

# Über das Verhalten von Metallen in ihren geschmolzenen Salzen\*

H.-H. EMONS

*Sektion Verfahrenchemie,  
Anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie  
„Carl Schorlemmer“,  
42 Leuna – Merseburg, DDR*

Eingegangen am 4. Dezember 1973

Mischungen von Metallen mit ihren geschmolzenen Salzen entsprechen in den überwiegenden Fällen echten Lösungen.

Die thermodynamischen und elektrochemischen Untersuchungen zeigen, daß in den verschiedenen Systemen eine mehr oder weniger starke Lokalisierung der vom Metall abgegebenen Elektronen erfolgt. Die Systeme lassen sich zwischen zwei Grenzzustände — das Vorhandensein freier Elektronen und die Bildung stabiler Subionen — einordnen, wobei der Grad der Delokalisierung vom Kation und vom Anion abhängt.

Ausgehend von experimentellen Untersuchungen (elektrische Leitfähigkeit, Chronopotentiometrie, thermische Analyse) an den Systemen  $M-Hal$  ( $M = Zn, Cd, Bi, Mg, Ca, Sr, Ba$ ;  $Hal = Cl^-, Br^-, I^-$ ) werden der Auflösungsvorgang, der Status des gelösten Metalls in seinen geschmolzenen Halogeniden und der Einfluß von Alkalimetallhalogeniden auf die Metalllöslichkeit in den Systemen Erdalkalimetall—Erdalkalimetallhalogenid diskutiert.

Mixtures of metals with their molten salts correspond in most cases to true solutions.

Thermodynamic and electrochemical investigations have shown in different systems a more or less strong localization of the electrons set free by the metal. The systems may be classified in a range between two limiting states: the occurrence of free electrons and the formation of stable subions; the degree of delocalization depends on the cation and the anion.

On the basis of experimental investigations (electrical conductivity, chronopotentiometry, thermal analysis) of the systems  $M-M hal$  ( $M = Zn, Cd, Bi, Mg, Ca, Sr, Ba$ ;  $hal = Cl^-, Br^-, I^-$ ) the following problems have been discussed: the process of dissolution, the state of the dissolved metal in its molten halogenides and the effect of alkali metal halogenides on the solubility of the metal in the systems alkaline earth metal → alkaline earth metal halogenides.

---

\* Plenarvortrag (gekürzt) am II. Tschechoslowakischen Seminar über „Schmelzsysteme“, Bratislava, April 11–12, 1973.

## 1. Einleitung

Die Chemie der geschmolzenen Salze hat in den letzten Jahren eine breite Entwicklung erfahren.

Ein Teilgebiet betrachtet die Wechselbeziehungen zwischen Metallen und ihren Salzen im geschmolzenen Zustand, über das im folgenden berichtet werden soll [1–8]. Diese Problematik ist etwa 150 Jahre alt und ihren Ursprung darf man wohl in den Beobachtungen Davys sehen, der die Bildung tiefgefärbter Schmelzen mit unterschiedlichem Gehalt an Metall in der Nähe der Kathode bei der Elektrolyse von geschmolzenen Alkalihydroxiden beobachtete. Solche gefärbten Schmelzen wurden später bei vielen Schmelzflußelektrolysen festgestellt und führten bei der Bestimmung des Status des gelösten Metalls von den kolloidalen Suspensionen bis zu den niederwertigen Subverbindungen.

Die Schwierigkeiten der experimentellen Untersuchungen bedingten eine Vielzahl falscher experimenteller Ergebnisse und damit verbunden unrichtiger theoretischer Deutungen.

Eine neue Phase der Untersuchungen von Metall–Salz–Schmelzen begann vor etwa 30 Jahren, sehr oft abgeleitet aus Problemen der Reaktortechnik und der Brennstoffelemente, eng verbunden mit Namen wie Delimarskij, Bredig, Grjotheim, Corbett und anderen.

Die gegenwärtige Diskussion des Problems konzentriert sich auf die Löslichkeit der Metalle in ihren eigenen geschmolzenen Halogeniden und Chalkogeniden, da z. B. bei komplexen Anionen wie Nitraten und Sulfaten Reaktionen mit den Metallen eintreten.

## 2. Metall–Salz–Systeme

Abb. 1 zeigt die Metalle, die bisher besonders untersucht wurden. Dabei standen im Mittelpunkt die Fragen nach dem Auflösungs Vorgang und dem Status des gelösten Metalls.

Die Systeme können in zwei Kategorien eingeteilt werden:

1. Die Metalle übertragen ihren Lösungen in dem Salz einen partiellen metallischen Charakter.
2. Es treten starke Wechselbeziehungen bedingt durch chemische Reaktion, z. B. Oxidation-Reduktion, zwischen Metall und Salz ein.

																H																	He
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne										
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																
Fr	Ra	Ac																															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																	

Abb. 1. Häufig untersuchte Metalle in Metall–Salz–Systemen.

2.1. Alkalimetall – Alkalimetallhalogenid-Systeme

Als Beispiel für die 1. Kategorie, zu der die Systeme der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und der Seltenen Erdmetalle gehören, soll ein kurzer Blick auf die Alkalimetall – Alkalihalogenid-Systeme geworfen werden, die in den letzten Jahren besonders in

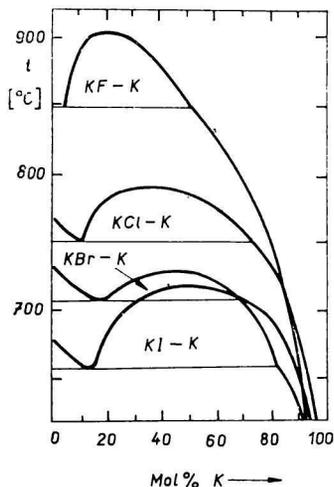


Abb. 2. Kalium – Kaliumhalogenid-Systeme [1–8].

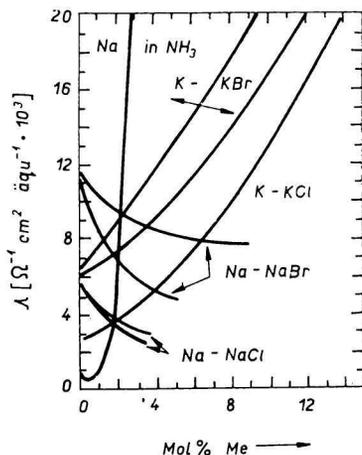


Abb. 3. Äquivalentleitfähigkeit in Metall – Salz-Systemen [1–8].

den USA untersucht wurden [9–11]. Abb. 2 zeigt als Beispiel die Kaliumsysteme. Die Schmelzpunkte der Metalle liegen sehr viel niedriger als die ihrer Salze und sind daher nicht mit eingezeichnet. Die Löslichkeit der Salze in den geschmolzenen Metallen nimmt mit Erhöhung der Temperatur sehr stark zu, während die eutektische Lösung praktisch dem reinen Metall entspricht. Oberhalb der kritischen Lösungstemperatur wird die Zusammensetzung der beiden flüssigen Phasen gleich.

Bei der Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeit in den genannten Systemen zeigt sich eine Zunahme der spezifischen Leitfähigkeit der Salzschmelze bei Zugabe des Metalls.

Dieser Anteil variiert sehr stark von System zu System. Im Kaliumjodid wird z. B. bei 42 Mol% Kalium ein 400 mal größerer Wert als für das reine Salz gefunden, was einem elektronischen Anteil von über 99,5% entspricht.

Ein charakteristisches Bild ergibt sich beim Auftragen der sogenannten Äquivalentleitfähigkeit des gelösten Metalls (Abb. 3).

$$\Lambda_{\text{Metall}} = \frac{\Lambda_{\text{Lösung}} - x_{\text{Salz}} \cdot \Lambda_{\text{Salz}}}{x_{\text{Metall}}}$$

Der Anteil der frei beweglichen Elektronen nimmt bei konstanter Temperatur mit Erhöhung der Metallkonzentration beim Natrium ab, beim Kalium zu. Als Beispiel für die „nichtmetallischen Metallösungen“ sei Tabelle 1 gezeigt. Der Grund für ihre Zusammenfassung beruht auf der Beobachtung, daß in diesen Systemen die elektrische Leitfähigkeit bei Zusatz des Metalls nicht ansteigt. Das beruht auf der Bildung niederwertiger Metallionen und evtl. von Subverbindungen.

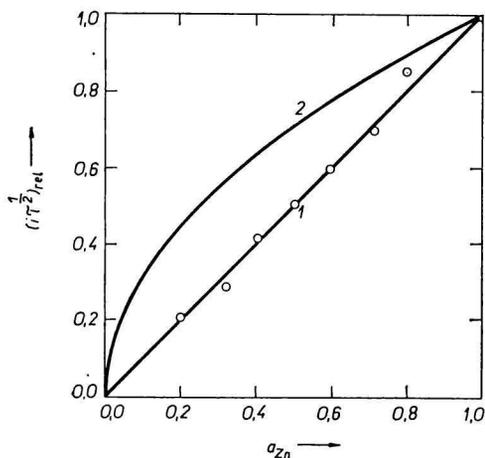


Abb. 4. Abhängigkeit der relativen Sättigungskonzentration von der Zinkaktivität im System Zn—Bi—ZnCl<sub>2</sub> bei 600°C [9—11].

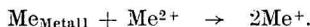
## 2.2. Systeme mit Zink, Cadmium und Wismut

Wir haben uns in den letzten Jahren ausführlicher mit den Zinksystemen und etwas mit dem Cadmium und Wismut beschäftigt [12]. An den Anfang sei gestellt, daß als mögliche Auflösungsmechanismen die folgenden diskutiert werden können:

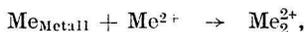
### 1. Die Bildung von neutralen Metallatomen



### 2. Die Bildung von monomeren Subionen, z. B.



### 3. Die Bildung von polymeren Subionen, z. B.



Als Untersuchungsmethode verwendeten wir die anodische Chronopotentiometrie, da sie analytische Bestimmungen *in situ* sowie direkte Untersuchungen über die Eigenschaften der gelösten Spezies erlaubt.

Wir erhielten z. B. bei 550°C folgende Löslichkeiten:

Zn—ZnCl <sub>2</sub>	1,06 Mol%
Zn—ZnBr <sub>2</sub>	1,45 Mol%
Zn—ZnI <sub>2</sub>	1,22 Mol%

Die für das Chlorid ermittelten Resultate stimmen weitgehend mit den Angaben von Kerridge [13] und Gregorczyk [14] überein, während andere Autoren niedrigere Werte veröffentlichten. Wir glauben, daß diese Differenz auf der ungenügenden Durchmischung der Schmelze bzw. der Änderung des Gleichgewichtes beim Abschrecken beruht.

Zur Klärung des Auflösungs Vorganges wurde die Verteilung von Zink zwischen den Zinkhalogeniden und Zink—Wismut-Legierungen untersucht. Aus der in Abb. 4 wieder-

Tabelle 1

Löslichkeit einiger Metalle in ihren geschmolzenen Halogeniden [1—8]

System	Löslichkeit (Mol% Me)	T [°C]	Feste „Subhalogenide“
Ni—NiCl <sub>2</sub>	9,1	977	—
Ag—AgCl	0,03	490	—
	0,06	700	
Zn—ZnCl <sub>2</sub>	0,18	500	—
	1,64	700	
Zn—ZnI <sub>2</sub>	0,28	500	—
	1,65	670	
Cd—CdCl <sub>2</sub>	14,0	550	—
	21,0	800	Cd <sub>2</sub> (AlCl <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
	30,0	1000	
Cd—CdBr <sub>2</sub>	14,0	550	—
	20,0	700	
	28,0	900	
Cd—CdI <sub>2</sub>	2,5	400	—
	15,0	700	
	25,0	950	
Hg—HgCl <sub>2</sub>	7,0	280	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	18,0	400	
	40,0	500	
Hg—HgI <sub>2</sub>	25,0	230	Hg <sub>2</sub> I <sub>2</sub>
	35,0	280	
Ga—GaCl <sub>2</sub>	1,92	180	GaCl, GaGaCl <sub>4</sub> (GaAlCl <sub>4</sub> )
Ga—GaBr <sub>2</sub>	9,30	170	GaBr, GaGaBr <sub>4</sub> (GaAlBr <sub>4</sub> )
Ga—GaI <sub>2</sub>	40,5	267	GaI, GaGaI <sub>4</sub>
In—InCl	—	—	InCl, In <sub>3</sub> InCl <sub>6</sub> „InCl <sub>2</sub> “ (InAlCl <sub>4</sub> )
Tl—TlCl	0,009	550	TlCl
	0,009	650	(TlAlCl <sub>4</sub> ?)
Sn—SnCl <sub>2</sub>	0,0032	500	
Sn—SnBr <sub>2</sub>	0,068	500	
Pb—PbCl <sub>2</sub>	0,020	600	
	0,052	700	
	0,123	800	
Pb—PbI <sub>2</sub>	0,024	440	
	0,15	600	
	0,41	700	
Sb—SbCl <sub>3</sub>	0,018	270	
Sb—SbI <sub>3</sub>	1,69	200	Sb <sub>2</sub> I <sub>4</sub>
	3,5	300	
	5,8	400	
Bi—BiCl <sub>3</sub>	28,0	202	
	46,0	320	„BiCl“
	28,0	550	[Bi <sub>3</sub> (AlCl <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]
	100,0	> 780	
Bi—BiBr <sub>3</sub>	21,0	205	
	57,0	294	„BiBr“
	45,0	440	
	100,0	> 538	
Bi—BiI <sub>3</sub>	48,0	336	
	100,0	> 458	„BiI“
Al—AlI <sub>3</sub>	0,3	423	

gegebenen linearen Abhängigkeit, die in allen drei Systemen vorliegt, resultiert, daß die Auflösung des Metalls unter Bildung von  $Zn_2^{2+}$  erfolgt.

Durch die Auswertung der Potential-Zeit-Kurven nach der Methode von Karaoglanoff wurde in den genannten Systemen sowie in den Systemen Cd-CdCl<sub>2</sub> bis 0,7 Mol% Cd und Bi-BiBr<sub>3</sub> bis 1,1 Mol% Bi ermittelt, daß bei der anodischen Oxidation pro Subion 2 Elektronen abgegeben werden (Abb. 5-8).

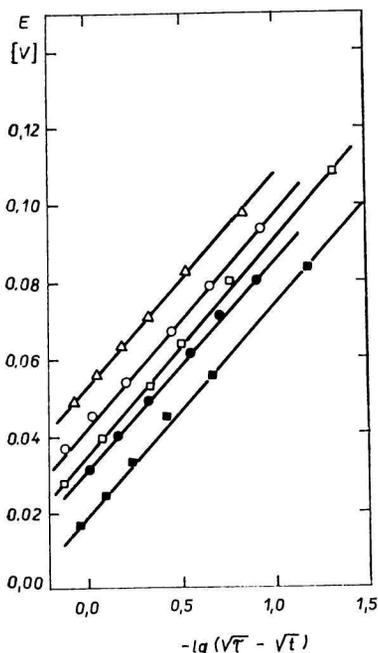


Abb. 5. System Bi-BiBr<sub>3</sub> bei 287°C [9-11].

■ 0,26% Bi,  $n = 2,07$ ; ● 0,51% Bi,  $n = 1,96$ ; □ 0,72% Bi,  $n = 1,89$ ; ○ 0,94% Bi,  $n = 1,89$ ; △ 1,12% Bi,  $n = 1,95$ .  
 $\varnothing n = 1,95$ .

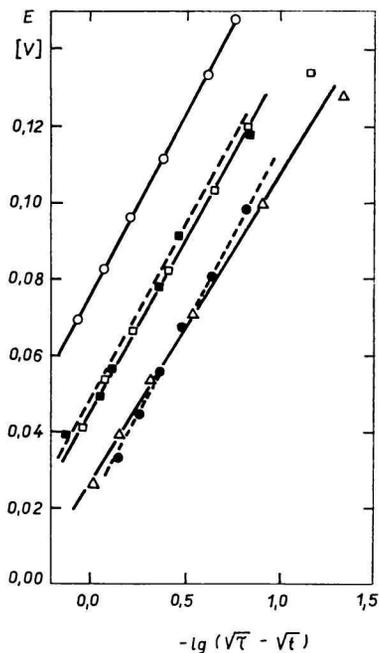


Abb. 6. System Cd-CdCl<sub>2</sub> bei 585°C [9-11].

△ 0,12% Cd,  $n = 2,07$ ; ● 0,28% Cd,  $n = 1,88$ ; □ 0,37% Cd,  $n = 1,97$ ; ■ 0,46% Cd,  $n = 1,98$ ; ○ 0,55% Cd,  $n = 1,80$ .  
 $\varnothing n = 1,94$ .

Der nach zwei unabhängigen Methoden untersuchte Auflösungsvorgang in den Zinksystemen ergibt folgende Formulierung:



Das heißt, daß unsere Untersuchungen wie auch die Mehrzahl der in der Literatur erschienenen Arbeiten [15, 16], die andere Methoden verwendeten, gegen das Auftreten eines monomeren einwertigen Ions sprechen. Auch für das Cadmium-System ergeben alle bisherigen Untersuchungen einschließlich unserer Messungen die folgende Reaktion:



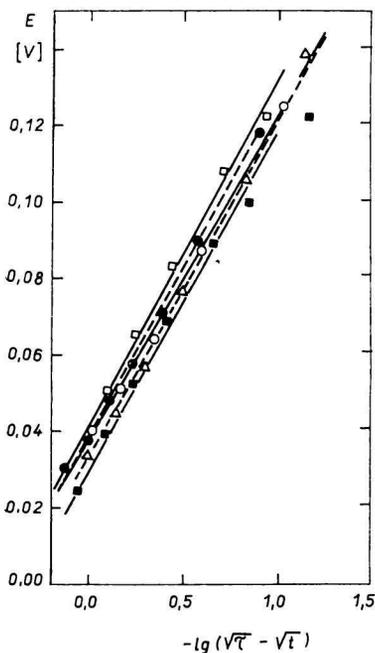


Abb. 7. System Bi—Zn—ZnCl<sub>2</sub> bei 600°C [9—11].

○  $a_{Zn} = 0,2$ ,  $n = 1,97$ ; ●  $a_{Zn} = 0,4$ ,  $n = 1,95$ ; □  $a_{Zn} = 0,5$ ,  $n = 1,92$ ; ■  $a_{Zn} = 0,6$ ,  $n = 2,03$ ; △  $a_{Zn} = 0,7$ ,  $n = 1,93$ .  
 ∅  $n = 1,96$ .

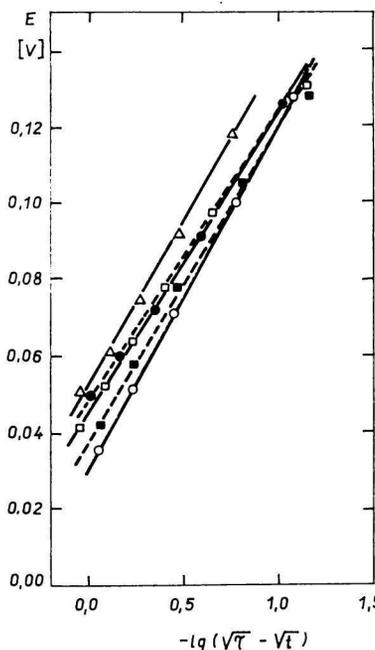
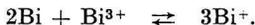


Abb. 8. System Bi—Zn—ZnBr<sub>2</sub> bei 550°C [9—11].

○  $a_{Zn} = 0,4$ ,  $n = 1,82$ ; ■  $a_{Zn} = 0,5$ ,  $n = 2,00$ ; □  $a_{Zn} = 0,6$ ,  $n = 2,09$ ; ●  $a_{Zn} = 0,7$ ,  $n = 2,15$ ; △  $a_{Zn} = 0,8$ ,  $n = 1,90$ .  
 ∅  $n = 2,01$ .

Für den Auflösungsprozess im genannten Wismutsystem lässt sich der Wert von zwei unter Einbeziehung anderer aus der Literatur bekannter Untersuchungen wie folgt formulieren:



Sicher kann die chronopotentiometrische Messung nicht entscheiden, ob die Subionen mit weiteren normalen Kationen des Lösungsmittels assoziiert sind. Das kann z. B. durch kryoskopische Messungen geklärt werden, was jedoch im Fall der Zinksysteme wegen der geringen Metallöslichkeit kaum möglich ist. Die Auswertung der diagnostischen Kriterien für die Kinetik der Elektrodenreaktion zeigt, daß diese reversibel verläuft und die Aktivität des Reaktionsproduktes während des Elektrodenvorganges konstant bleibt. Daraus resultiert, daß sich bei der Oxidation der Subionen normale Kationen des Lösungsmittels bilden.

Innerhalb der 2. Nebengruppe des periodischen Systems können wir zusammenfassend feststellen, daß die Metallöslichkeit und die Stabilität der niederwertigen Ionen in der Reihenfolge Zink > Cadmium > Quecksilber steigen. Bekanntlich bildet Quecksilber die bei Normaltemperatur beständige Verbindung Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Beim Cadmium kann die in der Schmelze aufgetretene formale Oxidationsstufe +1 durch eine starke Lewis-Säure

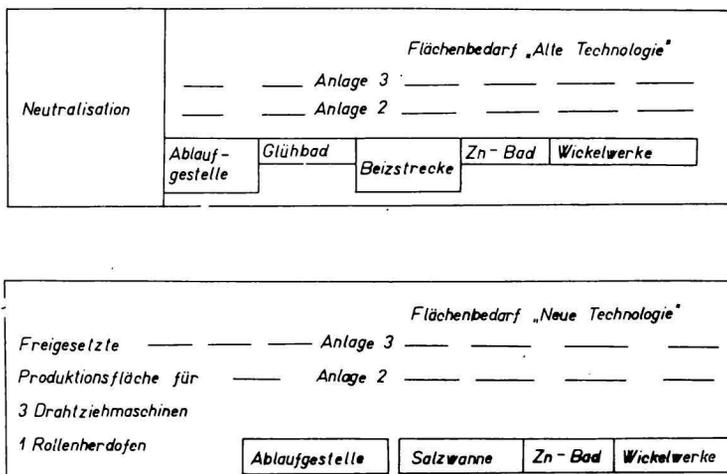


Abb. 9. Vergleich des Flächenbedarfes einer Drahtverzinkungsanlage bei verschiedenen Technologien.

z. B.  $\text{AlCl}_3$  soweit stabilisiert werden, daß die feste niederwertige Verbindung  $\text{Cd}_2(\text{AlCl}_4)_2$  isoliert werden konnte. Die Isolierung einer niederwertigen Zinkverbindung war unseres Wissens bisher nicht möglich, da die darüber vorliegenden Publikationen sich als nicht richtig erwiesen. Der besonders große Löslichkeitsunterschied zwischen Cadmium und Zink ist wahrscheinlich auf die starke Assoziation der reinen Zinkhalogenide in der Schmelze zurückzuführen.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen fanden in Verbindung mit den Arbeiten über die binären Salzschnmelzen, über die später berichtet wird, ihren Niederschlag in einem neuen Verfahren zur Heißverzinkung in Schmelzen. Abb. 9 zeigt in einem Blockschema die Gegenüberstellung der alten Naßtechnologie mit der neuen auf der Basis von Salzschnmelzen entwickelten Technologie [17].

### 2.3. Erdalkalimetall—Erdalkalimetallhalogenid-Systeme

Im folgenden möchte ich mich den Erdalkalisystemen zuwenden, da die beträchtliche Löslichkeit der Erdalkalimetalle in ihren geschmolzenen Halogeniden im Verlaufe einiger Jahrzehnte zu einer Reihe von Arbeiten Anlaß gaben, deren Ergebnisse recht widersprüchlich waren [18]. Frühere Arbeiten beschrieben beim Zusammenschmelzen der Halogenide mit dem entsprechenden Metall die Bildung stark gefärbter, niederer Halogenide. Auch das von Ehrlich [19] in den 50iger Jahren zunächst publizierte  $\text{CaCl}$  erwies sich später als  $\text{CaHCl}$  und war der erste Vertreter der Erdalkalihydridhalogenide, die anschließend von Ehrlich und Mitarbeitern beim Calcium, Strontium und Barium, von uns beim Magnesium, hergestellt wurden.

Tritt an die Stelle des Wasserstoffes der Stickstoff, so bilden sich die Nitridhalogenide der Erdalkalimetalle, wobei ich auf nähere Aussagen unserer Untersuchungen hier verzichten möchte. Die Wichtigkeit der Kenntnis dieser Verbindungen sei nur am Beispiel der Magnesiumelektrolyse kurz eingeflochten. Bei Anwesenheit von Stickstoff bildet das metallische Magnesium der Schmelze Magnesiumnitrid, das mit dem Halogenid

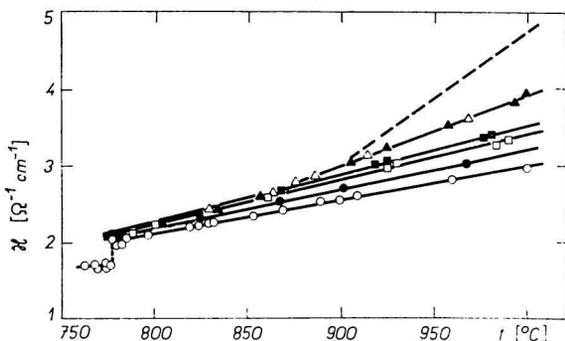


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Metallkonzentrationen in System Ca—CaCl<sub>2</sub> [18].

○ CaCl<sub>2</sub>; ● 1,2% Ca; □ 2,6% Ca; ■ 3,6% Ca; △ 5,3% Ca; ▲ 5,7% Ca.  
— — — 8,5% Ca.

Nitridhalogenide bildet, die sich als Kruste auf der Schmelze absetzen. Da die Zersetzungstemperaturen der Verbindungen erst bei etwa 2000°C liegen (ohne vorheriges Schmelzen), kann eine nicht unbedeutliche Beeinträchtigung des Prozesses resultieren. Die Färbung der Nitridhalogenide spricht dafür, daß die früher publizierten gefärbten Subverbindungen durch den Einfluß des Stickstoffes dieser Verbindungsgruppe entsprechen. Die von verschiedenen Autoren durchgeführten Systemuntersuchungen zeigten, daß in den im allgemeinen gemessenen Bereichen nur zum Teil (Barium-Systeme, Fluorid-Systeme), eine unbegrenzte Mischbarkeit der beiden flüssigen Phasen erreicht wird [20—24]. Aus den breiten Mischungslücken ergibt sich, daß durch einfaches Zusammenschmelzen von Metall und Halogenid und anschließendes Abkühlen keine Subhalogenide hergestellt werden können. Es gibt über die Ergebnisse der Systemuntersuchungen auf Grund der experimentellen Schwierigkeiten sehr unterschiedliche Auf-

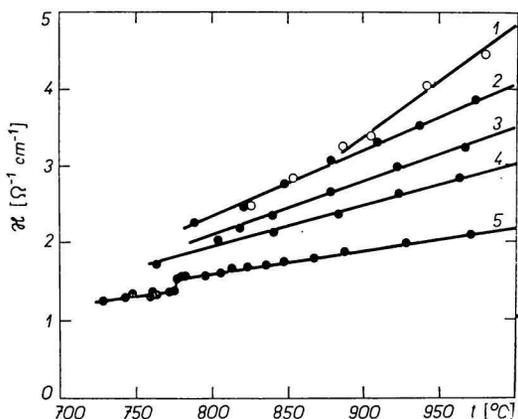


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Metallkonzentrationen in System Ca—CaBr<sub>2</sub> [18].

1. 5,4% Ca; 2. 4,2% Ca; 3. 2,8% Ca; 4. 1,9% Ca; 5. CaBr<sub>2</sub>.

fassungen, wobei auch wir zunächst bei den rein thermischen Untersuchungen manchem Fehler erlegen waren, die sich jedoch durch andere Methoden eliminieren ließen.

Die Löslichkeit der Salze in den geschmolzenen Metallen ist sehr gering. Die Löslichkeit der Metalle wird durch zwei Faktoren beeinflusst:

1. Mit Zunahme des Atomradius des Metalls steigt die Löslichkeit bei gleichem Anion, also vom Magnesium zum Barium.

2. Bei gleichem Metall nimmt die Löslichkeit im allgemeinen vom Chlorid zum Jodid zu.

Auch röntgenographische und magnetische Untersuchungen der salzreichen Phasen zeigten eindeutig das Nichtvorhandensein einwertiger Erdalkalitionen.

Eine erste Aussage über die Auflösung der Metalle beruht auf der Auswertung der Zustandsdiagramme unter Annahme idealer Verhältnisse mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung. Bei aller Vorsicht, die durch die vorgegebenen Bedingungen gegeben ist, zeigt sich auch hier, daß die Ergebnisse in keinem Fall mit der Bildung von monomeren, einwertigen Ionen in Einklang zu bringen sind. Da als Alternative die Bildung polymerer Ionen steht, lag es nahe, Transporteigenschaften der Schmelzen zu untersuchen, wie z. B. die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten. Abb. 10 gibt die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Metallkonzentration für verschiedene Temperaturen im Calciumchlorid-Calcium-System wieder. Kurz oberhalb des Schmelzpunktes des Halogenids ist die Leitfähigkeit sehr gering, die Knickpunkte der Kurven ergeben sich aus der begrenzten Löslichkeit. Beim Bromid-System (Abb. 11) sind die Verhältnisse ähnlich, nur beobachten wir eine erheblich stärkere Zunahme der Leitfähigkeit bei gleicher Metallkonzentration. Gehen wir zum Strontiumchlorid über (Abb. 12), so ist die spezifische Erhöhung der Leitfähigkeit, d. h. die Leitfähigkeitszunahme pro Konzentrationseinheit des gelösten Metalls höher als beim Calcium.

Bezogen auf unsere Ausgangsbetrachtung sollten zwei Grenzzustände definiert werden:

1. Die quantitative Bildung niederwertiger Ionen und damit verbunden elektrolytischer Stromtransport;

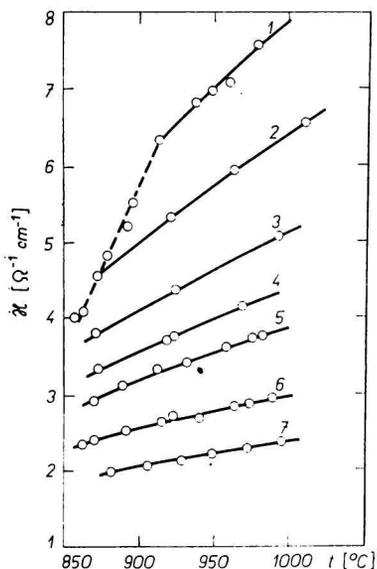


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei verschiedenen Metallkonzentrationen im System Sr-SrCl<sub>2</sub> [18].

1. 11,3% Sr; 2. 8,5% Sr; 3. 5,9% Sr;  
4. 4,5% Sr; 5. 3,4% Sr; 6. 1,7% Sr;  
7. SrCl<sub>2</sub>.

2. die Bildung weitgehend freier Elektronen und damit dominierender metallischer Charakter der Lösungen.

Diese 2. Möglichkeit findet sich auch bei Lösungen elektropositiver Metalle im flüssigen Ammoniak. Der in diesen Systemen im Bereich von etwa 1 bis 5 Mol% Metall statt-

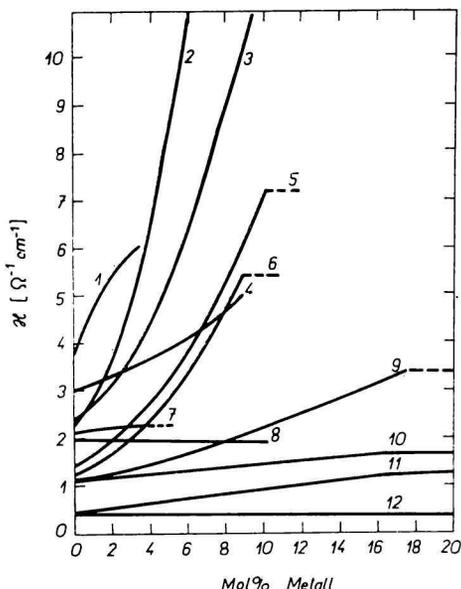


Abb. 13. Veränderung der Leitfähigkeit von Metallchloriden durch Metallzusatz [1–8].  
 1. NaCl/Na, 845°C; 2. KCl/K, 820°C; 3. BaCl<sub>2</sub>/Ba, 1050°C; 4. CaCl<sub>2</sub>/Ca, 1000°C; 5. LaCl<sub>3</sub>/La, 910°C; 6. CeCl<sub>3</sub>/Ce, 855°C; 7. CaCl<sub>2</sub>/Ca, 800°C; 8. CdCl<sub>2</sub>/Cd, 600°C; 9. PrCl<sub>3</sub>/Pr, 830°C; 10. NdCl<sub>3</sub>/Nd, 855°C; 11. BiCl<sub>3</sub>/Bi, 650°C; 12. BiCl<sub>3</sub>/Bi, 250°C.

findende Übergang vom nichtmetallischen zum metallischen Zustand findet sich bei Lösungen von Metallen in geschmolzenen Salzen erst bei wesentlich höheren Konzentrationen, was auf eine stärkere Elektronenlokalisierung hinweist (siehe besonders Untersuchungen von Bredig und Mitarbeitern). Auf Grund der Löslichkeit der Erdalkalimetalle in ihren Halogeniden bei 1000°C ist ein metallisches Verhalten der Lösungen nicht zu erwarten.

In Abb. 13 sind die Leitfähigkeitsisothermen der beiden Erdalkalimetalle mit der größten bzw. geringsten Leitfähigkeitszunahme den entsprechenden Werten für Lösungen anderer Systeme gegenübergestellt. Annähernd parallel zur Abzisse verlaufende Kurven weisen eine nahezu vollständige Elektronenlokalisierung in den Kationen aus. Die Stabilität nimmt mit den ausgewiesenen Leitfähigkeitserhöhungen ab, so daß bei den Alkalimetallen der niedrigste Grad der Kation-Elektron-Bindung festzustellen ist. Die Lösungen der Erdalkalimetalle ordnen sich in den Bereich einer mäßigen Elektronenlokalisierung in Abhängigkeit vom Kation und Anion ein.

Fassen wir die bisherigen Ergebnisse zusammen, so ergibt sich, daß Mischungen von Metallen in ihren geschmolzenen Salzen in den überwiegenden Fällen echten Lösungen entsprechen. Die thermodynamischen und elektrochemischen Messungen zeigen, daß in den Systemen eine mehr oder weniger starke Lokalisierung der vom Metall abge-

gebenen Elektronen erfolgt. Wie in so vielen Fällen lassen sich auch bei dieser Fragestellung die Systeme zwischen zwei Grenzzustände, nämlich das Vorhandensein freier Elektronen und die Bildung stabiler Subionen einordnen. Der Grad der Delokalisierung hängt sowohl vom Kation wie auch vom Anion ab.

### 3. Der Zusatz von Alkalihalogeniden zu den binären Systemen

In diesem Abschnitt soll noch einmal auf den Zusammenhang der Grundlagenuntersuchungen mit praktisch-technischen Problemen zurückgekommen werden.

Bei der Schmelzflußelektrolyse der Erdalkalihalogenide treten besonders beim Strontium und Barium beträchtliche Verluste auf. Durch das in der Schmelze gelöste Metall wird z. B. die Leitfähigkeit merklich erhöht. Im System Calciumchlorid—Natriumchlorid—Calcium bzw. Natrium wird die Löslichkeit des Metalls merklich erniedrigt. Dabei wird nicht die Löslichkeit des *Calciums* herabgesetzt, sondern auf Grund der Redoxvorgänge wird eine metallische Phase von Natrium mit max. 1 Atom% Calcium erhalten. Die Richtigkeit dieser Ergebnisse zeigt sich darin, daß Übereinstimmung von beiden möglichen Systemen erhalten wird.

Die Beeinflussung bei anderen Systemen zeigt sich folgend: Abb. 14 zeigt als Beispiel Resultate bei Zusatz von Natriumbromid zum System Bariumbromid—Barium. Dabei sei folgendes vorausgeschickt; die Löslichkeit des Metalls wird durch Zusatz des zweiten Salzes herabgesetzt. Wird dieser Wert bei einer bestimmten Salzzusammensetzung praktisch gleich Null, so müssen wir einen Meßpunkt auf der Salz—Salz-Kurve erhalten, da diese die äußere Begrenzung darstellt. Aus der Abbildung ist deutlich zu erkennen, daß diese Voraussetzung in dem betrachteten System nicht zutrifft. Das gelöste Metall reagiert mit den Alkaliionen, so daß in Wirklichkeit das System Bariumbromid—Natrium-

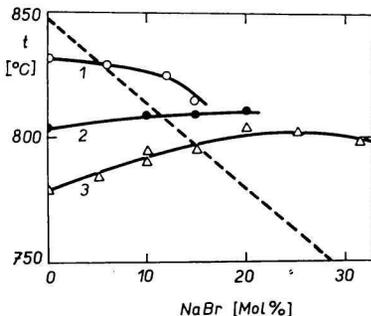


Abb. 14. Einfluß von NaBr auf das System  $\text{BaBr}_2\text{—Ba}$  [25].

— — — System  $\text{BaBr}_2\text{—NaBr}$ .

1. mit 4 Mol% Ba; 2. mit 11 Mol% Ba;  
3. mit 16 Mol% Ba.

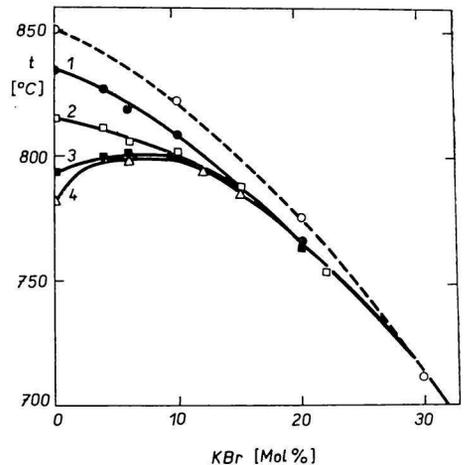


Abb. 15. Einfluß von KBr auf das System  $\text{BaBr}_2\text{—Ba}$  [25].

— — — System  $\text{BaBr}_2\text{—KBr}$ .

1. mit 4 Mol% Ba; 2. mit 9 Mol% Ba;  
3. mit 13 Mol% Ba; 4. mit 16 Mol% Ba.

bromid-Natrium vorliegt. Rechnet man die Meßpunkte entsprechend um, so werden Werte erhalten, die unterhalb der Begrenzungslinie liegen. Gleiche Ergebnisse resultieren, wenn man gleich von dem System mit Natrium ausgeht.

Einen anderen Verlauf erkennen wir bei Zusatz von Kaliumbromid (Abb. 15). Hier verlaufen alle Kurven unterhalb der Begrenzungslinie, so daß Redoxvorgänge stärkeren Ausmaßes auszuschließen sind. Deutlicher wird die Löslichkeitsbeeinflussung in der Abb. 16. Mit Zunahme des Alkalihalogenidgehaltes nimmt die Metalllöslichkeit stark ab [25].

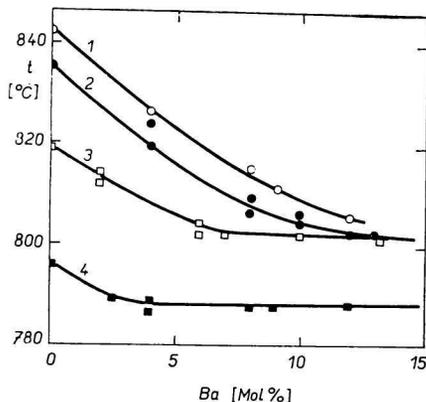


Abb. 16. Veränderung des Systems  $\text{BaBr}_2\text{—KBr}$  durch Ba-Zusatz [25].  
1. mit 4 Mol% KBr; 2. mit 6 Mol% KBr;  
3. mit 10 Mol% KBr; 4. mit 15 Mol% KBr.

Untersuchungen über die Beeinflussung der Löslichkeit von Cadmium in Cadmiumchlorid zeigten, daß durch Zusatz von KCl eine stärkere Erniedrigung als durch  $\text{CaCl}_2$  erfolgt. Die Zugabe eines dreiwertigen Elektrolyten besitzt kaum noch einen Einfluß auf die Löslichkeit des Metalls. Zur Klärung dieser Vorgänge ist es notwendig, sich mit dem Verhalten der binären unsymmetrischen Salzschnmelzen näher zu beschäftigen, was in dem zweiten Beitrag ausführlicher geschieht.

Hier soll nur eine Schlußfolgerung interessieren: In den Alkalihalogenid-Erdalkali-halogenid-Systemen besteht eine „Konkurrenz“ der beiden Kationen um das gemeinsame Anion. Mit Ausnahme des Lithiumsystems beobachteten wir generell eine verstärkte Wechselwirkung der Erdalkalitionen mit den Halogenidionen. Daraus resultiert eine stärkere Abschirmung der Erdalkalitionen, die damit gehindert werden, mit dem Metall zu korrespondieren. Diese Abschirmung wird je nach Kationen- und Anionenpotential unterschiedlich stark beeinflußt. Die Wechselbeziehung zwischen dem normalen Kation der Schmelze und dem Metall war aber Grundvoraussetzung für den Auflösungs-vorgang, wie wir aus den Darlegungen ersehen konnten.

## Literatur

1. *Molten Salt Chemistry*. (M. Blander, Herausgeber.) Interscience, New York 1964.
2. *Fused Salts*. (B. R. Sundheim, Herausgeber.) McGraw-Hill, New York 1964.
3. *Selected Topics in High Temperature Chemistry*. (T. Førland, K. Grjotheim, K. Motzfeld und S. Urnes, Herausgeber.) Universitets Forlaget, Oslo 1966.
4. Corbett, J. D., in *Survey of Progress in Chemistry*, Vol. 2. (A. F. Scott, Herausgeber.) Academic Press, New York—London 1964.

5. Antipin, L. N. und Vazhenin, C. F., *Elektrochimija rasplavlennych solej*. (Elektrochemie der Salzschnmelzen.) Metallurgizdat, Moskau 1964.
6. Delimarskij, Ju. K. und Markov, B. F., *Elektrochimija rasplavlennych solej*. (Elektrochemie der Salzschnmelzen.) Metallurgizdat, Moskau 1960.
7. Beljajev, A. J., Sjemtschushina, E. A. und Firsanova, L. A., *Physikalische Chemie geschmolzener Salze*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1964.
8. Lumsden, J., *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*. Academic Press, New York—London 1966.
9. Johnson, J. W., und Bredig, M. A., *J. Phys. Chem.* **62**, 604 (1958).
10. Dworkin, A. S., Bronstein, H. R. und Bredig, M. A., *Disc. Faraday Soc.* **32**, 188 (1961).
11. Dworkin, A. S., Bronstein, H. R. und Bredig, M. A., *J. Phys. Chem.* **70**, 2384 (1966).
12. Emons, H.-H. und Tautz, W., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **388**, 245 (1972).
13. Kerridge, D. H. und Tariq, S. A., *J. Chem. Soc. (London)* **1967**, 1122.
14. Gregorczyk, Z., *Rocz. Chem.* **41**, 1225 (1967).
15. Van Norman, J. D., Bookless, J. S. und Egan, J. J., *J. Phys. Chem.* **70**, 1276 (1966).
16. Vetjukov, M. M. und Francis, A., *Elektrochimija* **5**, 362 (1969).
17. Emons, H.-H., Möbius, R., Bräutigam, G., Halt, G., Schiedt, W. R., Brösel, G. und Horst, H., *DDR Patent* WP 99 817, 1973.
18. Richter, D. und Emons, H.-H., *Z. Chem.* **6**, 407 (1966).
19. Ehrlich, P., Alt, B. und Gentsch, L., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **283**, 58 (1956).
20. Schäfer, H. und Niklas, A., *Angew. Chem.* **64**, 611 (1952).
21. Rogers, P. S., Tomlinson, J. W. und Hinkebein, J. A., *Met. Soc. Conf.* **8**, 909 (1961).
22. Lichter, B. D. und Bredig, M. A., *J. Electrochem. Soc.* **112**, 506 (1965).
23. Grjotheim, K., Ikeuchi, H. A. und Krogh-Moe, J., *Acta Chem. Scand.* **24**, 985 (1970).
24. Grjotheim, K., Ikeuchi, H. A., Dhabanandana, S. und Krogh-Moe, J., *Acta Chem. Scand.* **25**, 3415 (1971).
25. Emons, H.-H. und Mitarbeiter, unveröffentlichte Ergebnisse.