

Einige thermodynamische Eigenschaften binärer geschmolzener Mischungen aus Erdalkalimetall- und Alkalimetallchloriden*

H.-H. EMONS, G. BRÄUTIGAM und R. THOMAS

*Sektion Chemie, Anorganisch-Technische Chemie
der Technischen Hochschule „Carl Schorlemmer“, 42 Merseburg, DDR*

Eingegangen am 9. März 1976

Aus Dampfdruckmessungen an geschmolzenen Mischungen vom Typ Erdalkalimetall—Alkalimetallchlorid wurden die thermodynamischen Daten a_i , f_i , ΔG^E , ΔH^E und ΔS^E berechnet. Für die Systeme $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$, $\text{SrCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ und $\text{BaCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden (EMK-Messungen, Kryoskopie) erhaltenen Werten. Die für die Systeme $\text{RbCl—(Ca, Sr, Ba)Cl}_2$ berechneten thermodynamischen Daten zeigen, daß die Systeme beträchtliche negative Abweichungen von der Idealität aufweisen. Für die aus der Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie berechneten Mischungsenthalpien ergibt sich innerhalb der Fehlergrenzen eine gute Übereinstimmung mit experimentell bestimmten Daten.

Thermodynamic quantities a_i , f_i , ΔG^E , ΔH^E , and ΔS^E were calculated on the basis of vapour pressure measurements in molten mixtures of the type alkaline earth metal chloride—alkali metal chloride. For the systems $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$, $\text{SrCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$, and $\text{BaCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ there is a good agreement with the corresponding values determined by means of other methods (EMF-measurements, cryoscopy). The thermodynamic quantities calculated for the systems $\text{RbCl—(Ca, Sr, Ba)Cl}_2$ indicate a pronounced negative deviation from ideality. As to the enthalpy of mixing, the experimentally determined values agree within the experimental error with the values calculated on the basis of the temperature dependence of the free enthalpy.

На основании измерений давления пара расплавленных смесей хлоридов щелочноземельных металлов и щелочных металлов были рассчитаны термодинамические параметры a_i , f_i , ΔG^E , ΔH^E и ΔS^E . Для систем $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$, $\text{SrCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ и $\text{BaCl}_2\text{—(Na, K)Cl}$ имеется хорошее согласие со значениями, полученными при использовании остальных методов измерения (ЭДС измерения, криоскопия). Для систем $\text{RbCl—(Ca, Sr, Ba)Cl}_2$ рассчитанные термодинамические данные показывают, что эти

* Überarbeitete Fassung eines Vortrags an der I. Konferenz der Sozialistischen Länder über die Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze, Smolenice, November 24—26, 1975.

системы отклоняются от идеального поведения. Для энтальпий смешения, которые были рассчитаны по температурной зависимости свободной энтальпии, имеется в рамках ошибок измерений хорошее совпадение с экспериментально определенными данными.

Thermodynamische Eigenschaften von Salzschnmelzen können aus EMK-Messungen, durch kryoskopische Auswertung des Phasengleichgewichtes fest—flüssig und aus Dampfdruckmessungen erhalten werden.

In den von uns untersuchten binären ladungsunsymmetrischen Mischungen [1] ist der Partialdruck des Erdalkalimetallchlorids um 2 bis 3 Zehnerpotenzen geringer als der Dampfdruck des Alkalimetallchlorids. Es ist daher möglich [2—4], die Aktivitätsdaten der leichter flüchtigen Komponente (Alkalimetallchlorid) aus Dampfdruckmessungen zu bestimmen.

Unter Annahme idealen Verhaltens der Dampfphase werden die Aktivitätsdaten nach der einfachen Beziehung

$$a_i = x_i f_i = \frac{P_i}{P_i^0} \quad (1)$$

berechnet. (a_i = Aktivität, f_i = Aktivitätskoeffizient, P_i = Partialdruck über der Mischung, P_i^0 = Dampfdruck der reinen Komponente, x_i = Molenbruch.)

Die Aktivitätskoeffizienten der Komponente j (Erdalkalimetallchlorid) können nach der Gleichung von Gibbs—Duhem ermittelt werden

$$\lg f_j = - \int_{x_j=0}^{x_j} \frac{x_i}{x_j} d \lg f_i \quad (2)$$

Die Kenntnis beider Aktivitätskoeffizienten gestattet die Berechnung der molaren freien Exzeßenthalpie aus den partiellen freien Exzeßenthalpien der Mischungs-komponenten

$$\Delta G^E = \Delta \tilde{G}_i^E x_i + \Delta \tilde{G}_j^E x_j \quad (3)$$

mit

$$\Delta \tilde{G}_i^E = RT \ln f_i$$

Aus der Temperaturabhängigkeit der freien Exzeßenthalpie lassen sich nach

$$\Delta H^E = \Delta G^E - T \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (4)$$

Mischungsenthalpien ΔH^E und Exzeßentropien ΔS^E ermitteln. Die Berechnung der Aktivitätsdaten der Alkalimetallchloride erfolgte unter Annahme des gleichen Assoziationsgrades im Dampf über der reinen Komponente und über der Mischung.

Ergebnisse und Diskussion

Aktivitäten und Exzeßenthalpien der Systeme $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$
und $(\text{SrCl}_2, \text{BaCl}_2)\text{—}(\text{NaCl}, \text{KCl})$

Die aus Dampfdruckmessungen berechneten Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte dieser Systeme sind in den Tabellen 1—5 aufgeführt und Literaturwerten gegenübergestellt [5—11]. Die erhaltenen Aktivitäten und ΔG^E -Werte stimmen sehr gut

Tabelle 1

Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{SrCl}_2\text{—NaCl}$ bei 800°C

x_{SrCl_2}	a_{NaCl}	ΔG^E J mol ⁻¹	ΔG^E [2] J mol ⁻¹	ΔG^E [5] J mol ⁻¹	ΔG^E [6] J mol ⁻¹
0,00	1,0000	0	0	0	0
0,10	0,8950	- 463,9	- 468,9	-442,1	-369,7
0,20	0,7770	- 807,6	- 795,5	-749,0	-670,7
0,30	0,6590	-1031,2	-1021,6	-911,0	-842,4
0,40	0,5330	-1117,0	-1076,0	-993,5	-877,6
0,50	0,4160	-1071,8	-1030,0	-879,6	-854,9
0,60	0,3140	- 906,9	- 887,6	-818,9	-783,4
0,70	0,2320	- 685,8	- 711,8	-659,4	-674,1
0,80	0,1575	- 457,2	- 506,6*	-455,5	-520,8*
0,90	0,0850*	- 228,6	- 251,2*	-213,9	-308,1*
1,00	0,0000	0	0	0	0

* Extrapoliert.

Tabelle 2

Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{SrCl}_2\text{—KCl}$ bei 800°C

x_{SrCl_2}	a_{KCl}	ΔG^E J mol ⁻¹	ΔG^E [8] J mol ⁻¹	ΔG^E [9] J mol ⁻¹
0,00	1,0000	0	0	0
0,10	0,8580	-1367,8	-1294	-1336
0,20	0,7220	-2120,2	-2077	-2144
0,30	0,5870	-2578,2	-2512	-2529
0,40	0,4500	-2772,5	-2680	-2726
0,50	0,3320	-2697,6	-2558	-2633
0,60	0,2340	-2397,8	-2257	-2311
0,70	0,1570	-1901,2	-1834	-1888
0,80	0,0970*	-1301,3*	-1269*	-1298*
0,90	0,0460*	- 640,6*	- 649*	- 666*
1,00	0,0000	0	0	0

* Extrapoliert.

Tabelle 3

Aktivitätsdaten des Systems $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$ bei 825°C

x_{CaCl_2}	a_{KCl}	x_{CaCl_2} [10]	a_{KCl} [10]
0,10	0,8446	0,10	0,885
0,11	0,8192	0,20	0,707
0,12	0,7962	0,30	0,529
0,20	0,7012	0,40	0,360
0,30	0,5195	0,50	0,224
0,31	0,4940	0,60	0,139
0,33	0,4299	0,70	0,076
0,50	0,2400	0,80	0,038
0,60	0,1299	0,90	0,013
0,75	0,0452		
0,90	0,0100		

Tabelle 4

Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{BaCl}_2\text{—NaCl}$ bei 970°C

x_{BaCl_2}	a_{NaCl}	ΔG^E J mol ⁻¹	ΔG^E [5] J mol ⁻¹	ΔG^E [11] J mol ⁻¹
0,00	1,0000	0	0	0
0,10	0,8877	-188,8	- 54	-109
0,20	0,7794	-468,9	- 38	264
0,30	0,6771	-722,2	- 42	473
0,40	0,5755	-842,0	- 84	641
0,50	0,4709	-833,6	-142	737
0,60	0,3611	-764,9	-193	787
0,70	0,2422	-674,1	-222	800
0,80	0,1550	-545,1	-159	712
0,90	0,0796	-367,2	- 29	452
1,00	0,0000	0	0	0

mit den aus EMK-Messungen und kryoskopischer Auswertung der Phasendiagramme ermittelten Werten überein (Abb. 1—3). Im Gegensatz zu den negativen ΔG^E -Werten, bestimmt aus Dampfdruck- und EMK-Messungen, führt die Bestimmung aus den Phasendiagrammen im System $\text{BaCl}_2\text{—NaCl}$ (Abb. 2) zu positiven ΔG^E -Werten. Die Unsicherheiten bei der Auswertung der Phasendiagramme ergeben sich aus den stark streuenden Literaturangaben für die Schmelzdiagramme, die ΔH_T - und die ΔC_p -Werte. Außerdem ist auf Grund der $\alpha\text{—}\beta$ -Umwandlung des BaCl_2 bei 930°C die Berechnung der Aktivitäten aus dem Verlauf der Liquiduskurve der BaCl_2 -reichen Seite des Phasendiagramms fehlerbehaftet.

Die negativen Abweichungen von der Idealität verringern sich in der Reihenfolge $\text{CaCl}_2\text{—KCl} > \text{SrCl}_2\text{—KCl} > \text{BaCl}_2\text{—KCl} > \text{SrCl}_2\text{—NaCl} > \text{BaCl}_2\text{—NaCl}$.

Tabelle 5

Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{BaCl}_2\text{—KCl}$ bei 970°C

x_{BaCl_2}	a_{KCl}	ΔG^E J mol^{-1}	ΔG^E [9] J mol^{-1}
0,00	1,0000	0	0
0,10	0,8700	- 897,2	- 530,5
0,20	0,7476	-1330,6	- 942,9
0,30	0,6282	-1550,8	-1180,7
0,40	0,5210	-1642,1	-1272,4
0,50	0,4161	-1628,7	-1262,7
0,60	0,3178	-1534,9	-1144,3
0,70	0,2247	-1345,2	- 896,8
0,80	0,1376	-1052,6	- 612,1
0,90	0,0599	- 618,0	- 311,5
1,00	0,0000	0	0

Die gute Übereinstimmung der Aktivitätsdaten mit den nach anderen Methoden bestimmten Werten bestätigt die Anwendbarkeit von Dampfdruckmessungen zur Ermittlung thermodynamischer Daten in den Systemen Erdalkalimetall—Alkali-metallchlorid.

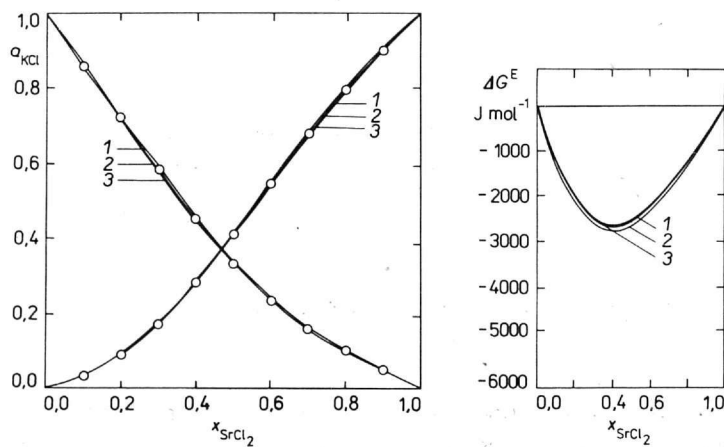


Abb. 1. Vergleich der Aktivitäten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{SrCl}_2\text{—KCl}$ bei 800°C mit Literaturdaten.

1. Dampfdruckmessungen [8]; 2. eigene Werte (Dampfdruckmessungen); 3. EMK-Messungen [9].

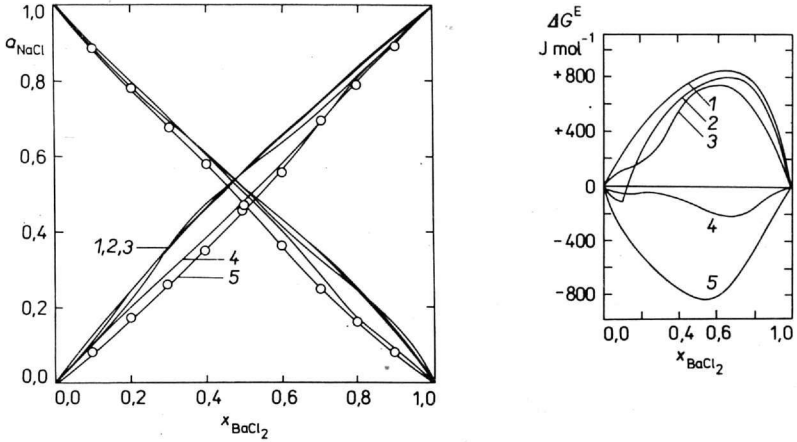


Abb. 2. Vergleich der Aktivitäten und ΔG^E -Werte des Systems BaCl_2 — NaCl bei 970°C mit Literaturdaten.

1. Kryoskopie [11]; 2. Kryoskopie [11]; 3. Kryoskopie [11]; 4. EMK-Messungen [5]; 5. eigene Werte (Dampfdruckmessungen).

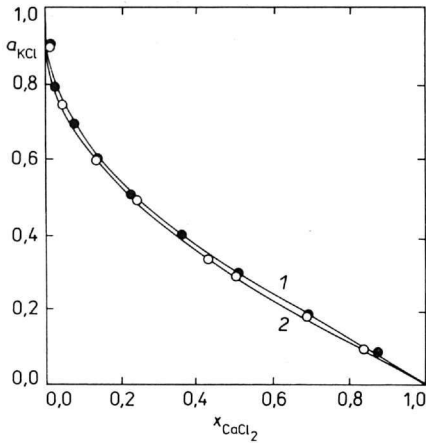


Abb. 3. Vergleich der Aktivitäten des Systems CaCl_2 — KCl bei 825°C mit Literaturdaten.

1. Literaturwerte [10]; 2. eigene Werte (Dampfdruckmessungen).

Aktivitäten und Exzeßenthalpien der Systeme RbCl — $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Cl}_2$

In der Literatur liegen für das System CaCl_2 — RbCl Aktivitätsdaten aus Dampfdruckmessungen bei 900°C [12] und aus EMK-Messungen bei 820°C bis zur Konzentration $x_{\text{CaCl}_2} = 0,35$ [5] vor. Im System SrCl_2 — RbCl sind Aktivitätsdaten aus EMK-Messungen für 750°C bekannt [5]. Für das System BaCl_2 — RbCl existieren in der Literatur noch keine Aktivitätsdaten.

Die von uns berechneten Aktivitäten und ΔG^E -Werte sind in den Tabellen 6—8 aufgeführt. Aus den Abb. 4—6 resultiert, daß beträchtliche Abweichungen von der Idealität auftreten, die sich in der Reihenfolge $\text{BaCl}_2\text{—RbCl} < \text{SrCl}_2\text{—RbCl} < \text{CaCl}_2\text{—RbCl}$ verstärken. Die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten und ΔG^E -Werte ist gering, jedoch verhalten sich die Systeme mit steigender Tempera-

Tabelle 6

Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{CaCl}_2\text{—RbCl}$ bei 820, 900 und 970°C

x_{CaCl_2}	a_{RbCl} 820°C	ΔG^E J mol ⁻¹	a_{RbCl} 900°C	ΔG^E J mol ⁻¹	a_{RbCl} 970°C	ΔG^E J mol ⁻¹
0,00	1,0000	0	1,0000	0	1,0000	0
0,10	0,8790	-2238,3	0,8810	-2119,8	0,8850	-1819,0
0,20	0,6960	-3896,7	0,7151	-3750,5	0,7390	-3246,4
0,30	0,4880	-4785,5	0,5120	-4684,2	0,5600	-4180,5
0,40	0,3300	-4955,5	0,3500	-4907,8	0,3780	-4441,4
0,50	0,2210*	-4594,2*	0,2380	-4569,9	0,2600	-4101,8
0,60	0,1520	-3877,0	0,1631	-3852,3	0,1890	-3464,2
0,70	0,1080	-3007,0	0,1151	-2969,3	0,1350	-2693,8
0,80	0,0680	-2059,5	0,0730	-2019,3	0,0850	-1851,8
0,90	0,0320	-1035,8	0,0351	-1023,3	0,0400	- 950,4
1,00	0,0000	0	0,0000	0	0,0000	0

* Extrapoliert.

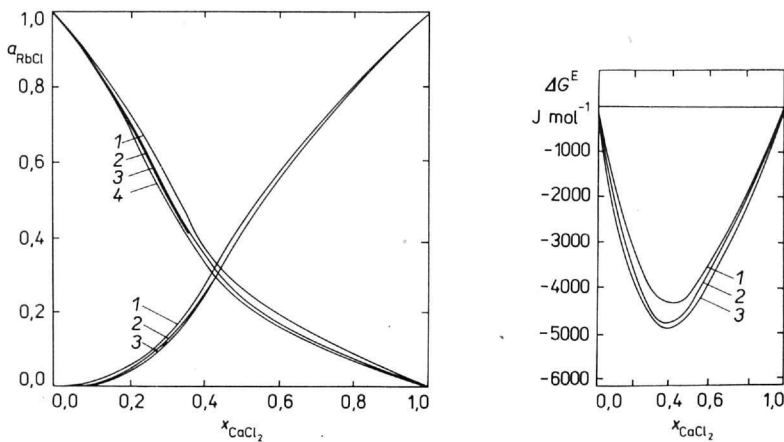


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{CaCl}_2\text{—RbCl}$.
1. 970°C; 2. 900°C; 3. 820°C; 4. 820°C [5].

Tabelle 7

Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{SrCl}_2\text{—RbCl}$ bei 750, 825, 900 und 970°C

		a_{RbCl}			
x_{SrCl_2}	750°C	825°C	900°C	970°C	
0,00	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	
0,10	0,8476	0,8556	0,8610	0,8724	
0,20	0,6662	0,6860	0,7030	0,7289	
0,30	0,4976	0,5185	0,5380	0,5620	
0,40	0,3618	0,3780	0,3950	0,4089	
0,50	0,2540	0,2635	0,2735	0,2835	
0,60	0,1575*	0,1700	0,1810	0,1920	
0,70	0,0965*	0,1125	0,1187	0,1290	
0,80	0,0605*	0,0680*	0,0741	0,0800	
0,90	0,0275*	0,0325*	0,0360	0,0379	
1,00	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	

		$\Delta G^E, \text{J mol}^{-1}$			
x_{SrCl_2}	750°C	[5]	825°C	900°C	970°C
0,00	0	0	0	0	0
0,10	-2198,4	-2201,4	-2101,8	-2008,8	-1836,7
0,20	-3565,5	-3545,8	-3412,2	-3315,5	-3137,2
0,30	-4291,9	-4234,1	-4134,9	-4069,2	-3971,6
0,40	-4539,3	-4402,8	-4363,1	-4338,8	-4296,1
0,50	-4436,8	-4208,2	-4216,1	-4203,5	-4152,5
0,60	-3989,2*	-3657,2*	-3712,0	-3691,1	-3637,9
0,70	-3173,2*	-2933,3*	-2918,2	-2901,5	-2080,1
0,80	-2198,1*	-2024,7*	-2002,5*	-1974,1	-1979,9
0,90	-1137,1*	-1019,1	-1003,2*	-996,5	-1000,2
1,00	0	0	0	0	0

* Extrapoliert.

tur idealer. Innerhalb der Systeme $\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2\text{—MCl}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) verstärken sich die Wechselwirkungen in der Schmelze und führen mit wachsendem Radius der Alkalimetallionen bzw. abnehmendem Radius der Erdalkalimetallionen zu negativeren Werten der freien Exzeßenthalpie.

Abb. 7 zeigt als Beispiel das System $\text{BaCl}_2\text{—MCl}$. Während in den Systemen $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{Cl}_2\text{—MCl}$ nur negative ΔG^E -Werte erhalten werden, ergeben sich für das

System $\text{BaCl}_2\text{—LiCl}$ positive ΔG^E -Werte, die mit einer bevorzugten Assoziation der Chloridionen an das Lithiumion erklärt werden können. Diese Feststellung wird durch unsere Untersuchungen über die Transporteigenschaften [11, 13, 19—21] bestätigt.

Tabelle 8

 Aktivitätsdaten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{BaCl}_2\text{—RbCl}$ bei 820, 900 und 970°C

x_{BaCl_2}	a_{RbCl} 820°C	ΔG^E J mol ⁻¹	a_{RbCl} 900°C	ΔG^E J mol ⁻¹	a_{RbCl} 970°C	ΔG^E J mol ⁻¹
0,00	1,0000	0	1,0000	0	1,0000	0
0,10	0,7572	-2771,2	0,8089	-2385,6	0,8585	-1559,2
0,20	0,6000	-3356,6	0,6518	-3151,0	0,7212	-2414,9
0,30	0,4779	-3555,4	0,5139	-3632,5	0,5804	-2901,9
0,40	0,3717	-3858,1	0,3944	-3670,6	0,4523	-3073,3
0,50	0,2841	-3664,3	0,3008	-3453,3	0,3399	-2973,5
0,60	0,2044	-3287,1	0,2223	-3084,0	0,2500	-2690,4
0,70	0,1354*	-2754,9*	0,1537	-2581,6	0,1703	-2252,1
0,80	0,0775*	-2028,9*	0,0902*	-1928,0*	0,1030	-1673,9
0,90	0,0325*	-1105,7*	0,0370*	-1084,8*	0,0436	- 934,3
1,00	0,0000	0	0,0000	0	0,0000	0

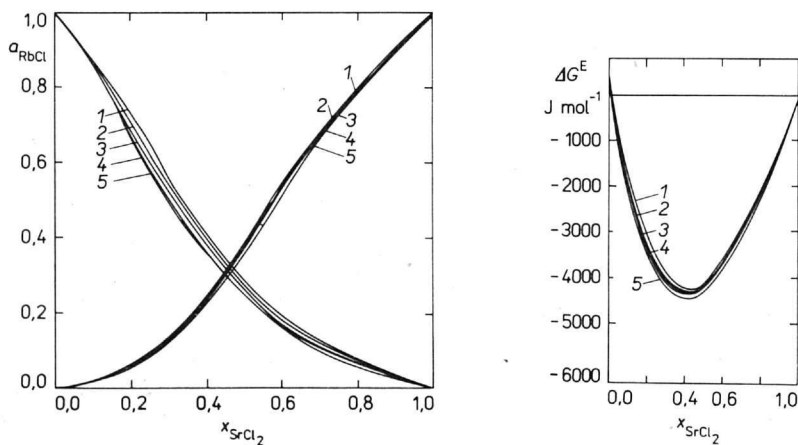


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten und ΔG^E -Werte des Systems $\text{SrCl}_2\text{—RbCl}$.
 1. 970°C; 2. 900°C; 3. 825°C; 4. 750°C [5]; 5. 750°C.

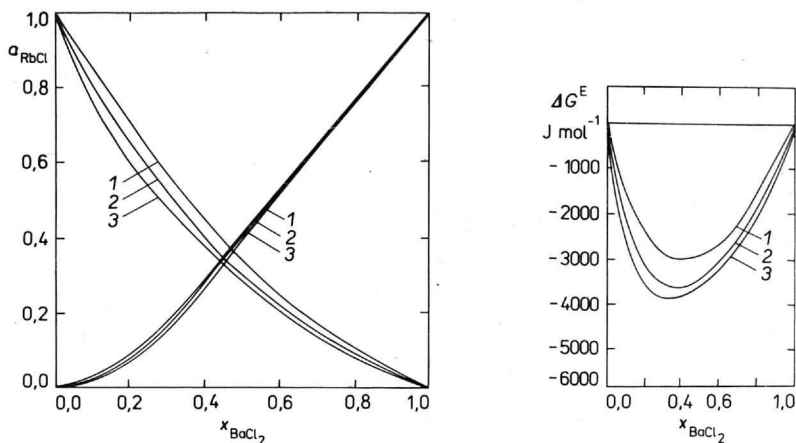


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten und ΔG^E -Werte des Systems BaCl_2 — RbCl .
1. 970°C; 2. 900°C; 3. 820°C.

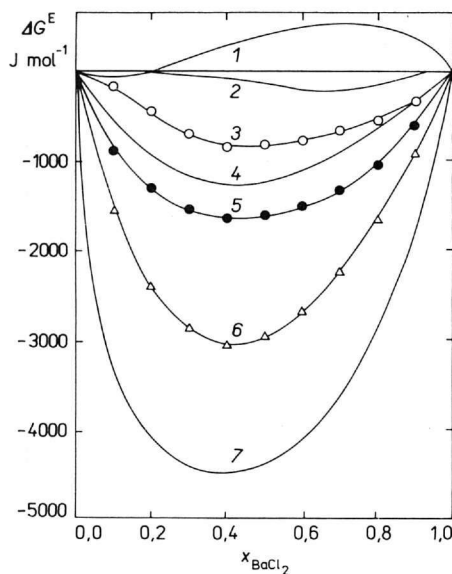


Abb. 7. 970°C-Isothermen der freien Exzeßenthalpie in den Systemen BaCl_2 — MCl .
1. $\text{M} = \text{Li}$ [13]; 2. $\text{M} = \text{Na}$ [13]; 3. $\text{M} = \text{Na}$ eigene Werte; 4. $\text{M} = \text{K}$ [13]; 5. $\text{M} = \text{K}$ eigene Werte; 6. $\text{M} = \text{Rb}$ eigene Werte; 7. $\text{M} = \text{Cs}$ eigene Werte [14].

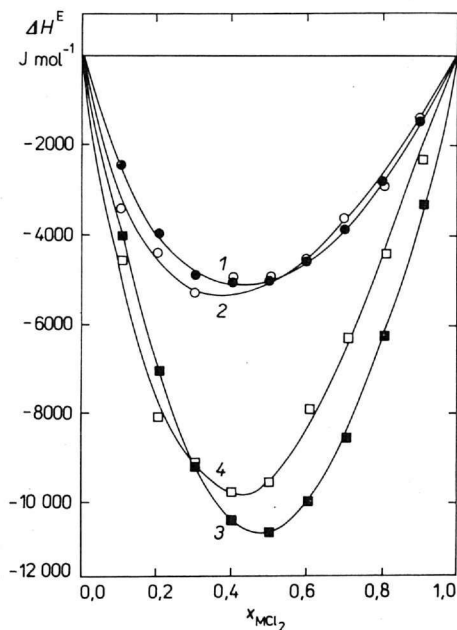


Abb. 8. Vergleich der berechneten mit den kalorimetrisch bestimmten Mischungsenthalpien der Systeme CaCl_2 — RbCl und SrCl_2 — RbCl .
1. SrCl_2 — RbCl gem. [5, 15]; 2. SrCl_2 — RbCl ber.; 3. CaCl_2 — RbCl gem. [5, 15]; 4. CaCl_2 — RbCl ber.

Mischungsenthalpien ΔH^E und Exzeßmischungsentropien ΔS^E

Für die geschmolzenen Mischungen $(\text{Ca, Sr})\text{Cl}_2\text{—RbCl}$ wurden ΔH^E -Werte aus der Temperaturabhängigkeit der freien Exzeßenthalpie nach Gl. (4) berechnet.

Aus der Literatur sind kalorimetrisch bestimmte Mischungsenthalpien von Erdalkalimetall—Alkalimetallchlorid-Systemen bekannt [15—17].

Innerhalb der Fehlergrenzen der Berechnung (10—20%) ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentell bestimmten Mischungsenthalpien (Abb. 8). Da die kalorimetrischen Messungen sehr exakt sind, wird die Richtigkeit der aus Aktivitätsdaten berechneten ΔG^E -Werte bestätigt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der ΔG^E - bzw. EMK-Werte [5] sowie aus den kalorimetrisch bestimmten Mischungsenthalpien und den von uns ermittelten molaren freien Exzeßenthalpien wurden Orientierungswerte der Exzeßentropie ΔS^E in den Systemen $(\text{Ca, Sr})\text{Cl}_2\text{—}(\text{Na, K, Rb})\text{Cl}$ berechnet. Abb. 9 zeigt als Beispiel den Verlauf der Exzeßentropien der Mischungen $\text{CaCl}_2\text{—}(\text{Na, K, Rb})\text{Cl}$. Der höhere Ordnungsgrad der Schmelze mit zunehmendem Alkalimetallionenradius wird durch die negativeren ΔS^E -Werte angezeigt, wobei noch keine exakten Aussagen über die Anordnung der Ionen in der Mischung (z. B. Komplexbildung) getroffen werden können.

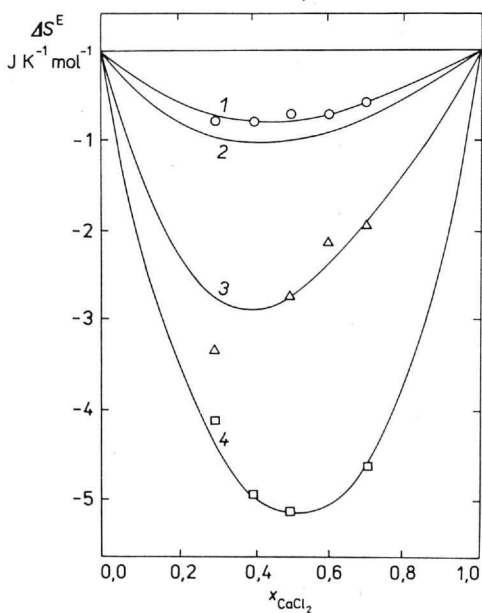


Abb. 9. Exzeßentropien der geschmolzenen Mischungen $\text{CaCl}_2\text{—}(\text{Na, K, Rb})\text{Cl}$.

1. $\text{CaCl}_2\text{—NaCl}$; 2. $\text{CaCl}_2\text{—NaCl}$ [5];
3. $\text{CaCl}_2\text{—KCl}$; 4. $\text{CaCl}_2\text{—RbCl}$.

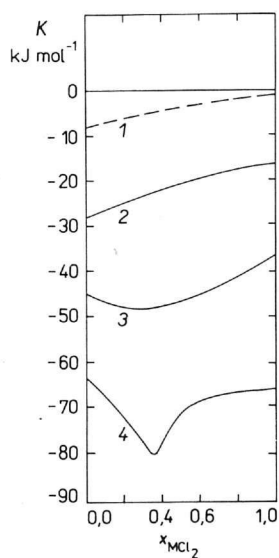


Abb. 10. Konzentrationsverlauf des Wechselwirkungsparameters der geschmolzenen Mischungen RbCl—MCl_2 [5].

1. RbCl—BaCl_2 ; 2. RbCl—SrCl_2 ;
3. RbCl—CaCl_2 ; 4. RbCl—MgCl_2 .

Die beträchtlichen Abweichungen der thermodynamischen Größen von der Idealität in den Mischungen $\text{RbCl}-(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Cl}_2$ lassen die Frage nach der Existenz komplexer Ionen in der Schmelze entstehen. Die Stärke der Wechselwirkung in der Schmelze läßt sich mit der Konzentrationsabhängigkeit des Enthalpiewechselwirkungsparameters $K = \Delta H^E/x_1x_2$ beschreiben [15–17].

Markov [18] diskutiert folgende Möglichkeiten für die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters:

1. K ist unabhängig von der Zusammensetzung, z.B. in den geschmolzenen Mischungen $\text{CaCl}_2-\text{SrCl}_2$ und $\text{SrCl}_2-\text{BaCl}_2$. Beim Mischen dieser Salze wird kein Wärmeeffekt beobachtet.

2. Die Konzentrationsabhängigkeit des Wechselwirkungsparameters verläuft linear (z.B. $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$, $\text{PbCl}_2-\text{LiCl}$).

3. Die Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters von der Zusammensetzung ist nicht linear, z.B. in den Systemen $\text{SrCl}_2-(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{Cl}$.

4. Der Wechselwirkungsparameter ändert sich nicht linear mit der Konzentration und bildet einen Extremwert, was auf eine Komplexbildung in der Schmelze schließen läßt (z.B. $\text{MgCl}_2-(\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs})\text{Cl}$).

Abb. 10 zeigt den Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit des Enthalpiewechselwirkungsparameters K in den Mischungen $\text{RbCl}-(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Cl}_2$. Während K im System $\text{MgCl}_2-\text{RbCl}$ [16, 17] ein Minimum bei $x_{\text{MgCl}_2} = 0,33$ aufweist, ergeben sich nur noch für das System $\text{CaCl}_2-\text{RbCl}$ schwach negative Werte.

Während in den Magnesiumsystemen (mit Ausnahme von $\text{MgCl}_2-\text{LiCl}$) die Existenz von komplexen Ionen auch aus spektroskopischen Messungen [23] gesichert ist, kann für die Systeme $\text{RbCl}-(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})\text{Cl}_2$ aus den thermodynamischen Daten und den Transporteigenschaften (elektrische Leitfähigkeit, Überführungszahlen, Ionenbeweglichkeiten) [19–22] geschlußfolgert werden, daß die Existenz stabiler komplexer Ionen, die in dieser Form (als kinetische Einheit) an den Transportvorgängen teilnehmen, wenig wahrscheinlich ist.

Literatur

1. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Thomas, R., *Chem. Zvesti* **30**, 773 (1976).
2. Glazhov, V. I. und Naryshkin, I. I., *Zh. Prikl. Khim.* **41**, 2297 (1968).
3. Glazhov, V. I. und Naryshkin, I. I., *Zh. Prikl. Khim.* **43**, 2728 (1970).
4. Austin, S. R., Matsushima, T. und Schneider, A., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **373**, 133 (1970).
5. Østvold, T., *Liz. Dissertation*. NTH, Trondheim 1966; *Dr. Dissertation*. NTH, Trondheim 1971.
6. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Wader, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **403**, 97 (1974).
7. Naryshkin, I. I. und Glazhov, V. I., *Zh. Prikl. Khim.* **42**, 2125 (1969).
8. Glazhov, V. I. und Naryshkin, I. I., *Zh. Prikl. Khim.* **44**, 2322 (1971).

9. Robbins, G. D., Førland, T. und Østvold, T., *Acta Chem. Scand.* **22**, 3002 (1968).
10. Behl, W. K. und Egan, J. J., *J. Phys. Chem.* **71**, 1764 (1967).
11. Scheunpflug, R., *Dissertation*. Technische Hochschule, Merseburg 1974.
12. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Kögler, D., *Z. Chem.* **12**, 223 (1972).
13. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Scheunpflug, R., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **411**, 118 (1975).
14. Emons, H.-H., Bräutigam, G., Stock, D. und Vent, N., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
15. Østvold, T., *J. Phys. Chem.* **76**, 1616 (1972).
16. McCarty, F. G. und Kleppa, O. J., *J. Phys. Chem.* **68**, 3846 (1964).
17. Hersh, L. S. und Kleppa, O. J., *J. Chem. Phys.* **42**, 1309 (1965).
18. Markov, B. F., *Thermodynamik geschmolzener Salzmischungen* (russ.). Naukova Dumka, Kiev 1974.
19. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 263 (1972).
20. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **394**, 279 (1972).
21. Emons, H.-H., Bräutigam, G. und Vogt, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **397**, 131 (1973).
22. Emons, H.-H., *Chem. Zvesti* **28**, 447 (1974).
23. Maroni, V. A., Hathaway, E. J. und Cairns, E. J., *J. Phys. Chem.* **75**, 155 (1971).