung der Diffusionskoeffizient der Silberionen D_{Ag^+} berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 mit aufgenommen. Der aus 48 Meßreihen gemittelte Wert des Diffusionskoeffizien-

ten $D_{\text{Ag}^+} = (7 \pm 0,7) \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ für den Temperaturbereich von 560° bis 600°K und einer Silberionen-Konzentration zwischen $6 \cdot 10^{-6}$ und $8 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ ist vergleichbar mit den aus chronopotentiometrischen Messungen in LiCl - KCl^{11, 12} erhaltenen Daten. Der Fehler ist im wesentlichen durch den von Wanderwellen gestörten Abgleich auf die horizontale Tangente zu Beginn des 2. Impulses bedingt.

Für Überspannungen $\eta_D \ll R T / F \approx 50 \text{ mV}$ kann die Austauschstromdichte i_0 direkt aus dem Durchtrittswiderstand

$$R_D = \frac{\eta (t_1=0)}{i_2} = \frac{R T}{F} \cdot \frac{1}{i_0}$$

berechnet werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt. Auf Grund der Korrosion waren die Messungen bei Gehalten unter $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$ mit einer großen Streubreite behaftet. Die Temperaturabhängigkeit der Austauschstromdichte ist in dem untersuchten Konzentrationsbereich durch eine Aktivierungsenergie von $4 \pm 1 \text{ kcal/mol}$ gegeben.

Der Durchtrittsfaktor α wurde unter der Annahme des Ein-Elektronenschrittes $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}^0$ aus der ALLEN-HICKLING-Auftragung¹³ zu

$$\alpha = 0,85 \pm 0,02$$

gewonnen (siehe Tab. 1).

Tab. 1. Austauschstromdichte i_0 [A/cm^2] und Durchtrittsfaktor α von Silber in KAlCl_4 .

[°K]	N_{AgCl}	\bar{c}_{Ag^+} mol/cm^3 $\cdot 10^6$	i_0 [A/cm^2]	α
723	$5,3 \cdot 10^{-4}$	7,52	4,4	
609		7,92	3,94	0,81
585		8,0	3,8	0,83
558		8,1	3,7	0,85
723	$4,67 \cdot 10^{-4}$	6,64	2,65	
603		6,99	1,5	0,85
578		7,08	1,24	0,87
554		7,15	0,85	0,86
723	$4,71 \cdot 10^{-4}$	6,7	3,2	
621		7,0	2,1	0,86
602		7,1	1,97	0,86
578		7,15	1,86	0,86
554		7,2	1,67	
723	$4,12 \cdot 10^{-4}$	5,87	3,1	
604		6,19	2,32	0,86
575		6,29	1,90	0,80
558		6,42	1,42	

¹⁰ P. DELAHAY, H. MATSUDA u. S. OKA, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 5077 [1959].

¹¹ H. A. LAITINEN u. R. A. OSTERYOUNG, in: "Fused Salts" (ed. SUNDHEIM), McGraw-Hill, London 1964.

¹² Y. K. DELIMARSKII u. B. F. MARKOV, in: "Electrochemistry in Fused Salts" (ed. R. E. WOOD), Sigma Press, Washington D.C. 1961.

¹³ P. L. ALLEN u. A. HICKLING, Trans. Faraday Soc. **53**, 1626 [1957].

Die aus dem Produkt $i_1 \cdot t_1$ ermittelten Doppelschichtkapazitäten sind als Funktion der Temperatur in Abb. 2 (Kurve 1) dargestellt. Durch eine Korrek-

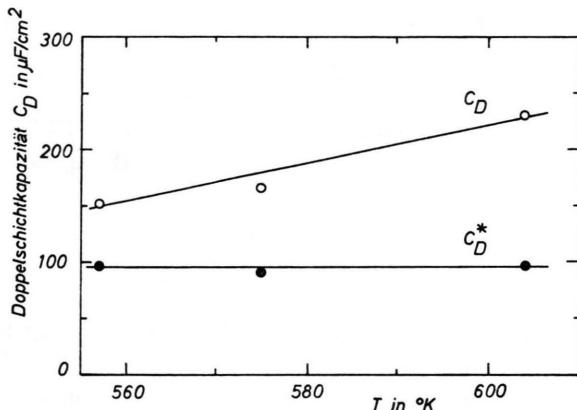


Abb. 2. Doppelschichtkapazität von Silber in KAlCl_4 als Funktion der Temperatur; $c_{\text{Ag}^+} = 7 \cdot 10^{-6} \text{ mol/cm}^3$; C_D^* korrigiert.

tur unter Berücksichtigung des Faradayschen Stromes¹⁴ verschwindet die Temperaturabhängigkeit von C_D^* (Kurve 2). Als Mittelwert ergibt sich

$$C_D^* \approx 100 \mu\text{F/cm}^2.$$

Aktivitätsmessungen

Die Aktivität des Silberchlorids a_{AgCl} in der äquimolaren $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ -Schmelze wurde mit der Bildungskette



für die beiden Temperaturen $T = 723^\circ\text{K}$ und 653°K in der von STEINLE¹⁵ beschriebenen Zelle unter Verwendung von glasartiger Kohle als Elektrodenmaterial bestimmt.

Die Gleichgewichtsspannung $\varepsilon_{0, \text{AgCl}}$ in Abhängigkeit vom Molenbruch N_{AgCl} ist in Abb. 3 dargestellt. Die Steigung der Geraden entspricht dem aus der Nernstischen Beziehung erwarteten Wert $2,3 R T/F$. Von $N_{\text{AgCl}} = 1,21 \cdot 10^{-2}$ zu höheren Konzentrationen bleibt das Potential $\varepsilon_{0, \text{AgCl}}$ konstant. In chemischen Analysen wurde reines AgCl als Bodenkörper nachgewiesen. Der Meßwert bei Sättigung an AgCl $\varepsilon_{0, \text{AgCl}} = 936 \text{ mV}$ entspricht dem von PELTON und FLENGAS¹⁶ angegebenen Standard-Bildungspotential $E_{0, \text{AgCl}}$ für 723°K . Als mittleren Aktivitätskoeffizienten des Silberchlorides in KAlCl_4 erhält man aus diesen Ergebnissen

$$\gamma_{\text{AgCl}} = a_{\text{AgCl}}/N_{\text{AgCl}} = 82,3.$$

¹⁴ H. HOFF, Dissertation, München 1965.

¹⁵ D. STEINLE, K. SCHULZE u. H. HOFF, eingereicht bei Ber. Bunsenges. Phys. Chem.

¹⁶ A. D. PELTON u. S. N. FLENGAS, J. Electrochem. Soc. 117, 1130 [1970].

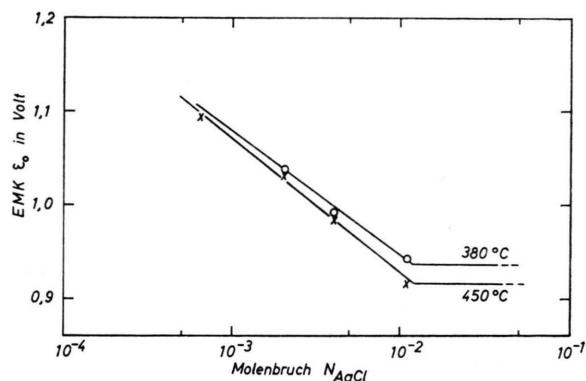


Abb. 3. Bildungspotential von AgCl gelöst in KAlCl_4 .

Die Beobachtung von MOORE¹⁷, daß AgCl in KAlCl_4 fast unlöslich ist, wurde damit bestätigt.

Die Aktivität des AgCl im $\text{LiCl}-\text{KCl}$ -Eutektikum wurde bereits von BOCKRIS und INMAN¹⁸ mit der Konzentrationskette

Ag/AgCl (1,3 m), $\text{LiCl}-\text{KCl}/\text{AgCl}$ (x m), $\text{LiCl}-\text{KCl}/\text{Ag}$, sowie von YANG und HUDSON² mit einer Bildungskette bestimmt. Da sich die angegebenen Aktivitätskoeffizienten γ_{AgCl} für $N_{\text{AgCl}} < 6 \cdot 10^{-2}$ um den Faktor 8,3 unterscheiden, wurden ergänzende Messungen an der Bildungskette in dem für die Doppel-Impuls-Methode geeigneten Bereich von $10^{-4} < N_{\text{AgCl}} < 1,2 \cdot 10^{-3}$ durchgeführt.

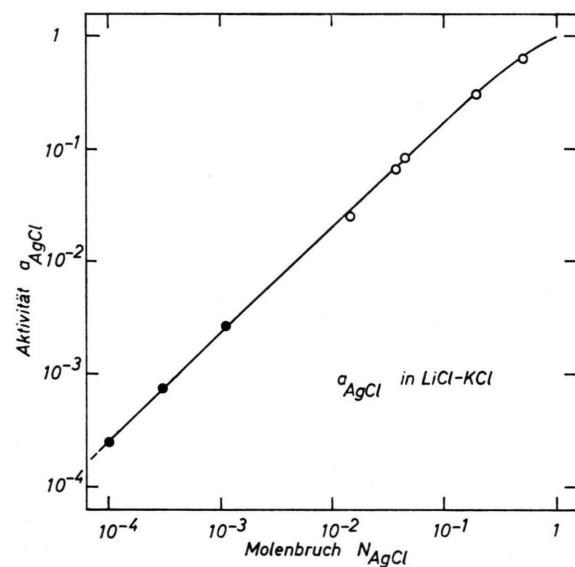


Abb. 4. Aktivität des AgCl gelöst in $\text{LiCl}-\text{KCl}$; $T = 450^\circ\text{C}$.

¹⁷ R. H. MOORE, J. Chem. Eng. Data 8, 164 [1963].

¹⁸ J. O'M. BOCKRIS u. D. INMAN, J. Sci. Instrum. 33, 438 [1956].

Die eigene Meßkurve (siehe Abb. 4) schließt kontinuierlich an die von Yang und Hudson bestimmte an. Der gefundene Aktivitätskoeffizient von $\gamma_{\text{AgCl}} = 2,2$ stimmt gut mit dem von Yang bei höheren Konzentrationen angegebenen Wert von 1,8 überein.

Diskussion der Ergebnisse

In Abb. 5 sind die Austauschstromdichte $i_{0,\text{Ag}}$ in KAlCl_4 und in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ für $T = 723^\circ\text{K}$ als Funktion des Molenbruches $N_{\text{AgCl}} = N_{\text{Ag}^+}$ [siehe Gl. (4)] im doppeltlogarithmischen Maßstab aufgetragen. Die Steigung der eingezeichneten Geraden

$$\log i_0 = \log (F k_s) + \alpha \log \bar{a}_{\text{Ag}^+}$$

mit $\bar{a}_{\text{Ag}^+} = N_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Ag}^+}$ ist für einen konstanten Aktivitätskoeffizienten durch den Durchtrittsfaktor α bestimmt. Der aus der Konzentrationsabhängigkeit von i_0 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ ermittelte Faktor $\alpha = 0,84 \pm 0,05$ stimmt mit dem in KAlCl_4 aus der Allen-Hickling-Auftragung erhaltenen Wert $\alpha = 0,85 \pm 0,02$ gut überein, d. h. die beiden Geraden verlaufen parallel.

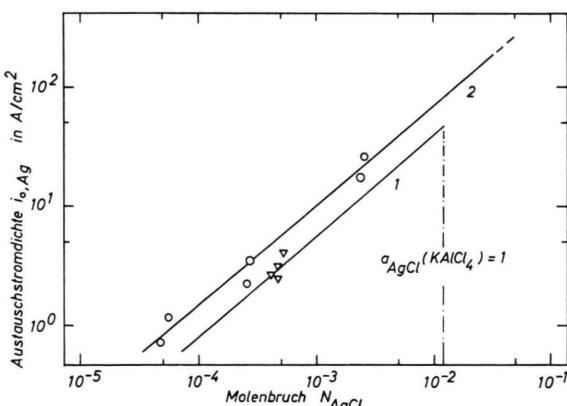


Abb. 5. Austauschstromdichte des Silbers in 1) KAlCl_4 ; 2) $\text{LiCl}-\text{KCl}$ (nach TISCHER); $T = 450^\circ\text{C}$.

Das Verhältnis der Austauschstromdichten beträgt bei konstantem Molenbruch N_{Ag^+}

$$\frac{i_0(\text{LiCl}-\text{KCl})}{i_0(\text{KAlCl}_4)} = 1,865.$$

Die Aktivität \bar{a}_{Ag^+} ist über die Definition des Molenbruches N_{Ag^+} auf 1 Mol der Mischung bezogen. Für einen Vergleich zwischen Stromdichten in A/cm^2 muß die Aktivität auf die Volumeneinheit bezogen

werden. Ersetzt man in Gleichung (4) a_{Ag^+} durch $N_{\text{Ag}^+} \gamma_{\text{Ag}^+}/V^M$, so ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Austauschstromdichten für konstantes N_{Ag^+} die Beziehung (7) zwischen den Einzelionen-Aktivitäten des Silbers

$$\frac{\gamma_{\text{Ag}^+}(\text{LiCl}-\text{KCl})}{\gamma_{\text{Ag}^+}(\text{KAlCl}_4)} = 1,865^{1/\alpha} \left[\frac{V^M(\text{LiCl}-\text{KCl})}{V^M(\text{KAlCl}_4)} \right]. \quad (7)$$

Mit den bestimmten Werten¹⁹ für die Dichte $\rho_{\text{KAlCl}_4} = 1,477 \text{ [g/cm}^3]$, $\rho_{\text{LiCl}-\text{KCl}} = 1,648 \text{ [g/cm}^3]$ folgt für den Quotienten der Gl. (7)

$$\frac{\gamma_{\text{Ag}^+}(\text{LiCl}-\text{KCl})}{\gamma_{\text{Ag}^+}(\text{KAlCl}_4)} \approx 1.$$

In einer Auftragung der Austauschstromdichten über der Aktivität pro Volumeneinheit fallen die parallel verlaufenden Geraden zusammen. Der Entladungsvorgang des Silbers ist also im Hinblick auf den Durchtrittsfaktor α und die Austauschstromdichte in beiden Elektrolyten trotz der unterschiedlichen Anionen und Aktivitäten des Silberchlorides gleich. Die von LAITINEN und TISCHER¹ angegebene Standard-Geschwindigkeitskonstante für Ag/Ag^+ $k_s = 0,65$ gilt folglich auch in der KAlCl_4 -Schmelze.

Auf Grund der geringen AgCl -Löslichkeit von $c_{\text{AgCl}} = 1,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ bei 723°K ist die maximale Austauschstromdichte im geschmolzenen KAlCl_4 mit $i_0 = 46 \text{ A/cm}^2$ festgelegt.

Da sich die Aktivitätskoeffizienten γ_{AgCl} des im $\text{LiCl}-\text{KCl}$ -Eutektikum und des in der KAlCl_4 -Schmelze gelösten Silberchlorids bei $N_{\text{AgCl}} < 10^{-2}$ um einen Faktor 37 unterscheiden, das Verhältnis der Einzelionen-Aktivitäten des Silbers aber gleich eins ist, müssen die Aktivitäten der Chlorionen stark differieren. Wie Strukturuntersuchungen von Alkali-chlorid-Aluminiumchlorid-Schmelzen¹⁵ im Bereich der äquimolaren Zusammensetzung gezeigt haben, ist das dominierende Anion der AlCl_4 -Komplex. Die Konzentration an Cl^- -Ionen, die mit dem Aluminiumchlorokomplex im Gleichgewicht steht, fällt für $N_{\text{AlCl}_4} > 0,5$ um mehrere Zehnerpotenzen auf etwa $N_{\text{Cl}^-} = 10^{-5}$ bis 10^{-6} , abhängig vom Alkalion. Die Löslichkeit von Alkalichlorid in Schmelzen der 50 : 50 Mol-Proz.-Zusammensetzung MeAlCl_4 ist sehr gering, wie aus dem steilen Anstieg der Liquiduslinie der Systeme $\text{MeCl}-\text{AlCl}_3$ hervorgeht²⁰⁻²². Im System $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ bilden sich zwei flüssig

¹⁹ K. SCHULZE u. H. HOFF, eingereicht bei J. Chem. Eng. Data.

²⁰ I. KENDALL, E. D. CRITTENDEN u. H. K. MILLER, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 963 [1923].

²¹ W. FISCHER u. A. L. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **306**, 1 [1960].

²² J. S. MOROZOV u. A. T. SIMONICH, Zh. Neorg. Khim. **2**, 1907 [1957].

sige Phasen aus, die vorwiegend aus KAlCl_4 , bzw. $\text{LiCl}-\text{KCl}$ mit geringen Konzentrationen an AlCl_3 bestehen. Das Auftreten dieser Mischungslücke²³ kann damit erklärt werden, daß die über die stöchiometrische Zusammensetzung hinausgehenden Chlorionen aus dem Anionenteilgitter der AlCl_4^- -Tetraeder²⁴ verdrängt werden und eine gesonderte Phase aufbauen.

²³ K. SCHULZE u. H. J. ENGELL, *Erzmetall* **22**, 87 [1969].

In Analogie zu den Erkenntnissen über den Aufbau der reinen Alkalichlorid-Aluminiumchlorid-Systeme kann man schließen, daß der hohe Aktivitätskoeffizient $\gamma_{\text{AgCl}} = 82,3$ im KAlCl_4 -Elektrolyten durch die geringe Löslichkeit der Chlorionen im AlCl_4^- -Teilgitter, d. h. durch die hohe Einzelionen-Aktivität der Chlorionen, bestimmt wird.

²⁴ N. C. BAENZIGER, *Acta Cryst.* **4**, 216 [1951].

Messung der Diffusion und des Isotopeneffektes von Silber in Blei*

CHR. HERZIG, TH. HEUMANN und D. WOLTER

Institut für Metallforschung der Universität Münster (Westfalen)

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1477—1484 [1971]; eingegangen am 28. Juni 1971)

Zur Klärung des Diffusionsmechanismus wurde die Diffusion und der Isotopeneffekt von Silber in Blei untersucht. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten stimmen sehr gut mit den Werten anderer Autoren überein.

Der Isotopeneffekt von Ag^{105} und Ag^{111} in Blei wurde nach dem üblichen Schichtentrennungsverfahren bestimmt. Die Trennung der Impulsraten der beiden Isotope erfolgte einmal auf Grund ihrer unterschiedlichen Halbwertszeit und zum anderen auf Grund ihrer unterschiedlichen Zerfalls-eigenschaften (β - γ -Trennung).

Für den Isotopeneffekt wurde der Wert $E \approx 1$ ermittelt. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Diffusion von Ag in Pb im wesentlichen über Zwischengitterplätze abläuft.

Einführung

Die Diffusion von Silber in Blei erfolgt dicht unterhalb der Schmelztemperatur etwa um den Faktor 500 schneller als die Blei-Selbstdiffusion. Die Aktivierungsenthalpie für die Fremddiffusion des Silbers beträgt ca. 14,4 kcal/mol und ist, verglichen mit derjenigen der Selbstdiffusion von 28 kcal/mol, sehr niedrig.

Es wird vielfach angenommen, daß Silber in Blei nicht über Leerstellen diffundiert, da die niedrige Aktivierungsenthalpie für diesen Mechanismus nur dann zu verstehen wäre, wenn durch den Einbau der Silberatome in die Bleimatrix vor allem die Bildungsenthalpie der Leerstellen außerordentlich stark erniedrigt würde. In diesem Fall fordert die Theorie, daß die Selbstdiffusion von Blei durch Zulegieren von Silber stark erhöht wird, was jedoch nicht beobachtet werden konnte. Die niedrige Aktivierungs-

enthalpie läßt vielmehr vermuten, daß Silber in Blei über Zwischengitterplätze diffundiert. Allerdings ist die aus dem Atomradius berechnete Oktaederlücke im kubisch-flächenzentrierten Blei viel zu klein, um ein Silberatom darin aufzunehmen zu können. ANTHONY¹ vermutete daher, daß weniger die Größe der Atomradien als vielmehr die der Ionenradien ein Kriterium für die Löslichkeit auf Zwischengitterplätzen ist.

Bezieht man sich auf die Ionenradien von Silber und Blei, so ergibt sich keine Überlappung der Ionen.

Eine Möglichkeit, Aufschluß über die Platzwechselvorgänge zu erhalten, ergibt sich durch die Messung des von SCHOEN² definierten Isotopeneffektes E :

$$E = \frac{D_a/D_b - 1}{(m_b/m_a)^{1/2} - 1}, \quad (1)$$

wobei D_a , D_b die Diffusionskoeffizienten und m_a , m_b die Massen der beiden Isotope bedeuten. Für

¹ T. ANTHONY, Vacancies and Interstitials in Metals, p. 935 ff., Proceedings of the International Conference held at Jülich, Germany 1968, North-Holland Publ. Co., Amsterdam 1970.

² A. H. SCHOEN, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 524 [1958].

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Münster v. 22.—24. 3. 1971. Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. TH. HEUMANN, Institut für Metallforschung, Westfäl. Wilhelms-Universität, D-4400 Münster (Westf.), Steinfurter Straße 107.