

## Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung in AgCl-Kristallen als Lösungsmittel bei Bildung heterotyper Mischphasen

CARL WAGNER und KARL-ERIK ZIMENS\*

*Laboratoriet för Kärnkemi och Institutionen för Silikatkemisk Forskning, Chalmers Tekniska  
Högskola, Göteborg, Schweden*

Als heterotype Mischphasen bezeichnen wir im Anschluss an Laves<sup>1</sup> die »anomalen« Mischkristalle zwischen Substanzen mit verschiedenartigem Formeltypus, also z.B. zwischen AgCl und PbCl<sub>2</sub> oder zwischen Ag<sub>2</sub>S und ZnS. Derartige Mischphasen erscheinen uns von besonderem Interesse für die Fehlordnungszustände in festen Stoffen und die davon wesentlich beeinflussten Eigenschaften der Kristalle, z.B. Leitfähigkeit und Reaktivität. Es ist Aufgabe der vorliegenden Arbeit, die Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> in AgCl und deren Beeinflussung durch Zusätze von CdCl<sub>2</sub> experimentell zu untersuchen und damit die Grenzen der quantitativen Gültigkeit von aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleiteten Formeln für die Bildung und das Verhalten dieser heterotypen Mischphasen zu prüfen.

### THEORETISCHE BEHANDLUNG

In festem Silberchlorid sind nach Überführungsversuchen von Tubandt<sup>2</sup> praktisch ausschliesslich die Silberionen Träger der elektrischen Leitfähigkeit. Nach der Modellvorstellung von Frenkel<sup>3</sup> ist im thermodynamischen Gleichgewicht eine gewisse Zahl von Silberionen nicht auf normalen Gitterplätzen, sondern stattdessen auf Zwischengitterplätzen eingebaut. Silberionen auf Zwischengitterplätzen und Silberionenleerstellen treten in gleicher Zahl auf. Platzwechsel dieser Fehlordnungszentren ergibt eine Verschiebung elektrischer Ladungen und damit eine elektrische Leitfähigkeit. Weiterhin haben Tubandt und Reinhold<sup>4</sup> sowie Koch und Wagner<sup>5</sup> gefunden, dass die elektrische Leitfähigkeit von festem Silberchlorid im Temperaturbereich von 200 bis

\* Derzeitige Adresse: Fort Bliss, El Paso, Texas, U. S. A.

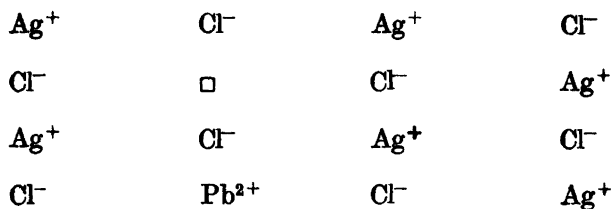
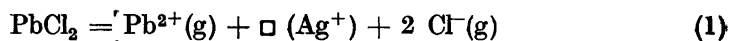


Abb. 1. Modell für die Bildung eines heterotypen Mischkristalls bei Einbau von  $\text{PbCl}_2$  in das  $\text{AgCl}$ -Gitter.

350° C durch Zusätze von geringen Mengen Bleichlorid oder Cadmiumchlorid grössenordnungsmässig erhöht wird. Dieser Befund kann modellmässig durch eine Mischkristallbildung zwischen Silberchlorid und den genannten Zusätzen gedeutet werden. Bei Einbau von je einem  $\text{Pb}^{2+}$ - bzw.  $\text{Cd}^{2+}$ -Ion an Stelle eines  $\text{Ag}^+$ -Ions tritt zusätzlich jeweils eine  $\text{Ag}^+$ -Leerstelle auf, da  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{CdCl}_2$  auf je zwei Chlorionen nur je ein Kation enthalten (vgl. Abb. 1). Die Löslichkeit von  $\text{CdCl}_2$  in  $\text{AgCl}$  ist verhältnismässig hoch, da ein angenähert linearer Anstieg der Leitfähigkeit bis zum höchsten Zusatz der Messungsreihe (10 Mol %  $\text{CdCl}_2$ ) beobachtet wurde<sup>5</sup>. Die Annahme einer Mischkristallbildung zwischen  $\text{AgCl}$  und  $\text{CdCl}_2$  ist ausserdem durch Aufnahme des Erstarrungsdiagramms mittels thermischer Analyse durch Wagner und Hantelmann<sup>6</sup> gesichert. Die Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  in  $\text{AgCl}$  ist geringer. Bei 300° C erfolgt keine Leitfähigkeitszunahme mehr, wenn Versuchskörper mit mehr als 0,8 Mol %  $\text{PbCl}_2$  hergestellt werden. Hier muss mit der Anwesenheit von  $\text{PbCl}_2$  als Nachbarphase neben dem Mischkristall gerechnet werden.

Für das Gleichgewicht zwischen festem Bleichlorid als Nachbarphase und dem  $\text{AgCl-PbCl}_2$ -Mischkristall kann folgende Umsetzungsgleichung formuliert werden\*:



Hierin bezeichnet das Symbol  $\text{Pb}^{2+}(\text{g})$  ein Bleiion auf einem normalen Kationgitterplatz,  $\text{Cl}^-(\text{g})$  ein Chlorion auf einem normalen Aniongitterplatz und das Symbol  $\square(\text{Ag}^+)$  eine Kationleerstelle. Für dieses Gleichgewicht formulieren wir das Massenwirkungsgesetz für ideal verdünnte Lösungen. Die Konzentrationen werden nach Schottky<sup>7</sup> als Gitterkonzentrationen  $x$  (mit zugehörigem unteren Stoffindex) gerechnet. Die Gitterkonzentration ist definiert als Quotient aus der Zahl der Zentren des fraglichen Bestandteils

\* Die Unterstreichung einer Formel soll bedeuten, dass es sich um eine feste Phase handelt.

und der Zahl der normalen Kationenplätze. Unter Weglassung der konstanten Gitterkonzentration  $x_{\text{Cl}^-} = 1$  sowie unter Beachtung der Konstanz der  $\text{PbCl}_2$ -Konzentration für festes Bleichlorid auf der linken Seite von (1) ergibt sich:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} \cdot x_{\square(\text{Ag}^+)} = K \quad (2)$$

In  $\text{AgCl-PbCl}_2$ -Mischkristallen mit  $\text{PbCl}_2$  als Nachbarphase ist die Zahl der  $\text{Ag}^+$  auf Zwischengitterplätzen gegenüber der Zahl der  $\text{Ag}^+$ -Leerstellen zu vernachlässigen, da die Leitfähigkeit des Mischkristalls grössenordnungsmässig höher ist als die Leitfähigkeit von reinem Silberchlorid. Wenn aber praktisch lediglich  $\text{Pb}^{2+}$  auf Kationenplätzen und  $\text{Ag}^+$ -Leerstellen vorhanden sind, dann müssen diese nach Umsetzungsgleichung (1) sowie aus Gründen der Elektroneutralität in gleicher Konzentration vorhanden sein:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} = x_{\square(\text{Ag}^+)} \quad (3)$$

Kombiniert mit (2) ergibt sich also:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} = \sqrt{K} \quad (4)$$

Die Massenwirkungsbeziehung (2) entspricht dem Löslichkeitsprodukt für Gleichgewichte mit wässrigen Lösungen. An Stelle einer Anionenkonzentration findet sich hier die Konzentration von  $\text{Ag}^+$ -Leerstellen, die relativ zur normalen Gitterbesetzung als negativ geladene Zentren aufzufassen sind. Die wichtigste Nutzenanwendung des Satzes vom Löslichkeitsprodukt ist die Berechnung der Löslichkeitserniedrigung durch Überschuss an Fremdsalzen mit gleichem Kation oder Anion. Eine analoge Erscheinung ist auch im Falle der Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  in festem  $\text{AgCl}$  vor auszusehen. Bei Zusätzen, die eine Erhöhung der  $\text{Ag}^+$ -Leerstellenkonzentration bewirken, ist ein Rückgang des  $\text{Pb}^{2+}$ -Gehaltes der  $\text{AgCl}$ -Phase im Gleichgewicht mit festem Bleichlorid zu erwarten. Praktisch kann der Gehalt an  $\text{Ag}^+$ -Leerstellen durch Einbau von  $\text{CdCl}_2$  in  $\text{AgCl}$  erhöht werden (vgl. oben).

In einem  $\text{AgCl-CdCl}_2\text{-PbCl}_2$ -Mischkristall ist an Stelle von (3) im Sinne einer Elektroneutralitätsbedingung anzusetzen:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} + x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})} = x_{\square(\text{Ag}^+)} \quad (5)$$

Einsetzen in (2) ergibt:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} \cdot [x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} + x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}] = K \quad (6)$$

Diese Gleichung gibt uns den gesuchten formelmässigen Zusammenhang zwischen  $x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}$ ,  $x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}$  und der Massenwirkungskonstanten  $K$ . Aus (6) folgt:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} = -\frac{1}{2} x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})} + \sqrt{\frac{1}{4} x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}^2 + K} \quad (7)$$

und weiterhin durch Umformung und eine Erweiterung mit  $\sqrt{K}$ :

$$\frac{x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}}{\sqrt{K}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}}{2\sqrt{K}}\right)^2 + \left(\frac{x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}}{2\sqrt{K}}\right)} \quad (8)$$

Nach Gleichung (4) ist

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)} = \sqrt{K} \quad (9)$$

wobei der obere Index (o) zugesetzt ist, um anzugeben, dass diese Beziehung für den Bleigehalt in Silberchlorid ohne  $\text{CdCl}_2$ -Zusatz gilt. Aus (8) folgt mit (9) als Resultat:

$$\frac{x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}}{x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}}{2x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}}\right)^2 + \left(\frac{x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}}{2x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}}\right)} \quad (10)$$

Diese Gleichung ermöglicht eine leichte Übersicht über den zu erwartenden Einfluss eines  $\text{CdCl}_2$ -Zusatzes auf den  $\text{PbCl}_2$ -Gehalt eines  $\text{AgCl-PbCl}_2$ -Mischkristalls und durch Vergleich mit dem Experiment die Prüfung der theoretischen Vorstellungen. Für Zusätze an  $\text{CdCl}_2$ , die klein sind gegenüber der Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  in reinem  $\text{AgCl}$ , also für  $x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})} \ll x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}$ , ist  $\frac{x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}}{2x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}} \ll 1$ , und damit wird:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} \cong x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)} - \frac{1}{2} x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})} \quad (\text{für } x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})} \ll x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}) \quad (11)$$

Mit steigendem  $\text{CdCl}_2$ -Zusatz nimmt hiernach also die  $\text{Pb}$ -Konzentration im Mischkristall zunächst linear ab.

Für Zusätze an  $\text{CdCl}_2$ , die gross sind gegenüber  $x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}$ , kann unter Vernachlässigung der 1 im Wurzel Ausdruck des Nenners von (10) geschrieben werden:

$$x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})} \cong \frac{(x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)})^2}{x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})}} \quad (\text{für } x_{\text{Cd}^{2+}(\text{g})} \gg x_{\text{Pb}^{2+}(\text{g})}^{(0)}) \quad (12)$$

Bei Auftragung der Bleikonzentration in AgCl als Funktion des CdCl<sub>2</sub>-Gehaltes sollte also, ganz analog wie in wässrigen Lösungen, bei grossen Zusätzen die Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> umgekehrt proportional dem CdCl<sub>2</sub>-Gehalt sein, wenn das Massenwirkungsgesetz für ideal verdünnte Lösungen hinreichende Gültigkeit hat.

#### VERSUCHSMETHODIK UND ERGEBNISSE

Zur Bestimmung der Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> in AgCl wurden aus reinem AgCl und einer Mischung von AgCl mit 10 Mol % PbCl<sub>2</sub> Tabletten von 1 cm Durchmesser und 0,025 cm Dicke gepresst. Es wurden jeweils 3 AgCl-Tabletten zwischen 2 AgCl-PbCl<sub>2</sub>-Tabletten gepackt und unter Federdruck in einer ruhenden N<sub>2</sub>-Atmosphäre auf 270° C erhitzt. Alsdann diffundieren Pb<sup>2+</sup> Ionen im Austausch gegen Ag<sup>+</sup> -Ionen aus den äusseren Tabletten in die innen liegenden AgCl-Tabletten bis zur Erreichung des Sättigungsgleichgewichts. Zur Analyse wurde jeweils nur die mittelste AgCl-Tablette benutzt, da die beiden andern AgCl-Tabletten durch mechanisch anhaftende Teile der äusseren Tabletten höhere PbCl<sub>2</sub>-Gehalte aufweisen können, als dem Sättigungsgleichgewicht entspricht. Die Bleibestimmung erfolgte mit Dithizon nach Fischer und Leopoldi<sup>8</sup> durch Photometrieren des roten Pb-Dithizonats in Tetrachlorkohlenstoff mittels Pulfrichphotometer (Grünfilter S 53 entsprechend einem Wellenlängenschwerpunkt von 530 mμ). Die gewogene Tablette wurde in 25 ml 5 procentiger KCN-Lösung + 1 ml gesättigter Kalium-Natrium-Tartratlösung gelöst und auf 100 ml aufgefüllt. Hiervon wurden 5 ml mit Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff quantitativ extrahiert. Die Photometrierung wurde baldmöglichst vorgenommen.

In Abb. 2 sind die Pb-Gehalte für verschiedene Erhitzungszeiten von Tablettenpaketen graphisch dargestellt. Es wird ein Grenzwert von 0,63 Mol % PbCl<sub>2</sub> erreicht.

In entsprechender Weise wurde die Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> in AgCl-CdCl<sub>2</sub>-Mischkristallen bestimmt. Die Mitteltabletten wurden aus einer Mischung von AgCl + CdCl<sub>2</sub> gepresst, während die äusseren Tabletten ausser AgCl und CdCl<sub>2</sub> noch überschüssiges Bleichlorid enthielten. Auch hier wurden Versuche mit verschiedener Erhitzungsdauer durchgeführt. Die Zeiten für die praktische Einstellung des Sättigungsgleichgewichtes sind kürzer als für AgCl ohne CdCl<sub>2</sub>-Zusatz, da die Diffusionskonstante mit der Zahl der Leerstellen wächst. Die Gleichgewichtswerte der PbCl<sub>2</sub>-Löslichkeit sind in Abb. 3 als Funktion des CdCl<sub>2</sub>-Gehaltes dargestellt.

Die Löslichkeit von PbCl<sub>2</sub> in AgCl wird erwartungsgemäss durch verhältnismässig kleine Zusätze von CdCl<sub>2</sub> herabgesetzt. Nach Durchlaufen eines

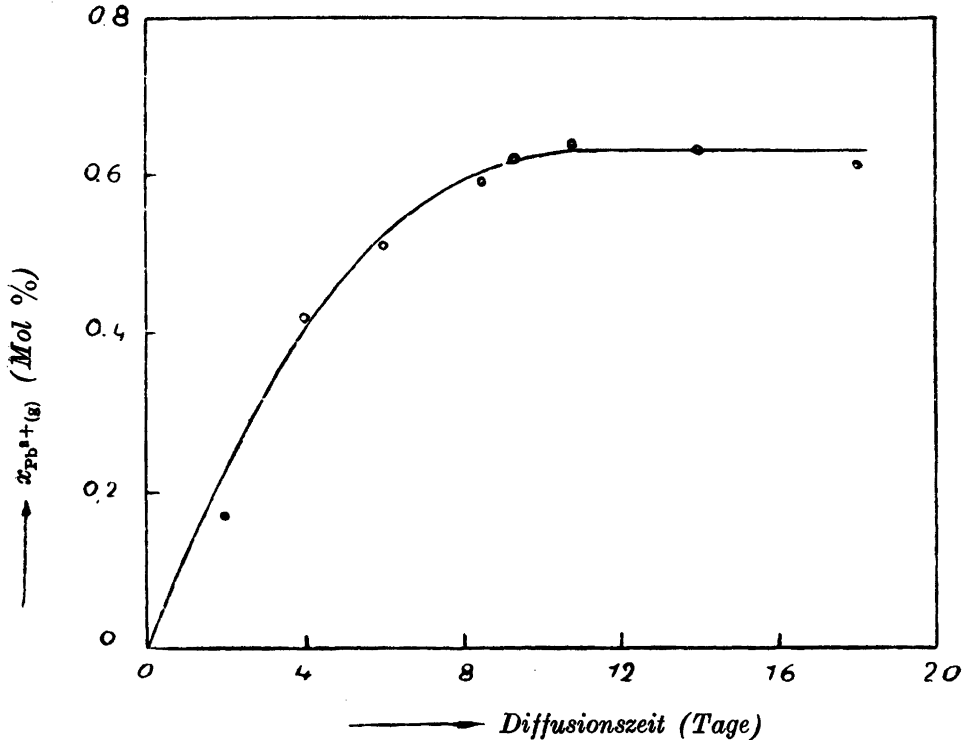


Abb. 2.  $PbCl_2$ -Gehalt von  $AgCl$ -Tabletten als Funktion der Diffusionszeit.

Minimums (etwa 0,32 Mol %  $PbCl_2$  für 1,3 Mol %  $CdCl_2$ ) steigt die Löslichkeit des Bleichlorids mit wachsendem  $CdCl_2$ -Gehalt wieder an. In Abb. 3 ist ausser den Messwerten auch die theoretisch nach Gleichung (7) berechnete Löslichkeitskurve eingezeichnet. Der gemessene Löslichkeitsrückgang für kleine  $CdCl_2$ -Zusätze entspricht der Berechnung unter Annahme des idealen Massenwirkungsgesetzes. Bei höheren  $CdCl_2$ -Gehalten sind die gefundenen  $PbCl_2$ -Gehalte grösser als die berechneten Werte. Derartige Abweichungen sowie das Auftreten eines Minimums mit nachfolgendem Löslichkeitsanstieg findet sich auch bei der Löslichkeitsbeeinflussung von schwerlöslichen Salzen in wässriger Lösung. Beispiele hierfür finden sich u. a. in einer Arbeit von Schärer<sup>9</sup>, der einen Vergleich mit den Aussagen der Theorie von Debye und Hückel<sup>10</sup> durchgeführt hat. Auch bei unseren Versuchen dürften die Abweichungen gegenüber dem idealen Massenwirkungsgesetz bei höheren Gehalten durch die elektrostatischen Kräfte zwischen Fehlordnungszentren bedingt sein, deren Ladungszahl vom Normalzustand des Gitters abweicht.

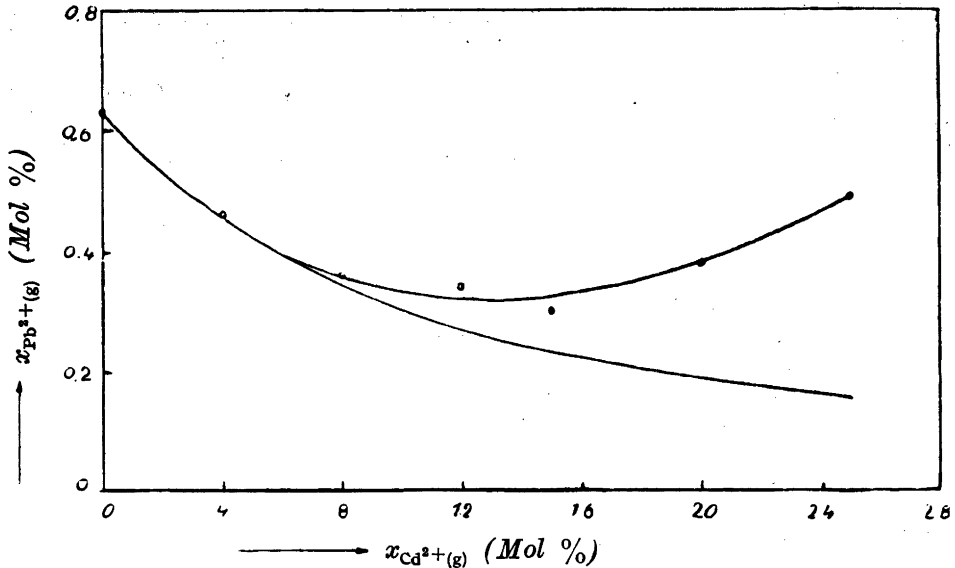


Abb. 3.  $\text{PbCl}_2$ -Sättigungsgehalte in Silberchlorid bei  $270^\circ\text{C}$  als Funktion des  $\text{CdCl}_2$ -Zusatzes.

Eine entsprechende quantitative Auswertung unserer Ergebnisse nach dem Vorgang von Schärer ist nicht möglich, da infolge der verhältnismässig hohen Konzentrationen und der niedrigen Dielektrizitätskonstante eine Anwendung des Debye-Hückelschen Grenzgesetzes nicht mehr statthaft ist.

Der hier beschriebene Fall entspricht einem besonders einfachen Typus einer Löslichkeitsbeeinflussung im Kristallgitter einer polaren Verbindung. Weitere Typen sind zu erwarten. Riehl und Ortman<sup>11</sup> haben eine Zurückdrängung der Löslichkeit von Silbersulfid in Zinksulfid durch Gegenwart von Kupfersulfid gefunden. Diese Beobachtung kann gleichfalls durch die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes mit Berücksichtigung der anzunehmenden Fehlordnungszustände gedeutet werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Löslichkeit von Bleichlorid in festem Silberchlorid bei  $270^\circ\text{C}$  beträgt 0,63 Mol %. In einem  $\text{AgCl-CdCl}_2$ -Mischkristall ist die  $\text{PbCl}_2$ -Löslichkeit geringer. Der Rückgang der  $\text{PbCl}_2$ -Löslichkeit durch kleine  $\text{CdCl}_2$ -Zusätze entspricht den Forderungen des idealen Massenwirkungsgesetzes. Der postulierte Mechanismus bei der Bildung heterotyper Mischkristalle wird damit be-

stätigt. Bei 1,3 Mol %  $\text{CdCl}_2$  wird ein Löslichkeitsminimum von 0,32 Mol %  $\text{PbCl}_2$  gefunden, und bei höheren  $\text{CdCl}_2$ -Gehalten steigt die Löslichkeit von  $\text{PbCl}_2$  wieder an. Diese Abweichung vom idealen Massenwirkungsgesetz dürfte analog wie bei wässrigen Lösungen im Sinne der Debye-Hückelschen Theorie durch elektrostatische Kräfte zwischen Fehlordnungszentren zu deuten sein.

## LITERATUR

1. Laves, F. *Die Chemie* 57 (1944) 30.
2. Tubandt, C. *Z. Elektrochem.* 26 (1920) 358; *Hbd. Exp. Phys.* XII, 1 (1932).
3. Frenkel, J. *Z. Physik* 35 (1926) 652.
4. Tubandt, C. und Reinhold, H. *Z. Elektrochem.* 29 (1923) 313.
5. Koch, E., und Wagner, C. *Z. phys. Chem. B* 38 (1938) 295.
6. Wagner, C. und Hantelmann, P. (unveröffentlicht).
7. Schottky, W. *Z. phys. Chem. B* 29 (1935) 335.
8. Fischer, H. und Leopoldi, G. *Z. analyt. Chem.* 119 (1940) 161.
9. Schärer, O. *Physik. Z.* 25 (1924) 145.
10. Debye, P. und Hückel, E. *Physik. Z.* 24 (1923) 185.
11. Riehl, N. und Ortmann, H. *Z. phys. Chem.* 188 (1941) 109.

Eingegangen am 10. Juli 1947.