

Phasendiagramm des Systems Li_3AlF_6 — CaF_2 *

M. MALINOVSKÝ, J. VRBENSKÁ

*Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava*

*Lehrstuhl für Elektrotechnologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava*

Mittels der Methode der thermischen Analyse und der Röntgenphasenanalyse wurde das Phasendiagramm des Systems Li_3AlF_6 — CaF_2 im Bereich 0—60 Mol% CaF_2 konstruiert. Es konnte festgestellt werden, daß es sich um ein einfaches eutektisches System handelt, dessen eutektischer Punkt der Zusammensetzung von 56,5 Mol% Li_3AlF_6 und 43,5 Mol% CaF_2 und der Temperatur der eutektischen Kristallisation 703 °C entspricht.

Der Wert der latenten Schmelzwärme von Li_3AlF_6 wurde überprüft und auf Grund dessen wurde das Schmelzdiagramm des angeführten Systems berechnet, u. zw. sowohl nach der Schröder—Le Chatelierschen Gleichung als auch nach dem Temkinschen Ionenmodell. Die nach dem Temkinschen Ionenmodell berechnete Zusammensetzung des Eutektikums des binären Systems Li_3AlF_6 — CaF_2 (55,0 Mol% Li_3AlF_6) steht in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Die berechnete Temperatur der eutektischen Kristallisation beträgt 635 °C.

Die Problematik der optimalen Zusammensetzung des Elektrolyten stellt eine der Schlüsselfragen der Rationalisierung und Intensivierung der Aluminiumproduktion dar. Durch die anspruchsvollen Forderungen, die an den Elektrolyten gestellt werden, wird die Anzahl der für diesen Zweck verwendbaren Stoffe im vorhinein beschränkt. Natriumkryolith ist bisher das geeignetste Lösungsmittel für die wichtigste Komponente der Elektrolyte — d. h. für das Aluminiumoxid. Es besteht jedoch eine reelle Möglichkeit der Verwendung eines Gemisches von $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{Li}_3\text{AlF}_6$, wodurch einerseits die Temperatur der primären Kristallisation erniedrigt und andererseits die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze erhöht würde.

Eine definitive Entscheidung über die Zweckmäßigkeit der Verwendung von Lithiumsalzen als Zusatz in den Aluminiumelektrolyten zu treffen, ist erst nach sorgfältiger Messung der Grundparameter entstandener Schmelzen möglich. Von besonderer Bedeutung ist dabei die Frage der gegenseitigen Beeinflussung zwischen einzelnen in Erwägung kommenden Lithiumsalzen und Stoffen, die im „klassischen“ Aluminiumelektrolyten vorkommen, d. h. Na_3AlF_6 , AlF_3 , CaF_2 und Al_2O_3 . In der vorliegenden Arbeit wird das Phasendiagramm des Systems Li_3AlF_6 — CaF_2 untersucht. Diese Untersuchung beschränkt sich nicht nur auf die Konstruktion des Phasendiagramms auf

* Vorgetragen auf dem I. tschechoslowakischen Symposium über die Problematik der Aluminiumerzeugung, in Smolenice, ČSSR, am 7.—9. Juni 1966.

Grund experimentell ermittelter Angaben, sondern sie enthält auch den Versuch der Applikation zweier Berechnungsverfahren zwecks Ermittlung des entsprechenden Schmelzdiagramms.

Das Phasendiagramm des Systems $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$ wurde bisher nicht veröffentlicht; es handelt sich dabei um ein Innensystem des komplizierteren ternären Systems $\text{LiF—AlF}_3\text{—CaF}_2$. Im ähnlichen ternären System $\text{NaF—AlF}_3\text{—CaF}_2$ stellt das Innensystem $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$ ein quasibinäres System dar [1, 2]. Eine der Komponenten des untersuchten Systems, u. zw. die Verbindung Li_3AlF_6 , ist analog dem Na_3AlF_6 relativ beständig und hat einen kongruenten Schmelzpunkt [3—5]. Es ist deshalb zu erwarten, daß auch das System $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$ ein quasibinäres System mit einem eutektischen Punkt darstellt.

Experimenteller Teil

Das verwendete Lithiumfluorid war chemisch rein (Erzeugnis der Firma „Lachema“) mit einem Gehalt von 99,0 % LiF und einer schwach alkalischen Reaktion der wäßrigen Lösung. Aluminiumfluorid wurde durch Sublimation hergestellt [6]. Das resultierende Präparat enthält 99 % AlF_3 und 1 % Al_2O_3 . Calciumfluorid war ein Erzeugnis des Forschungsinstituts für Einkristalle in Turnov (Marke „für Einkristalle“). Vor der Verwendung wurden die Salze in einer Platinschale bei 500—600 °C geglüht, nachher in einer Achat- schale zerrieben und in einer Pulverflasche im Exsikkator über Silikagel aufbewahrt.

Zum Studium des Phasendiagramms wurde die durch Röntgenphasenanalyse ergänzte thermische Analyse herangezogen. Die Salzgemische wurden im Platintiegel in einem Silitstabofen geschmolzen; die Konstruktion des Ofens ermöglichte eine fixe und reproduzierbare Lage des Tiegels im Ofenschacht.

Die Temperatur wurde mittels eines Pt/Pt—10 % Rh Thermoelements gemessen.

Tabelle 1
Thermische Analyse des Systems $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$

Bezeichnung der Gemische	Mol% Li_3AlF_6	Kristallisationstemperatur °C	
		primäre	sekundäre
1	100	782	—
2	95	777	675
3	90	769	691,5
4	85	763	701
5	80	755	698
6	75	746	703
7	70	738	703
8	65	725	703
9	62,5	720	703
10	60	714	703
11	55	708	703
12	50	743	703
13	45	780	703
14	40	829,5	703

(Drähte von 0,5 mm \varnothing und 150 cm Länge). Zur Temperaturindikation diente ein Millivoltmeter der Genauigkeitsklasse „1“. Die Vergleichsstelle wurde in einem Dewar-Gefäß auf 0 °C gehalten. Die Eichung des Thermoelements erfolgte an reinen Salzen, deren Schmelzpunkte mit Hilfe der Kompensationsmethode bestimmt wurden. Es wurden folgende Salze als Eichsubstanzen benutzt: Kaliumsulfat p. a., Schmelzpunkt 1069 °C; Natriumsulfat p. a., Schmelzpunkt 884,7 °C; Natriumchlorid p. a., Schmelzpunkt 800,4 °C und ein Gemisch von 31 Gew.% NaCl + 69 Gew.% Na₂SO₄ mit der Temperatur der eutektischen Kristallisation von 627,0 °C.

Die Proben wurden im Verlauf von 15–20 Min. geschmolzen, u. zw. mit einer Überhitzung von weniger als 50 °C oberhalb der Temperatur der primären Kristallisation. Der Platintiegel war beim Schmelzen mit einem Platindeckel bedeckt. Bei der Registrierung der Abkühlungskurve wurde ein anderer Deckel mit einer Öffnung für das Thermoelement benutzt. Die Meßstelle des Thermoelements wurde in der geometrischen Achse des Tiegels 4 mm über dem Tiegelboden angebracht. Die Höhe der Schmelzschicht im Tiegel betrug 20–25 mm.

Die Temperatur der Schmelze wurde in 30 Sek.-Intervallen registriert. Die Abkühlungsgeschwindigkeit überstieg nicht den Wert von 4 °C/Min. Bei dem angewandten Verfahren wurde zuerst die Abkühlungskurve bis zur Temperatur der primären Kristallisation aufgenommen, und nach wiederholtem völligem Verschmelzen des Gemisches wurde nochmals die Abkühlungskurve im Temperaturbereich 800–650 °C registriert.

Die Meßergebnisse sind in Tab. 1 und Abb. 1 dargestellt. Die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit des Verfahrens wurden einerseits durch dreimal wiederholte Registrierung der Abkühlungskurve derselben Probe und andererseits durch wiederholte Messung mit einer neuen Einwaage nachgeprüft. Für diese Nachprüfung wurden die in Tab. 1 unter No. 2, 4, 6 und 10 bezeichneten Proben gewählt, da an ihren Abkühlungskurven sehr ausgeprägte Diskontinuitäten (kritische Punkte) auftreten. Die Differenz zwischen

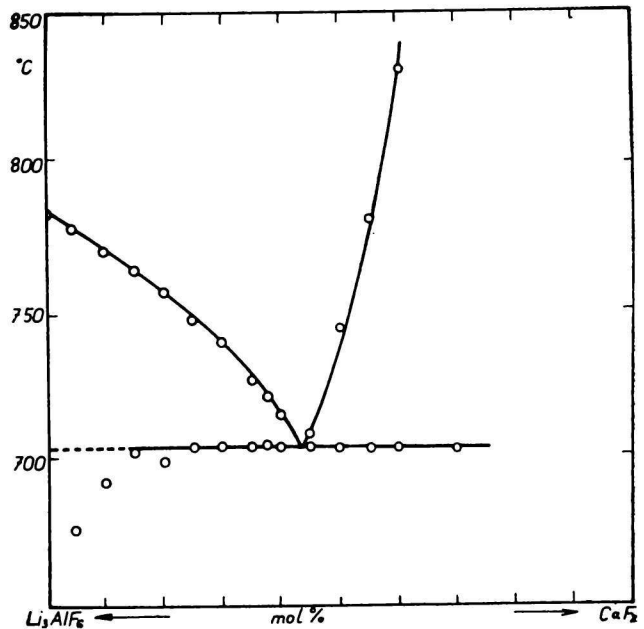


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems Li_3AlF_6 — CaF_2 .

den Messungen überstieg nicht $2\text{ }^{\circ}\text{C}$; der Gesamtfehler der Messung wird auf $\pm 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ geschätzt.

Dieselben Proben wurden am Diffraktometer URS-50 I einer Röntgenphasenanalyse unterzogen. An den Röntgenogrammen konnten markante Linien von Li_3AlF_6 und CaF_2 , sowie auch sehr schwache Linien von Al_2O_3 indentifiziert werden, wodurch die Angaben der chemischen Analyse über den niedrigen Gehalt von Al_2O_3 in AlF_3 bestätigt werden. Es zeigte sich weiterhin, daß auch bei dreifachem Verschmelzen der Probe keine bedeutendere Änderung der chemischen Zusammensetzung eintritt, womit die Eignung des angewandten Verfahrens bewiesen wird. Die Tatsache, daß AlF_3 und LiF nicht identifiziert wurden, beweist gleichfalls, daß unter den gegebenen Bedingungen die Reaktion $3\text{LiF} + \text{AlF}_3 = \text{Li}_3\text{AlF}_6$ praktisch quantitativ verläuft; dies deutet auf die Beständigkeit des Komplexes AlF_6^{3-} hin und bestätigt, daß Li_3AlF_6 eine reale Komponente des untersuchten Systems darstellt. Feste Lösungen oder chemische Verbindungen wurden im untersuchten System nicht gefunden (Abb. 2).

Die Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse zeigen, daß das System $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$ als einfaches eutektisches System auftritt. Der eutektische Punkt entspricht einer Zusammensetzung von 56,5 Mol% Li_3AlF_6 und 43,5 Mol% CaF_2 ; die Temperatur der eutektischen Kristallisation beträgt $703\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Berechnungen

Als Grundlage für rationelle Berechnungsmethoden dient die Schröder—Le Chateliersche Gleichung, die im Jahre 1890 für ideale Lösungen abgeleitet wurde [7]. Es wird vorausgesetzt, daß die Komponenten miteinander keine

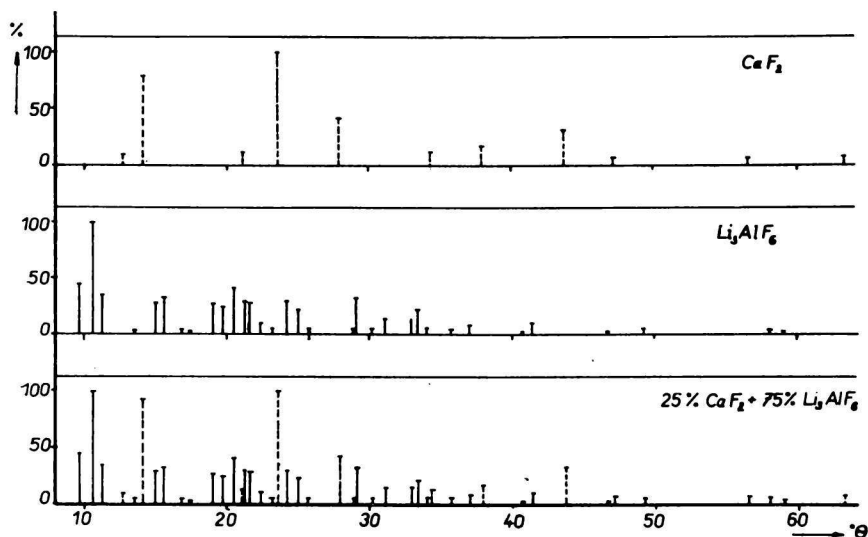


Abb. 2. Diffraktogramm des Systems $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$.

Oben: charakteristische Linien des reinen CaF_2 ;

Mitte: charakteristische Linien des reinen Li_3AlF_6 ;

Unten: charakteristische Linien der Schmelze von Zusammensetzung 25 % CaF_2 + 75 % Li_3AlF_6 .

chemische Verbindung bilden, daß sie in flüßigem Zustand unbegrenzt löslich und in festem Zustand vollkommen unlöslich sind, d. h. daß entweder eine oder die andere Komponente, bzw. beide Komponenten gleichzeitig im Gleichgewicht mit der Schmelze stehen. In Differentialform lautet diese Gleichung:

$$\frac{\Delta H_i^t}{T} dT = \frac{RT}{X_i} dX_i. \quad (1)$$

Nach Umformung und Integration unter der Voraussetzung $\Delta H_i^t = \text{const.}$, erhalten wir die Beziehung:

$$\log X_i = \frac{\Delta H_i^t}{2,303 R} \left[\frac{1}{T_i^t} - \frac{1}{T_i} \right], \quad (2)$$

wobei X_i = Molenbruch der i -ten Komponente.

ΔH_i^t = Enthalpieänderung beim Schmelzen eines Mols der i -ten Komponente.

T_i^t = Schmelzpunkt der i -ten Komponente.

T_i = Temperatur der primären Kristallisation der i -ten Komponente bei der Konzentration X_i .

R = universelle Gaskonstante.

Ist der Wert von ΔH_i^t bekannt, so läßt sich mittels dieser Beziehung die Temperatur der primären Kristallisation als Funktion des Molenbruches der betreffenden Komponente (und umgekehrt) berechnen. Die Schröder—Le Chateliersche Gleichung kann zur Berechnung der Schmelzdiagramme sowohl von organischen Stoffen, als auch von einfachen Schmelzelektrolyten (falls diese durch einwertige Ionen dargestellt sind) mit Erfolg verwendet werden [8].

Bei komplizierteren Schmelzelektrolyten bewährt sich jedoch in einer Reihe von Fällen besser die im Jahre 1945 formulierte Temkinsche Theorie der idealen flüssigen Elektrolytlösung (Ionenmodell) [9, 10].

Das Temkinsche Modell wurde für die aus Ionen zusammengesetzten Stoffe abgeleitet, u. zw. unter folgenden Voraussetzungen:

a) Die Entropie des Gemisches geschmolzener Stoffe hat nur einen konfigurativen Charakter.

b) Die Kationen und Anionen dürfen im Gemisch gegenseitig nicht verwechselt werden.

c) Alle Kationen sind vollkommen ungeordnet, u. zw. ohne Rücksicht auf ihre elektrische Ladung; dasselbe gilt auch für die Anionen.

Sind diese Voraussetzungen erfüllt, so gilt für einen Stoff, dessen Dissoziation durch die Gleichung



beschrieben wird, die folgende Beziehung:

$$\overline{\Delta S}_i = -R \ln [X_{M^{z+}}^t \cdot X_{A^{z-}}^u], \quad (4)$$

wobei $\Delta\bar{S}_i$ die partielle molare Entropie des gegebenen Stoffes in der Schmelze darstellt und $X_{M^{z+}}$, $X_{A^{z-}}$ die Molenbrüche der Ionen (im Sinne der Temkinschen Definition) bedeuten. Für ideale Stoffe gilt:

$$\ln X_i = \frac{\Delta\bar{G}_i}{RT}. \quad (5)$$

Da in der allgemeinen Beziehung

$$\Delta\bar{G}_i = \Delta\bar{H}_i - T \Delta\bar{S}_i \quad (6)$$

das Glied $\Delta\bar{H}_i$ in gegebenem Fall oft vernachlässigt werden kann, erhalten wir nach Einsetzung der Gleichung

$$\Delta\bar{G}_i = -T \Delta\bar{S}_i \quad (7)$$

in Gleichung (5) die folgende Beziehung:

$$\ln X_i = -\frac{\Delta\bar{S}_i}{R} = \ln [X'_{M^{z+}} \cdot X''_{A^{z-}}]. \quad (8)$$

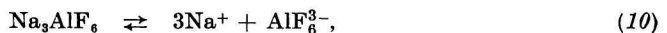
Durch Kombination der Gleichungen (8) und (2) ergibt sich als Endergebnis:

$$\log [X'_{M^{z+}} \cdot X''_{A^{z-}}] = \frac{\Delta H'_i}{2,303 R} \left[\frac{1}{T'_i} - \frac{1}{T_i} \right]. \quad (9)$$

Für die Berechnung der Schmelzkurven nach diesem Modell muß außer den Werten von $\Delta H'_i$ und T'_i auch das Dissoziationsschema der betreffenden Stoffe bekannt sein.

Die Berechnungsmethoden für Schmelzdiagramme der Kryolithelektrolyte nach dem Temkinschen Modell wurden besonders von K. Grjotheim und Mitarb. [11—13] und später auch von P. A. Foster und W. B. Frank angewandt [14].

Bei der Wahl des Dissoziationsschemas des Lithiumkryoliths stützten sich die Verfasser auf die Analogie mit Na_3AlF_6 , das nach folgender Gleichung dissoziiert:



wobei nach [12] noch eine teilweise Dissoziation des Anions AlF_6^{3-} möglich ist:



Da die Temperaturen, bei denen das System Li_3AlF_6 — CaF_2 untersucht wurde, um cca. 200 °C niedriger waren als im Falle von Na_3AlF_6 , wurde bei der Berechnung nur die erste Dissoziationsstufe in Erwägung gezogen:



Die Dissoziation des Anions AlF_6^{3-} in F^- -Ionen erfolgt allerdings in gewissem Maße auch im Falle von Li_3AlF_6 , was in weiterem bewiesen wird.

Bei CaF_2 kann die Dissoziation



vorausgesetzt werden. Für die entsprechenden Molenbrüche der Ionen gilt:

$$X_{\text{Li}^+} = \frac{3p}{3p+q}; \quad X_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{p}{p+2q}, \quad (14a, 14b)$$

$$X_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{q}{3p+q}; \quad X_{\text{F}^-} = \frac{2q}{p+2q}, \quad (14c, 14d)$$

wobei p und q die Molenbrüche der Komponenten (Li_3AlF_6 , CaF_2) des Systems bedeuten.

Für die Berechnung des Schmelzdiagramms (der Schmelzbarkeit) ist weiterhin die Kenntnis der Schmelzpunkte und der latenten Schmelzwärmen (bzw. ΔH_i^t) aller Komponenten des Systems nötig.

Der Schmelzpunkt von Li_3AlF_6 beträgt 790°C [1, 3, 15], bzw. 782°C [5]. Die Eigenmessungen ergaben $T_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 781 \pm 2^\circ\text{C}$. Für die Berechnung wurde der Wert 782°C gewählt.

Der Wert von $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ wurde bisher nicht veröffentlicht; er wurde deshalb sowohl auf Grund der Analogie zwischen Li_3AlF_6 und Na_3AlF_6 , als auch aus den gemessenen TA-Werten ermittelt.

Unter der Voraussetzung einer strukturellen Ähnlichkeit zwischen Na_3AlF_6 und Li_3AlF_6 gilt annähernd:

$$\Delta S_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = \Delta S_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t. \quad (15)$$

Auf Grund der Gleichung

$$T_i^t \Delta S_i^t = \Delta H_i^t \quad (16)$$

ergibt sich:

$$\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = \Delta H_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t \cdot \frac{T_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t}{T_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t}. \quad (17)$$

Die veröffentlichten Werte von $\Delta H_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t$ weisen gegeneinander beträchtliche Abweichungen auf: nach [16] beträgt $\Delta H_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t$ 16,64 kcal/Mol, nach [17] 20,8 kcal/Mol; in [18] wird der Wert 27,67 kcal/Mol, und schließlich in [19] der Wert 26,71 kcal/Mol angegeben. Zur Berechnung wurde die letztgenannte Angabe gewählt; daher ergibt sich der Wert $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 22,04$ kcal/Mol.

Eingehende Analyse [20] zeigte, daß der auf Grund der Analogie zwischen Li_3AlF_6 und Na_3AlF_6 ermittelte Wert von $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ 20,50 kcal/Mol beträgt, was in guter Übereinstimmung mit dem obenangeführten Wert steht.

Die TA-Angaben über den Kurvenast der primären Kristallisation von

Li_3AlF_6 im System $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$ wurden zur Ermittlung des gesuchten Wertes von $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ mittels der kryoskopischen Methode benutzt.

Bekanntlich gilt die Beziehung:

$$\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = \frac{R (T_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t)^2 \cdot M_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}}{1000 K_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}} \cdot r_B, \quad (18)$$

wobei $M_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ = Molekulargewicht von Li_3AlF_6 ,

$K_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ = kryoskopische Konstante von Li_3AlF_6 ,

r_B = Anzahl neuer Teilchen, die in das System durch jedes Molekül der die Erstarrungsniedrigung von Li_3AlF_6 hervorrufenden Substanz B gebracht werden [21].

Die kryoskopische Konstante wird aus der Gleichung

$$K_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = \lim_{m_{\text{CaF}_2} \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{m_{\text{CaF}_2}} \right) \quad (19)$$

berechnet.

Tabelle 2

Kryoskopische Daten des Systems $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$

Mol% Li_3AlF_6	t °C	Δt	m_i	$\frac{\Delta t}{m_i}$
100	782	—	—	—
99	781	1	0,0624	16,018
98	780	2	0,1261	15,858
97	779	3	0,1911	15,696
96	778	4	0,2575	15,533
95	777	5	0,3252	15,373

Auf diese Weise wurde der Wert $K_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = 16,17$ gefunden (Tab. 2). Im Falle der absoluten Stabilität des Komplexes AlF_6^{3-} würden durch jedes CaF_2 -Molekül drei neue Partikeln in das System geliefert, d. h. Ca^{2+} und 2F^- ; dann aber wäre $r_B = 3$ und $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 66,24$ kcal/Mol, was einen völlig unwahrscheinlichen Wert darstellt. Falls aber der Komplex AlF_6^{3-} in einem auch nur sehr geringen Maße dissoziiert, so daß sich freie F^- -Ionen bilden, dann liefert jedes CaF_2 -Molekül nur ein neues freies Teilchen, u. zw. das Kation Ca^{2+} . Es ist dann $r_B = 1$ und für $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ resultiert ein annehmbarer Wert von 22,08 kcal/Mol.

Der Wert von ΔH_i^t läßt sich auch ohne Berechnung der kryoskopischen Konstante ermitteln; aus der Schröder—Le Chatelierschen Gleichung in der Form:

$$\log X_i = \frac{\Delta H_i^t}{2,303 RT_i^t} - \frac{\Delta H_i^t}{2,303 R} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (20)$$

ergibt sich unmittelbar, daß die Tangente der Linie $\log X_i = f\left(\frac{1}{T_i}\right)$ durch $\Delta H_i^t(2,303 R)^{-1}$ wiedergegeben wird. Dies gilt wiederum für den Fall, daß $r_B = 1$. Da im allgemeinen ΔH_i^t temperaturabhängig ist, wird die Tangente bei $X_i \rightarrow 1$, d. h. bei $\log X_i \rightarrow 0$ bestimmt. Auf diese Weise wurde für $\Delta H_{Li_3AlF_6}^t$ der Wert 22,26 kcal/Mol gefunden.

Alle drei Resultate stehen in verhältnismäßig guter Übereinstimmung. Die Überprüfung der kryoskopischen Methode (die zumeist die zuverlässigsten Werte liefert) an Natriumkryolith zeigte, daß die Ergebnisse etwa um 10 % höher liegen als Werte, die durch direkte kalorimetrische Messung erhalten wurden [22]. In Berücksichtigung dieser Tatsache sowie auch der Arbeit [20], und schließlich in Anbetracht vorläufiger kalorimetrischer Messungen [23], die den Wert $20,2 \pm 0,5$ kcal/Mol ergaben, wurde für die Berechnung der Wert

$$\Delta H_{Li_3AlF_6}^t = 20,50 \text{ kcal/Mol}$$

gewählt.

Der Schmelzpunkt von CaF_2 wird mit 1410 °C [1] bzw. 1360 °C [24] und 1418 °C [17] angegeben. Der Wert 1360 °C ist allzu niedrig. Für die Berechnung wurde der Wert 1410 °C gewählt.

In der Literatur [24] wird der Wert $\Delta H_{CaF_2}^t = 4,1$ kcal/Mol angeführt und

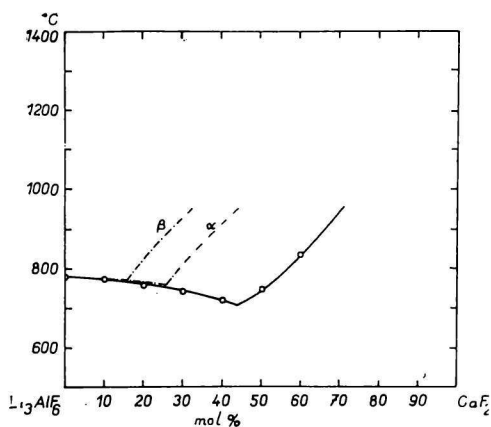


Abb. 3. Vergleich der Liquidus-Kurven des Systems Li_3AlF_6 — CaF_2 .

volle Linie: experimentelle Ergebnisse;
gestrichelte Linie α : Liquidus von CaF_2 nach Gl. (2) berechnet ($\Delta H_{CaF_2}^t = 7,1$ kcal/Mol);
gestrichelte Linie β : Liquidus von CaF_2 nach Gl. (2) berechnet ($\Delta H_{CaF_2}^t = 10,0$ kcal/Mol).

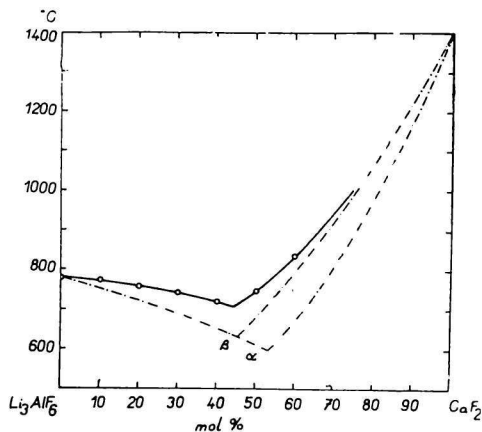


Abb. 4. Vergleich der Liquidus-Kurven des Systems Li_3AlF_6 — CaF_2 .

volle Linie: experimentelle Ergebnisse;
gestrichelte Linie α : Liquidus von CaF_2 nach Temkin's Modell berechnet ($\Delta H_{CaF_2}^t = 7,1$ kcal/Mol);
gestrichelte Linie β : Liquidus von CaF_2 nach Temkin's Modell berechnet ($\Delta H_{CaF_2}^t = 10,0$ kcal/Mol).

in [17] der Wert von 7,1 kcal/Mol empfohlen. 4,1 kcal/Mol stellt einen offensichtlich zu niedrigen Wert dar. Es wurde deshalb der Wert von 7,1 kcal/Mol benutzt.

Zur Berechnung der Kurve der primären Kristallisation von CaF_2 wurde auch der höhere Wert benutzt, da nach der empirischen Formel [7] die Entropieänderung beim Schmelzen anorganischer Stoffe durch

$$\Delta S_i^t = 5-7 \text{ cal/Mol deg}$$

gegeben wird.

Die entsprechenden Werte von $\Delta H_{\text{CaF}_2}^t$ betragen dann 8,4 bzw. 11,8 kcal/Mol, d. h. im Durchschnitt cca. 10,0 kcal/Mol. Es wurde deshalb mit zwei Alternativen gerechnet:

$$\alpha) T_{\text{CaF}_2}^t = 1410 \text{ }^\circ\text{C}, \quad \Delta H_{\text{CaF}_2}^t = 7,1 \text{ kcal/Mol},$$

$$\beta) T_{\text{CaF}_2}^t = 1410 \text{ }^\circ\text{C}, \quad \Delta H_{\text{CaF}_2}^t = 10,0 \text{ kcal/Mol}.$$

Die mittels der Schröder—Le Chatelierschen Gleichung und die nach Temkin gewonnenen Angaben sind in Abb. 3 und 4 graphisch dargestellt.

Wird die dem binären eutektischen Punkt entsprechende Zusammensetzung als Kriterium gewählt, so tritt die beste Übereinstimmung zwischen dem Experiment und der Theorie bei der Applikation des Temkinschen Modells und für $\Delta H_{\text{CaF}_2}^t = 10 \text{ kcal/Mol}$ ein. Der Vergleich der Schmelzkurven bestätigt, daß die experimentell ermittelte Kurve der primären Kristallisation von Li_3AlF_6 viel näher der nach der Schröder—Le Chatelierschen Gleichung berechneten Kurve liegt als jener, die mittels des Temkinschen Modells gewonnen wurde. Diese Tatsache ergibt sich übrigens schon aus den Ergebnissen der Bestimmung von $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$. Dagegen steht die Kurve der primären Kristallisation von CaF_2 in wesentlich besserer Übereinstimmung mit den nach Temkin berechneten Werten.

Frau RNDr. I. Čakajdová, CSc., Mitarb. des Instituts für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, danken wir für die Durchführung der Röntgenphasenanalyse.

FÁZOVÝ DIAGRAM SÚSTAVY Li_3AlF_6 — CaF_2

M. Malinovský, J. Vrbenská

Katedra anorganickej technológie a Katedra elektrotechnológie
Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Metódou termickej analýzy a röntgenovou fázovou analýzou sa zostrojil fázový diagram sústavy Li_3AlF_6 — CaF_2 v rozmedzí 0—60 % mol. CaF_2 . Zistilo sa, že ide o jednoduchý eutektický systém, ktorého eutektický bod má zloženie 56,5 % mol. Li_3AlF_6 a 43,5 % mol. CaF_2 a teplotu eutektickej kryštalizácie 703 °C.

Vypočítal sa diagram likvidus uvedenej sústavy jednak podľa Temkinovho modelu

dokonalého roztoku, jednak podľa Schröderovej—Le Chatelierovej rovnice. Zloženie eutektického bodu binárnej sústavy Li_3AlF_6 — CaF_2 , vypočítané podľa Temkinovho modelu (55,0 % mol. Li_3AlF_6), veľmi dobre súhlasí s experimentálnymi výsledkami. Vypočítaná hodnota teploty eutektickej kryštalizácie je 635 °C.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ Li_3AlF_6 — CaF_2

М. Малиновский, Я. Врбенска

Кафедра неорганической технологии и Кафедра электротехнологии
Словацкого политехнического института, Братислава

Методом термического анализа и рентгенографическим фазовым анализом была построена диаграмма состояния системы Li_3AlF_6 — CaF_2 в интервале 0—60 % (мол.) CaF_2 . Оказалось, что это простая эвтектическая система, эвтектика которой имеет состав 56,5 % (мол.) Li_3AlF_6 и 43,5 % (мол.) CaF_2 ; температура эвтектической кристаллизации 703°.

Был рассчитан ликвидус системы Li_3AlF_6 — CaF_2 не только по уравнению Шредера—Ле Шателье, но и с помощью теории совершенных ионных растворов по Темкину. Состав эвтектики, рассчитанный по Темкину (55,0 % (мол.) Li_3AlF_6) находится в весьма хорошем согласии с результатами эксперимента. Расчитанная температура эвтектической кристаллизации равна 635°.

Preložil M. Malinovský

LITERATUR

1. Abramov G. A. und Mitarb., *Teoretickéskije osnovy elektrometallurgii aluminija*. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Rolin M., *Bull. Soc. chim. France* **1961**, 1120.
3. Landolt—Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie und Technik*, 6. Aufl., VI. Bd., 2. Teil. Springer-Verlag, Berlin 1956.
4. Dergunov E. P., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **60**, 1185 (1948).
5. Malinovský M., Čakajdová I., Matiašovský K., *Chem. zvesti* **21**, 794 (1967).
6. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
7. Karapetjanc M. Ch., *Chimičeskaja termodinamika*, 2. izd. Chimizdat, Moskva—Leningrad 1953.
8. Matiašovský K., Čakajdová I., Malinovský M., *Chem. zvesti* **19**, 513 (1965).
9. Temkin M. S., *Acta Physicochimica URSS* **20**, 411 (1945); zitiert nach [10].
10. Grjotheim K., *Contribution to the Theory of the Aluminium Electrolysis*. F. Bruns Bokhandel, Trondheim 1956.
11. Grjotheim K., Urnes S., *Z. Elektrochem.*, *Ber. Bundesges. phys. Chem.* **60**, 626 (1956).
12. Brynestad B. J., Grjotheim K., Urnes S., *Z. Elektrochem.*, *Ber. Bundesges. phys. Chem.* **63**, 707 (1959).
13. Grjotheim K., Toguri J. M., *Transactions of the AIME* **215**, 43 (1959).
14. Foster P. A., Frank W. B., *J. Electrochem. Soc.* **107**, 997 (1960).
15. Drossbach P., *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **42**, 65 (1936).
16. Rolin M., *Révue de Métallurgie XLVIII*, 12 (1951).
17. *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties I*. Natl. Bureau of Standards, Reprint July 20, 1961.

18. O'Brien C. J., Kelley K. K., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5616 (1957).
19. Frank W. B., *J. Phys. Chem.* **65**, 2081 (1961).
20. Malinovský M., *Chem. zvesti* **21**, 783 (1967).
21. Bel'jajev A. I., Žemčuzina E. A., Firsanova L. A., *Fizičeskaja chimija rasplavlennych solej*. Metallurgizdat, Moskva 1957.
22. Malinovský M., nicht veröffentlichte Ergebnisse.
23. Grjotheim K., Privatmitteilung an den Verfasser.
24. *Spravočnik chimika I*. Chimizdat, Moskva—Leningrad 1957.

Adresse der Autoren:

Doz. Ing. Milan Malinovský, CSc., Katedra anorganickéj technológie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.

*Ing. Jaroslava Vrbenská, CSc., Katedra elektrotechnológie SVŠT, Bratislava, Mýt-
na 1b.*