

Bestimmung von Komplexen in Alkalichloroaluminat-Schmelzen aus Aktivitätsmessungen

K. Schulze, D. Steinle und H. Hoff

Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1847–1853 [1973]; eingegangen am 27. Juli 1973)

Determination of Complexes in Alkalichloroaluminate-Melts from Activity Measurements

The activity of aluminiumchloride in NaCl -, RbCl -, CsCl -containing electrolytes has been measured by the formation cell $\text{Al}(\text{s})/\text{AlCl}_3\text{-MeCl}(\text{l})/\text{Cl}_2(\text{g})/\text{C}$. The EMF depends strongly on the ratio of AlCl_3 : MeCl and is characterized by a steep decrease of the equimolar composition. Accounting for three coupled equilibria between the 5 species Al_2Cl_7^- , Al_2Cl_6^- , AlCl_4^- , Al^{3+} , Cl^- the activity as a function of concentration can be calculated very precisely. The distribution of the aluminiumchlorocomplexes is discussed for varying melt compositions.

Einleitung

Die niedrigschmelzenden Mischungen aus Aluminiumchlorid und den Alkalichloriden gewinnen in der Grundlagenforschung und in der Technik der Al-Abscheidung an Bedeutung¹. Für zahlreiche Transport-, Elektrokristallisations-^{2a, 2b} und EMK-Messungen³ werden diesen Salzen als protonenfreiem Lösungsmittel andere Halogenide zugesetzt.

Moore, Morrey und Voiland⁴ bringen die Reduktion von Uransalzen mit metallischem Aluminium mit der Komplexbildung des Aluminiums in diesen Elektrolyten in Verbindung.

Dewing⁵ und Grothe⁶ postulieren die Existenz von AlCl_4^- -Komplexen in der flüssigen Phase aus Dampfdruck-, bzw. aus EMK-Messungen. Mit der Methode der Röntgen-, bzw. mit der Raman-Spektroskopie bestimmten Baenziger⁷ und Balasubrahmanyam⁸ die Symmetrie der AlCl_4^- -Tetraeder. Oye und Gruen⁹ wiesen durch Raman-spektroskopische Untersuchungen Al_2Cl_7^- -Komplexe nach. Die Gleichgewichtskonstante zwischen AlCl_4^- und Al_2Cl_7^- in NaCl - AlCl_3 ermittelten Trémillon und Letisse¹⁰ aus Säure-Base-Reaktionen.

Krohn¹¹ nahm bei 50 Mol-% erste EMK-Messungen zur Bestimmung der Al_2Cl_6^- -Aktivität bei verschiedenen Alkalichloriden vor.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, mit einer verbesserten Chlorelektrode, d. h. unter Verwendung glasartiger Kohle aus EMK-Messungen die in diesem Schmelzen vorliegenden Gleichgewichtskonzen-

trationen der einzelnen Spezies in Abhängigkeit vom Alkaliion im Bereich der äquimolaren Zusammensetzung zu bestimmen.

Experimentelles

Die Meßzelle entsprach weitgehend der von Krohn¹¹ angegebenen Anordnung. Sämtliche Gummistopfen waren jedoch durch Glasschliffe ersetzt worden, so daß die gesamte Zelle evakuiert, ausgeheizt und mit hochreinem Argon gespült werden konnte. Kathoden- und Anodenraum waren durch eine Quarzfritte getrennt.

Der Elektrolyt (AlCl_3 -puriss. der Firma Fluka und Alkalichlorid suprapur der Firma Merck) wurde in einer Quarzapparatur unter HCl - und anschließender Ar-Bespülung erschmolzen. Mit einer etwa 12-stündigen Vorelektrolyse bei 1,8 V Zellspannung in der Meßzelle zwischen einer gesonderten Al- und Kohleelektrode wurde die Schmelze einer zusätzlichen Reinigung unterzogen. Die Al-Elektroden bestanden aus VAW-Raffinal 99,999%. Vor dem Einbau wurde die Oberfläche der Elektroden in einem Bad aus konz. HF und konz. HNO_3 abgeätzt. Als Kohlen für die Chlorelektrode fanden anfangs Rohre aus RM-EK 48 und RW-EK 58 der Ringsdorff-Werke Verwendung. Um die Dreiphasengrenze Kohle – Chlor – Elektrolyt zu vergrößern, waren die Rohre unten durch Kohlescheiben mit 0,2 mm Bohrungen verschlossen. Ein häufiges Aufquellen dieser Kohlen in Schmelzen mit mehr als 50 Mol-% AlCl_3 und die gefundenen Abhängigkeiten der EMK von der Kohlensorte (siehe Abb. 2) führte zur Verwendung von glasartiger Kohle. Durch die Art der Chlorbepülung (siehe Abb. 1) wurde ein enger Kontakt zwischen dem Gas und der Kohle gewährleistet und damit die Einstellung des Potentials ver-

Sonderdruckanforderungen an Dr. Ing. K. Schulze, Max-Planck-Institut für Metallforschung, Labor für Reinststoffe, D-7000 Stuttgart 80, Büsnauer Straße 175.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

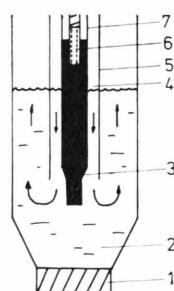


Abb. 1. Chlor-Kohle-Elektrode. 1. Quarzfritte, 2. Elektrolyt, 3. glasartige Kohle, 4. Gasraum (Chlor), 5. Bespülrohr, 6. Nickelzuleitung, 7. Schutzrohr.

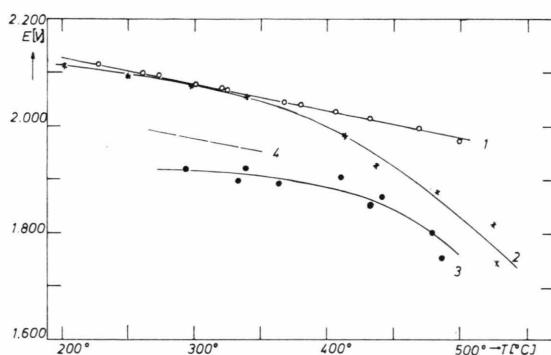


Abb. 2. Einfluß der Kohlesorte auf die EMK der Bildungskette $\text{Al}/\text{AlCl}_3-\text{NaCl}/\text{Cl}_2(\text{C})$. Schmelzzusammensetzung: $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3 = 0,487 : 0,513$; 1. glasartige Kohle, 2. RW-EK 58, 3. RW-EK 48, 4. Spektralkohle (nach Krohn).

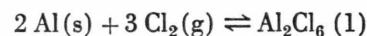
bessert. Mit der gewählten Elektrodenform wurden gut reproduzierbare Ergebnisse erzielt. Glasartige Kohle konnte für beliebig viele Versuche im Konzentrationsbereich zwischen 50 und 66 Mol-% AlCl_3 eingesetzt werden, ohne daß sie eine Veränderung zeigte. Die Kohle wurde oberhalb des Schmelzspiegels aufgeheizt und 1 bis 2 Stunden mit Chlor umspült. Eine Sättigung des Elektrolyten an Chlor war in der Regel nach 2 bis 3 Stunden erreicht. Bei einer mittleren Versuchstemperatur von 450°C blieb das Potential ab einer Durchflußmenge an Chlor von 5 Blasen pro Minute (entsprechend etwa 0,7 ml/min) konstant. Wegen der Dichte- und Viskositätsänderungen der Schmelze mit der Temperatur wurde während der Messung mit etwa 1,5 ml/min gearbeitet. Die Potentialeinstellung an der Chlor-elektrode wurde während der Messungen durch galvanostatische Überspannungsimpulse in anodischer und kathodischer Richtung überprüft.

Der untersuchte Temperaturbereich erstreckte sich von 50°C oberhalb des Schmelzpunktes des betreffenden Salzgemisches bis zu 550°C und wurde stufenweise in Schritten von 20° durchlaufen. Die EMK und die Temperatur der Schmelze wurden auf

einem Linienschreiber registriert. Zur Auswertung kamen nur konstante Wertepaare. Die Differenz in den Potentialen zwischen Aufheiz- und Abkühlkurven war stets kleiner als 10 mV. Nach jedem Versuch wurde die Schmelzzusammensetzung mit einer Genauigkeit von 0,5% relativ analytisch bestimmt.

Meßergebnisse

Die elektrochemische Kette, bestehend aus einer Al- und einer indifferenten Chlor-Kohleelektrode, gestattet die Freie Enthalpie der Reaktion



[gelöst in MeCl-AlCl_3] zu bestimmen.

Wie aus Abb. 2 am Beispiel der Schmelze $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ mit dem Molenbruch $N_{\text{AlCl}_3} = 0,513$ hervorgeht, hat jedoch das Kohlenmaterial einen merklichen Einfluß auf die gemessene EMK. Nur bei der glasartigen Kohle ist die $E(T)$ -Beziehung – unabhängig von der Konzentration – über den gesamten Temperaturbereich linear, während bei den anderen Kohlen ab 350°C ein verstärkter Abfall der Spannung auftritt. Im Gegensatz zu der glasartigen Kohle streuten die Werte der Aufheiz- und Abkühlkurven oberhalb 350°C , sowohl bei der EK 48 mit 0,3% Aschegehalt als auch bei EK 58 (Aschegehalt 0,015%) beträchtlich.

Tab. 1. EMK als Funktion der Temperatur im System $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$.

N_{AlCl_3}	$E(t)$, t in $^\circ\text{C}$
0,496	$E = 2,112 - 4,45 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,497	$E = 2,105 - 4,55 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,502	$E = 2,079 - 5,6 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,51	$E = 2,024 - 4,65 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,525	$E = 1,942 - 5,45 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,53	$E = 1,927 - 5,6 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,55	$E = 1,913 - 6,0 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,57	$E = 1,894 - 6,2 \cdot 10^{-4}(t - 400)$

In Tab. 1 ist die EMK als Funktion der Temperatur für die mit der glasartigen Kohle untersuchten NaCl-AlCl_3 -Schmelzen wiedergegeben. Die maximalen Abweichungen der Meßpunkte von der Geraden betragen ± 5 mV.

Trémillon und Letolle¹⁰ führten potentiometrische Titrationen an den Zellen $\text{Al}/\text{NaAlCl}_4$, NaCl ges. // $\text{NaCl-AlCl}_3/\text{Al}$ und $\text{Al}/\text{NaAlCl}_4$, NaCl ges. // $\text{NaCl-AlCl}_3/\text{Cl}_2$ bei $T = 175^\circ\text{C}$ durch. Aus den Gleichgewichtspotentialen läßt sich die EMK der

Kette $\text{Al} / \text{NaAlCl}_4$, NaCl ges. // NaAlCl_4 , NaCl ges. / Cl_2 zu $E = 2,2$ V berechnen. Die Sättigung der Schmelze an NaCl wird für $T = 175^\circ\text{C}$ bei $N_{\text{AlCl}_3} = 0,497$ erreicht. Eine Extrapolation der $E(T)$ -Kurve für $N_{\text{AlCl}_3} = 0,497$ auf $T = 175^\circ\text{C}$ ergibt mit $E = 2,207$ V eine gute Übereinstimmung.

Im Vergleich zu den von Krohn¹¹ mitgeteilten Ergebnissen liegen die mit der glasartigen Kohle gemessenen Zellspannungen bis zu 100 mV höher.

Bezogen auf die tabellierten Janaf-Daten¹² der freien Standard-Bildungsenthalpie von Aluminiumchlorid sinkt die EMK für $N > 0,54$ bei den hier angegebenen Messungen unter den E_0 -Wert. Bei anderen Potentialmessungen mit Chlorelektroden aus einfachen Kohlensorten wurden das Quellen der Kohlen und die zu niedrigen EMK-Werte mit Graphiteinlagerungsverbindungen in Zusammenhang gebracht. Da die glasartige Kohle keine sichtbare Veränderung zeigt, muß bei einer Erklärung neben den unterschiedlichen Kohlen auch noch der Einfluß des Alkaliions berücksichtigt werden, wie dies von Pelton und Flengas¹³ in Mischungen aus AgCl und Alkalichloriden versucht wurde.

Die Temperaturabhängigkeit der EMK im System $\text{RbCl} - \text{AlCl}_3$ ist in Tab. 2 zusammengefaßt. Die Unterschiede zwischen den mit der glasartigen und den mit Spektralkohle gewonnenen Werten (Ergeb-

Tab. 2. EMK als Funktion der Temperatur im System $\text{RbCl} - \text{AlCl}_3$ und $\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$ *.

N_{AlCl_3}	$E(t)$, t in $^\circ\text{C}$
0,470	$E = 2,2205 - 6,05 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,487	$E = 2,203 - 6,35 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,495	$E = 2,184 - 6,65 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,496	$E = 2,180 - 6,8 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,528	$E = 2,015 - 5,6 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,535	$E = 1,979 - 5,8 \cdot 10^{-4}(t - 400)$
0,53 *	$E = 2,015 - 5,0 \cdot 10^{-4}(t - 400)$

nisse von Krohn¹¹) sind im Vergleich zu den Resultaten für die $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ -Schmelzen geringer. Die Abhängigkeit der EMK vom Molenbruch der Einwaage ergibt sich als isothermer Schnitt durch die Kurvenscharen, zusammengefaßt in den Tab. 1 und 2. Für 450°C zeigt Abb. 3 in den Systemen $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$ (Kurve 1) und $\text{RbCl} - \text{AlCl}_3$ (Kurve 2) die sprunghafte Änderung der EMK bei 50 Mol-%. Bedingt durch den steilen Anstieg der Liquiduskurve bricht Kurve 1 bei $N_{\text{AlCl}_3} = 0,496$ ab, so daß die ausgeprägte S-Form der Kurve 2 nur angedeutet ist.

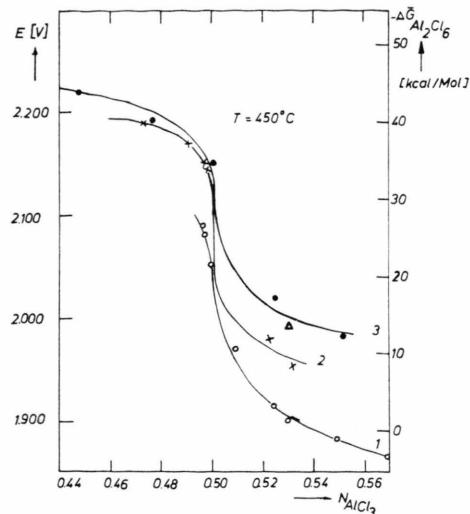


Abb. 3. Konzentrationsabhängigkeit der EMK für $T = 450^\circ\text{C}$; 1. $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$, 2. $\text{RbCl} - \text{AlCl}_3$, 3. $\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$.

Im Hinblick auf die theoretische Behandlung der Meßergebnisse, d. h. die Ermittlung der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Spezies in der Schmelze vom Molenbruch der Einwaage, wurde in Abb. 3 zusätzlich das von Krohn bestimmte System $\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$ (Kurve 3) aufgenommen. Ein mit der glasartigen Kohle bei $N = 0,53$ gemessener Wert (mit Δ markiert) liegt innerhalb der Streubreite der übrigen Meßdaten dieses Systems.

Modellvorstellungen

Bei der theoretischen Behandlung der Ergebnisse wurden, analog zu den Rechnungen von Krohn¹¹, zunächst die 2 Gleichgewichte

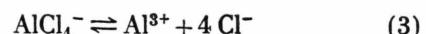


und



berücksichtigt.

Aus 2 Punkten (E_1 , N_1 und E_2 , N_2) der Abb. 3 lassen sich die 2 Gleichgewichtskonstanten K_1' und K_2' der Reaktionen (1) und (2) als anpaßbare Parameter bestimmen. Die teilweise unbefriedigende Annäherung an die Meßkurve (siehe Abb. 4) veranlaßte uns, als weitere Spezies in diesen Schmelzen die freien Al^{3+} mit einzubeziehen. Als ein mögliches Gleichgewicht wurde die Reaktion



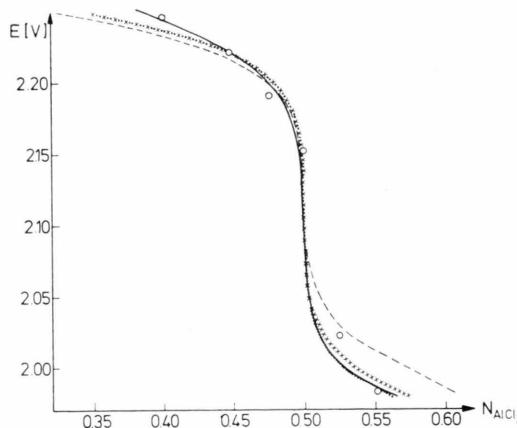


Abb. 4. Berechnete Konzentrationsabhängigkeit der EMK im System $\text{CsCl}-\text{AlCl}_3$ ($T = 450^\circ\text{C}$). — Meßkurve, — 2-Parameter-Modell mit den von Krohn angegebenen Werten für K_1' und K_2' , $\times \times \times$ 2-Parameter-Modell mit selbstermittelten Werten für die Konstanten, · · · 3-Parameter-Modell.

herangezogen. Dieses chemische Gleichgewicht (3) sagt nichts über den Weg aus, auf dem die Al^{3+} entstehen, sondern es beinhaltet nur die Hypothese, daß neben dem im Komplex gebundenen Aluminium auch freie Aluminium-Ionen beständig sind.

Führt man, einem Vorschlag von Førland¹⁴ entsprechend, für die Aktivitäten den totalen Molenbruch aller Teilchen ein, so läßt sich $a_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}$ angeben als

$$a_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = \frac{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-} + n_{\text{AlCl}_4^-} + n_{\text{Al}^{3+}} + n_{\text{Me}^+} + n_{\text{Cl}^-}} \quad (4)$$

n_i bedeutet die Molzahl der Spezies i in der Schmelze. Für 1 Mol Gesamtmischung im System $\text{MeCl}-\text{Al}_2\text{Cl}_6$ sind die n_i unter Berücksichtigung der Elektroneutralität mit der Einwaage $N_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = N$ verknüpft:

$$N = n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-} + \frac{1}{2} n_{\text{AlCl}_4^-} + \frac{1}{2} n_{\text{Al}^{3+}}, \quad (5)$$

$$1 - N = n_{\text{AlCl}_4^-} + n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-} + (n_{\text{Cl}^-} - 3 n_{\text{Al}^{3+}}). \quad (6)$$

Wie die Ergebnisse zeigen, ist die Annahme der idealen Mischung von komplexbildenden Spezies in dem engen Konzentrationsbereich für den vorliegenden Fall (Überschuß an AlCl_4^- -Ionen) gerechtfertigt.

Wie sich aus kinetischen Messungen¹⁵ ergeben hat, ist $n_{\text{Al}^{3+}}$ im Vergleich zur Summe ($n_{\text{AlCl}_4^-} + n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$) stets klein. In erster Näherung kann in den Gleichungen (4) und (6) $n_{\text{Al}^{3+}}$ vernachlässigt werden. Die Aktivität des Al_2Cl_6 — hingegen nur noch mit a bezeichnet — kann somit durch Verknüpfung von (4) mit (5) und (6) geschrieben werden als

$$\begin{aligned} a_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} = a &= \frac{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + 2(1 - N)} \\ &= \exp \left\{ -\frac{6F}{RT} (E - E_0) \right\}. \end{aligned} \quad (7)$$

Entsprechend der Definition der Aktivitäten sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (1) bis (3) gegeben durch

$$K_1 = \frac{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}}{n_{\text{Cl}^-} \cdot a} \quad (8) \quad ; \quad K_2 = \frac{n^2_{\text{AlCl}_4^-}}{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-} \cdot n_{\text{Cl}^-}} \quad (9)$$

$$K_3 = \frac{n_{\text{AlCl}_4^-} \cdot 2^4 (1 - N)^4 (1 + a)^4}{n_{\text{Al}^{3+}} \cdot n^4_{\text{Cl}^-}}. \quad (10)$$

Für den Fall, daß $a \ll 1$, entsprechend $E - E_0 > 50$ mV ist, können zur Bestimmung von K_1 , K_2 und K_3 aus den 5 Gln. (5), (6) und (8) bis (10) die Molzahlen $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$, $n_{\text{Al}^{3+}}$, $n_{\text{AlCl}_4^-}$ und n_{Cl^-} eliminiert werden. Damit erhält man eine Beziehung zwischen dem Molenbruch der Einwaage, der gemessenen Aktivität und den 3 Gleichgewichtskonstanten [Gln. (11)]

$$N = \frac{DA\sqrt{a} + 2K_1K_3a + A\sqrt{a'}K_3}{DA\sqrt{a} + 2K_3 + 3A\sqrt{a}K_3 + 4K_1K_3a} \quad (11)$$

mit $A = \sqrt{K_1K_2}$ und $D = (2 + 2A\sqrt{a} + 2K_1a)^4$.

Durch Einsetzen dreier Wertepaare (N_i , a_i) kommt man nach einigen mathematischen Umformungen auf ein Gleichungssystem für K_1 , K_2 , K_3 , das mit Hilfe eines Computers gelöst werden kann.

Die interessierenden Konzentrationen der einzelnen Spezies lassen sich wiederum aus den Gleichgewichtskonstanten und den Gln. (5), (6), (8), (9), (10) errechnen.

Die mathematische Beschränkung auf $a \ll 1$ hat zur Folge, daß bei einer geänderten Definition von $a_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}$, in die keine Kationen eingehen,

$$a = \frac{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}}{n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6} + n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-} + n_{\text{AlCl}_4^-} + n_{\text{Cl}^-}} \quad (12)$$

innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches die Konstanten K_1 , K_2 , K_3 unverändert bleiben. Lediglich der numerische Wert für $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}$ (N) ist bei dieser Definition (12) um den Faktor $1/(1 - N)$ größer.

Die nach dem 2-Parameter-Modell berechneten Konstanten K_1' und K_2' sind für die $\text{MeCl} - \text{AlCl}_3$ -Systeme ($\text{Me} = \text{Na, K, Rb, Cs}$) in Tab. 3 darge-

Tab. 3. Gleichgewichtskonstanten nach dem 2-Parameter-Modell für $T = 450^\circ\text{C}$.

System	K_1'	K_2'	Zitate	K_1'	K_2'
$\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$	$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^5$	11	$7 \cdot 10^5$	$1,3 \cdot 10^6$
	$T = 355^\circ\text{C}$	$1,7 \cdot 10^5$	16		
		$2,0 \cdot 10^5$	17		
$\text{KCl} - \text{AlCl}_3$	$3 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^5$	11	—	—
$\text{RbCl} - \text{AlCl}_3$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^5$	11	$6,7 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^6$
$\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$	$3 \cdot 10^9$	$3 \cdot 10^5$	11	$1,2 \cdot 10^9$	$1,1 \cdot 10^6$

stellt. Durch die genauere Anpassung weichen die eigenen Werte im Mittel um eine Zehnerpotenz von den Literaturangaben ab.

Die Konstante K_2' im System $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$ wurde von Boxall, Jones und Osteryoung¹⁶ und von Torsi und Mamantov¹⁷ ohne Berücksichtigung von K_1' aus Titrationskurven an der oben beschriebenen Konzentrationskette berechnet.

Die beim Austausch des Alkaliions auftretende Zunahme der K_1' - und K_2' -Werte konnte auch von uns nachgewiesen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Wegen der guten Konvergenz wurden die meisten Rechnungen für das System $\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$ durchgeführt. In Abb. 4 ist für dieses Salzgemisch die Meßkurve (ausgezogene Kurve) eingezeichnet. Mit den

Tab. 4. Gleichgewichtskonstanten nach dem 3-Parameter-Modell für $T = 450^\circ\text{C}$.

System	K_1	K_2	K_3
$\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$	$5 \cdot 10^5$	$1,73 \cdot 10^6$	10^{25}
$\text{RbCl} - \text{AlCl}_3$	$9 \cdot 10^7$	$3,48 \cdot 10^6$	10^{27}
$\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$	$1 \cdot 10^9$	$1,32 \cdot 10^6$	10^{25}

von Krohn¹¹ angegebenen Konstanten K_1' und K_2' (Tab. 3) wird der gestrichelte Funktionsverlauf beschrieben. Die von uns nach dem 2-Parameter-Modell in einer Vielzahl von Rechenoperationen ermittelten Konstanten (Tab. 3) ergeben als beste Lösung die durch Kreuze markierte Kurve. Eine befriedigende Annäherung (punktige Linie) der Meßkurve war für $N_{\text{AlCl}_3} > 0,5$ erst unter Einbeziehung

der freien Al^{3+} möglich. Die hierfür ermittelten Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 sind in Tab. 4 zusammengestellt. Der stetige Anstieg von K_1 von den Na^+ - zu den Cs^+ -Ionen enthaltenden Schmelzen drückt die steigende Tendenz zur Komplexbildung aus. Im Gegensatz zum 2-Parameter-Modell sind die nach dem 3-Parameter-Modell berechneten Kurven auf Variationen von K_2 sehr empfindlich, so daß die angegebene Genauigkeit berechtigt erscheint. K_3 konnte dagegen nur großenordnungsmäßig ermittelt werden.

In den Abb. 5 bis 7 sind die aus den EMK-Messungen über die Gleichgewichte (1) bis (3) berechneten Konzentrationen der in Betracht gezogenen Spezies eingezeichnet. Bei $N_{\text{AlCl}_3} = 0,5$ weist das dominierende Anion AlCl_4^- in allen 3 Systemen ein Maximum in der Konzentration auf (ausgezogene Kurve). Da sich $n_{\text{AlCl}_4^-}$ relativ zu den anderen Molzahlen im Bereich von $N_{\text{AlCl}_3} = 0,5$ wenig ändert, wurde es linear aufgetragen (rechte Ordinate), während für die restlichen n_i der logarithmische Maßstab gewählt wurde.

Vergleichend läßt sich feststellen, daß der Maximalwert $n_{\text{AlCl}_4^-}$ von den NaCl -haltigen Schmelzen zu den CsCl -haltigen Schmelzen stetig steigt (Tab. 5), wobei gleichzeitig die Form des Maximums steiler wird. Dies hat zur Folge, daß bereits bei $N_{\text{AlCl}_3} = 0,51$ das System $\text{CsCl} - \text{AlCl}_3$ den niedrigsten Ge-

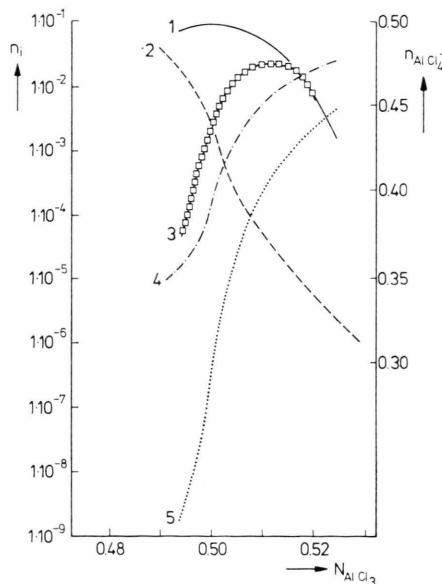


Abb. 5. Molzahlen n_i in Abhängigkeit von der Einwaage N_{AlCl_3} ; System: $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3$, $T = 450^\circ\text{C}$; 1. $n_{\text{AlCl}_4^-}$; 2. n_{Cl^-} ; 3. $n_{\text{Al}^{3+}}$; 4. $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$; 5. $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}$.

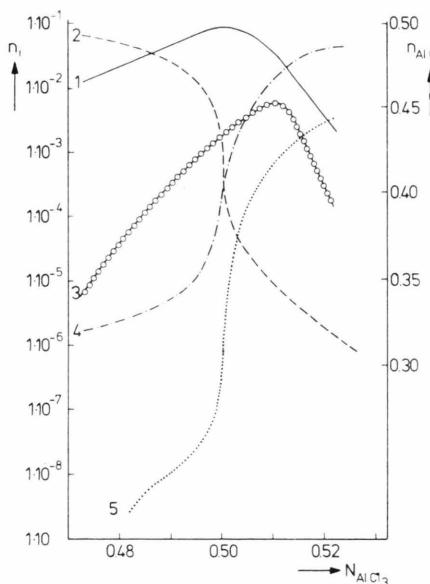


Abb. 6. Molzahlen n_i in Abhängigkeit von der Einwaage n_{AlCl_3} ; System: $\text{RbCl}-\text{AlCl}_3$, $T=450\text{ }^\circ\text{C}$; 1. $n_{\text{AlCl}_4^-}$; 2. n_{Cl^-} ; 3. $n_{\text{Al}^{3+}}$; 4. $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$; 5. $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}$.

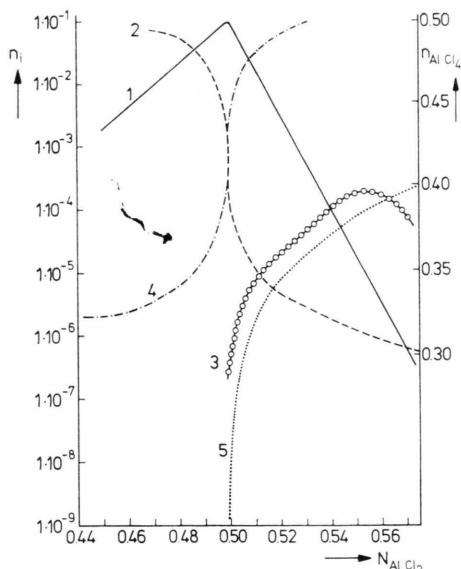


Abb. 7. Molzahlen n_i in Abhängigkeit von der Einwaage n_{AlCl_3} ; System: $\text{CsCl}-\text{AlCl}_3$, $T=450\text{ }^\circ\text{C}$; 1. $n_{\text{AlCl}_4^-}$; 2. n_{Cl^-} ; 3. $n_{\text{Al}^{3+}}$; 4. $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$; 5. $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_6}$.

halt an AlCl_4^- aufweist (Tabelle 5). Gegenläufig dazu steigt durch die stärkere Komplexbildung des Aluminiums in Gegenwart der Cs^+ -Ionen die Molzahl $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$ (strichpunktierter Kurve) steiler an.

Die vom Alkaliion abhängigen Konzentrationen an molekularem Al_2Cl_6 (punktierter Linie) bestäti-

Tab. 5. Vergleich der Konzentration der Komplexionen AlCl_4^- und Al_2Cl_7^- für $T=450\text{ }^\circ\text{C}$.

System	$N_{\text{AlCl}_3} = 0,5$	$N_{\text{AlCl}_3} = 0,51$	
	AlCl_4^-	AlCl_4^-	Al_2Cl_7^-
$\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$	0,497	0,488	$4 \cdot 10^{-3}$
$\text{RbCl}-\text{AlCl}_3$	0,498	0,484	$1 \cdot 10^{-2}$
$\text{CsCl}-\text{AlCl}_3$	0,499	0,472	$1,9 \cdot 10^{-2}$

gen den experimentellen Befund, daß das $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ -System durch Abdampfverluste in vergleichbaren Zeiträumen die stärksten Verschiebungen im Mol-Verhältnis $\text{MeCl}-\text{AlCl}_3$ aufweist. Die Molzahl n_{Cl^-} (gestrichelte Linie) fällt bei einem Überschuß von AlCl_3 , d. h. $N_{\text{AlCl}_3} > 0,5$ durch den Aufbau von AlCl_4^- - und Al_2Cl_7^- -Ionen steil ab.

Die Konzentration der freien Al^{3+} -Ionen (kleine Kreise) ist im Vergleich zur Summe der Chlorokomplexe stets klein. Da $n_{\text{Al}^{3+}}$ als Differenz zweier großer Zahlen gewonnen wurde und die Rechengenauigkeit des Computers auf 6 Dezimalstellen beschränkt war, kann für $n_{\text{Al}^{3+}}$ keine Fehlerrechnung durchgeführt werden. Ein relativer Vergleich der Schmelzen scheint dennoch berechnet. Im NaCl -haltigen Elektrolyten liegt die maximale Konzentration an Al^{3+} -Ionen auf Grund der schwächeren Komplexbildung um rund 2 Zehnerpotenzen höher als im CsCl -haltigen.

Die Austauschstromdichte i_0 zwischen der festen Al-Elektrode und den freien Al^{3+} -Ionen ist über den sogenannten Durchtrittsfaktor α und über die Standardgeschwindigkeitskonstante¹⁸ k_s mit der Konzentration $c_{\text{Al}^{3+}} = n_{\text{Al}^{3+}}/V^M$ funktionell verknüpft:

$$i_0 = 3 F (n_{\text{Al}^{3+}}/V^M)^\alpha k_s,$$

F = Faraday-Konstante, V^M = Molvolumen der Schmelze.

Durch die Kombination der Ergebnisse aus kinetischen (i_0 , α) und thermodynamischen Messungen ($n_{\text{Al}^{3+}}$) läßt sich k_s bei bekanntem Molvolumen berechnen. Die starke Abhängigkeit der Austauschdichte¹⁹ vom Alkaliion und der Einwaage liegt in der Variation von $n_{\text{Al}^{3+}}$ begründet. Innerhalb der Meßgenauigkeit ergibt sich für die untersuchten Schmelzen eine einheitliche Geschwindigkeitskonstante von

$$k_s = (9 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ cm/sec}$$

(Versuchstemperatur: $450\text{ }^\circ\text{C}$).

Damit kann im Zusammenhang mit den elektrodenkinetischen Messungen ein in seiner Höhe vom

Alkaliion abhängiges Maximum der Konzentration an freien Al^{3+} -Ionen im Bereich zwischen 50 und 66 Mol-% AlCl_3 als gesichert angesehen werden. In der Nähe von 50 Mol-% bestimmen die AlCl_4^- -Tetraeder die Struktur der Schmelzen, während bei 66 Mol-% die Al_2Cl_7^- -Komplexe das dominierende An-

ion darstellen. Dazwischen liegt ein kontinuierlicher Übergang, in dem das Verhältnis von $n_{\text{AlCl}_4^-}$ zu $n_{\text{Al}_2\text{Cl}_7^-}$ durch das Alkaliion bestimmt wird.

Herrn Professor Dr. C. Wagner, Göttingen, danken wir für die Diskussion der thermodynamischen Berechnungen.

- ¹ R. C. Howie, J. Appl. Electrochem. **2**, 217 [1972].
- ^{2a} W. H. Wade u. G. O. Twellmeyer, Trans. Electrochem. Soc. **78**, 77 [1940].
- ^{2b} R. G. Verdieck u. L. F. Yntema, J. Phys. Chem. **48**, 268 [1944].
- ³ H. Grothe, Z. Erzbergbau Metallhüttenwes. **3**, 213 [1950].
- ⁴ R. H. Moore, J. R. Morrey u. E. E. Voiland, J. Phys. Chem. **67**, 744 [1963].
- ⁵ E. W. Dewing, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 2639 [1955].
- ⁶ H. Grothe, Z. Elektrochem. **53**, 216 [1949].
- ⁷ N. C. Baenzinger, Acta Cryst. **4**, 216 [1951].
- ⁸ K. Balasubrahmanyam u. L. Nanis, J. Chem. Phys. **42**, 676 [1965].
- ⁹ H. A. Oye u. D. M. Gruen, Inorg. Chem. **3**, 386 [1964].
- ¹⁰ B. Trémillon u. G. Letisse, J. Electroanal. Chem. **17**, 371 [1968].
- ¹¹ H. Ikeuchi u. C. Krohn, Ruchem-Konferenz über geschmolzene Salze 10.—15. 5. 1970, Colmar, Frankreich.
- ¹² JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Co, Midland, Mich. (USA) 1961.
- ¹³ A. D. Pelton u. S. N. Flengas, J. Electrochem. Soc. **117**, 1130 [1970].
- ¹⁴ B. Sundheim, Fused Salts, Kap. 2, S. 92 McGrawhill Book Co., New York 1964.
- ¹⁵ K. Schulze u. H. Hoff, Electrochim. Acta **17**, 119 [1972].
- ¹⁶ L. G. Boxall, H. L. Jones u. R. A. Osteryoung, J. Elektrochem. Soc. **120**, 223 [1973].
- ¹⁷ G. Torsi u. G. Mamantov, Inorg. Chem. **10**, 1900 [1971].
- ¹⁸ T. Berzins u. P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6448 [1955].
- ¹⁹ K. Schulze u. H. Hoff, Electrochim. Acta **17**, 1783 [1972].