

## Das Phasendiagramm des Systems NaF—LiF—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (II) System LiF—AlF<sub>3</sub>\*

M. MALINOVSKÝ, I. ČAKAJDOVÁ, K. MATIAŠOVSKÝ

*Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava*

Das Phasendiagramm des Systems LiF—AlF<sub>3</sub> wurde im Konzentrationsintervall 0—47,5 Mol% AlF<sub>3</sub> konstruiert. Es bestätigte sich, daß im System die kongruent schmelzende Verbindung Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> vorkommt, deren Schmelzpunkt sich bei 782 °C befindet. Diese Verbindung bildet mit beiden grundlegenden Komponenten LiF und AlF<sub>3</sub>, einfache eutektische Systeme; die Koordinaten der eutektischen Punkte sind (15,0 Mol% AlF<sub>3</sub>, 711 °C) und (35,0 Mol% AlF<sub>3</sub>, 708 °C). Komplexe Fluoroaluminat Li<sub>5</sub>Al<sub>3</sub>F<sub>14</sub> und LiAlF<sub>4</sub>, in ihrer Zusammensetzung analog den Verbindungen im System NaF—AlF<sub>3</sub>, wurden weder mittels TA noch mit Röntgenphasenanalyse festgestellt. Durch das Vergleichen experimenteller Daten des Liquidus des gegebenen Systems, mit den Werten, die auf Grund Annahme eines idealen Verhaltens aller Verbindungen berechnet wurden, wurden die Aktivitätskoeffizienten dieser Verbindungen in der Schmelze bestimmt.

Über das System LiF—AlF<sub>3</sub> sind in der Literatur nur wenige, verhältnismäßig alte und unvollkommene Angaben zu finden. N. Puschin und A. Baskoff [1] verfolgten die Abkühlungskurven von 11 Punkten des Systems LiF—AlF<sub>3</sub> bis zur Konzentration 37 Mol% AlF<sub>3</sub>; sie fanden die chemische Verbindung Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> mit dem Schmelzpunkt bei 800 °C (ihr LiF hatte den Schmelzpunkt bei 870 °C), wobei sie die Möglichkeit der Existenz einer weiteren chemischen Verbindung 3LiF · 2AlF<sub>3</sub> nicht ausgeschlossen haben. P. P. Fedotieff und L. Timofeoff [2, 3], die 16 Punkte dieses Systems überprüften, fanden nur Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> mit dem Schmelzpunkt bei 790 °C, wobei ihr LiF den Schmelzpunkt bei 860 °C hatte. P. Drossbach [4—6] setzte den Schmelzpunkt von Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> bei 785 °C fest, E. P. Dergunoff [7] bei 792 °C. Keiner der angeführten Autoren machte eine Röntgenphasenanalyse der Proben. Daher war es angezeigt, dieses System neu zu überprüfen.

### Experimenteller Teil

Das Phasendiagramm des Systems LiF—AlF<sub>3</sub> im Konzentrationsintervall 0—47,5 Mol% AlF<sub>3</sub> wurde mittels TA und Röntgenphasenanalyse konstruiert. Gemische mit höherem AlF<sub>3</sub>-Gehalt wurden wegen ihrer starken Sublimationsbereitschaft nicht gemessen. Die fein verriebenen Gemische LiF + AlF<sub>3</sub> wurden in Platintiegeln mit Platindeckeln, im Silitheizofen eigener Konstruktion geschmolzen [8]. Nach dem Schmelzen und gründlichem Vermischen wurde der Platindeckel gegen einen anderen ausgetauscht,

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

der mit einer Öffnung für das Pt/PtRh (10 % Rh) Thermolement ( $d = 0,5$  mm) versehen war. Die Kalibration wurde mit  $K_2SO_4$  (Schmelzpunkt  $1069^\circ C$ ),  $Na_2SO_4$  (Schmelzpunkt  $884,7^\circ C$ ),  $NaCl$  (Schmelzpunkt  $800,4^\circ C$ ),  $KCl$  (Schmelzpunkt  $770,3^\circ C$ ) und dem eutektischen Gemisch  $KCl-K_2SO_4$  (Temperatur der eutektischen Kristallisation bei  $690^\circ C$ ) durchgeführt. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug  $3-4^\circ C/Min.$ , die Einwaage des Gemisches  $20$  g. Bei allen Proben wurden wenigstens zwei parallele Bestimmungen in zwei verschiedenen Öfen und mit Benützung zweier elektronischer Kompensationsbandschreiber eK BT1EN gemacht. Auf diese Art wurden die Abkühlungskurven von 30 Proben des gegebenen Systems registriert.

Die Fehler beim Abzählen der einzelnen kritischen Punkte auf den Abkühlungskurven betragen maximal  $\pm 2^\circ C$ , mit Ausnahme der Gemische aus denen primär  $AlF_3$  kristallisiert; hier betrug der Fehler  $\pm 3-5^\circ C$ .

Bei der Arbeit wurde  $LiF$  p. a., das nach dem Glühen bei  $600^\circ C$   $27,66 \pm 0,75$  Gew. % Li (theoretischer Wert  $26,75$  Gew. % Li) und  $72,67 \pm 0,20$  Gew. % F (theoretischer Wert  $73,25$  Gew. % F) enthält; weiter wurde  $AlF_3$  verwendet, das mittels Sublimation in einer Platinapparatur [9] bereitet wurde und  $32,88 \pm 0,20$  Gew. % Al (theoretischer Wert  $32,13$  Gew. % Al) und  $67,17 \pm 0,20$  Gew. % F (theoretischer Wert  $67,87$  Gew. % F) enthielt. Nachdem das  $LiF$  eine schwach-alkalische Reaktion aufwies, wurde die Beimischung für  $Li_2O$  angenommen,

was bei der Einwaage in Betracht genommen wurde. Die Beimischung bei  $AlF_3$  ist im Grunde  $Al_2O_3$ , was ebenfalls beim Wiegen berücksichtigt wurde.

Abb. 1 zeigt einen Teil des Phasendiagramms  $LiF-AlF_3$ , konstruiert auf Grund der Ergebnisse der thermischen Analyse. Desgleichen sind auf der Abbildung die Tamman-Dreiecke ersichtlich.

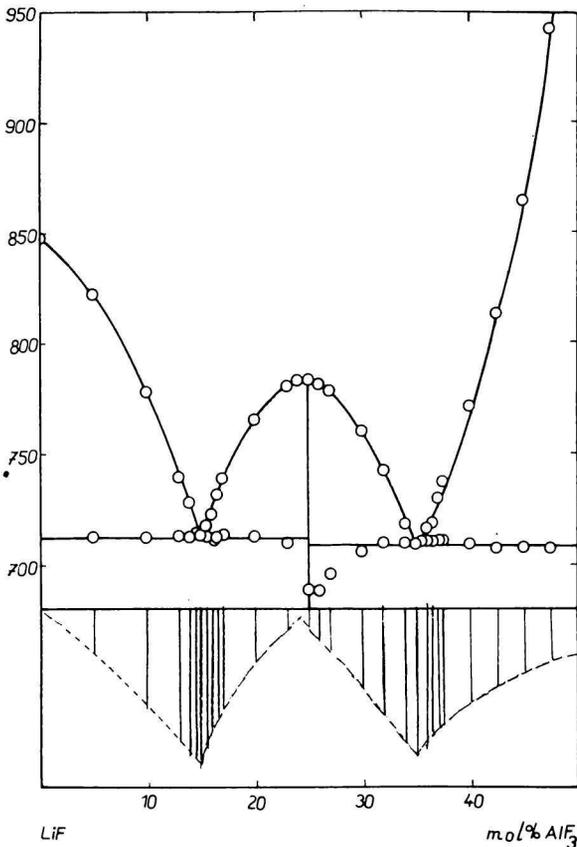


Abb. 1. Phasendiagramm des Systems  $LiF-AlF_3$  (bis zur Konzentration  $47,5$  Mol %  $AlF_3$ ) mit den Tamman-Dreiecken.

Die für die Röntgenphasenanalyse bestimmten Proben wurden im geschlossenen Platintiegel 60 Minuten lang bei 700 °C gehalten; dann wurde der Tiegelinhalt plötzlich abgekühlt. Die fein verriebenen Proben wurden mit dem URS-50 I Diffraktograph mit Kupfer-Antikathode aufgenommen. Bei der Auswertung der Diffraktogramme wurden die charakteristischen Linien der untersuchten Stoffe nach 8-maligem Überprüfen bestimmt. Die durch das Linienprofil und die Hintergrundkurve begrenzten Flächen, die integrale Intensitäten darstellen, wurden mit einem Planimeter gemessen. Für jede Linie wurden 8 Werte ermittelt, aus denen der Durchschnitt bestimmt wurde.

Die graphische Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der integralen Intensität der Komponenten-Linien des Systems  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  von der Zusammensetzung. Aus Gründen der Objektivität sind für jeden Stoff zwei charakteristische Linien dargestellt.

Da im Verlauf der Abkühlungskurvenregistrierung ein pyrohydrolytischer Zerfall der Schmelzen auftreten kann, der eine Änderung der chemischen Zusammensetzung zur Folge hätte, wurden 5 Gemische nach Beendigung der Abkühlungskurvenregistrierung chemisch auf den Gehalt von Li, Al und F analysiert. Der Li-Gehalt wurde laut [10] flammenphotometrisch, das Al mit der Oxychinolinmethode [11] und das F pyrohydrolytisch laut [12] bestimmt. Die Ergebnisse der chemischen Analyse wurden graphisch dargestellt und mit den theoretischen Werten verglichen (Abb. 3).

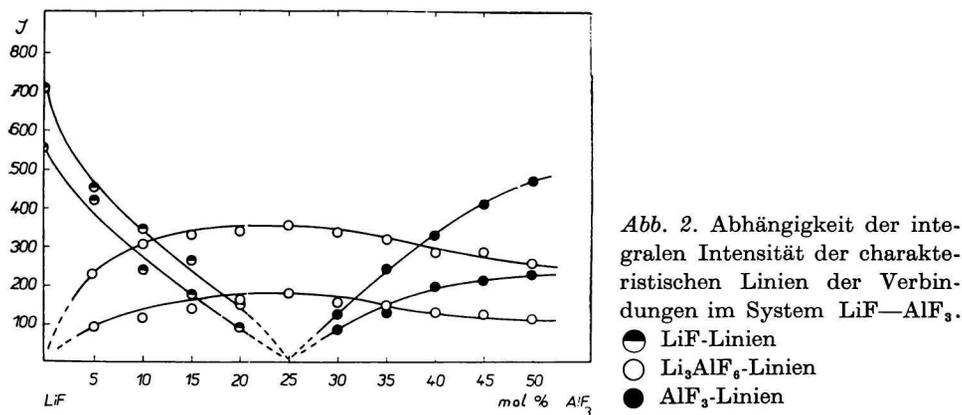
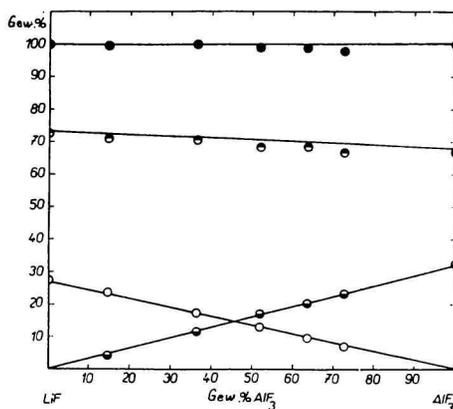


Abb. 2. Abhängigkeit der integralen Intensität der charakteristischen Linien der Verbindungen im System  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ .

- LiF-Linien
- $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ -Linien
- $\text{AlF}_3$ -Linien

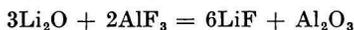
Abb. 3. Chemische Analyse der Gemische im System  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$ , nach Registrierung der Abkühlungskurven. Die Geraden entsprechen der theoretischen Zusammensetzung. Die Punkte bezeichnen die experimentellen Werte.

- Summe der Gewichte von F, Li und Al
- Gehalt an F
- Gehalt an Li
- Gehalt an Al

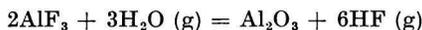


### Diskussion zum experimentellen Teil

Wie aus den Ergebnissen der chemischen Analyse ersichtlich ist, sind die Ausgangsstoffe nicht ganz rein. Nach ihrem Schmelzen und erfolgter gegenseitiger Reaktion entsteht also das ternäre System  $\text{LiF—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ . Das Aluminiumoxid ist teils im verwendeten  $\text{AlF}_3$  vorhanden, weiter wird es aus dem im LiF vorhandenen  $\text{Li}_2\text{O}$  laut der Reaktion



gebildet und schließlich wird es bei der pyrohydrolytischen Reaktion (wenn auch in geringen Mengen)



gefunden.

Von den Stoffen LiF,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{AlF}_3$  löst das Aluminiumoxid wahrscheinlich nur das  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , und auch dies nur in begrenzter Menge, bis zu 1,5 Gew. % [13]; die Temperatur der primären Kristallisation des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  wird dabei um 3 °C herabgesetzt. Es ist daher anzunehmen, daß die Anwesenheit einer kleinen Menge  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Schmelze die Ergebnisse der Messungen praktisch nicht beeinflusst.

Die Ergebnisse der TA als auch der Röntgenphasenanalyse bestätigen übereinstimmend, daß im System  $\text{LiF—AlF}_3$  die bei 782 °C kongruent schmelzende chemische Verbindung  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  vorkommt.

Das Teilsystem  $\text{LiF—Li}_3\text{AlF}_6$  ist ein einfaches eutektisches System; der eutektische Punkt setzt sich aus 85,0 Mol% LiF, 15,0 Mol%  $\text{AlF}_3$  (bezw. 63,64 Gew. % LiF, 36,36 Gew. %  $\text{AlF}_3$ ) zusammen, die Temperatur der eutektischen Kristallisation beträgt 711 °C. Feste Lösungen wurden weder auf LiF-Basis noch auf  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ -Basis gefunden.

Das  $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$ -Teilsystem hat gleichermaßen einen einfachen eutektischen Charakter; die Zusammensetzung des eutektischen Punktes ist: 65,0 Mol% LiF, 35,0 Mol%  $\text{AlF}_3$  (bezw. 36,45 Gew. % LiF, 63,55 Gew. %  $\text{AlF}_3$ ), die eutektische Kristallisationstemperatur beträgt 708 °C. Auch hier wurden keine festen Lösungen identifiziert.

Mit Rücksicht auf den Charakter des Systems  $\text{NaF—AlF}_3$  [14] wurde unsere Aufmerksamkeit der Frage gewidmet, ob im  $\text{LiF—AlF}_3$ -System Fluoroaluminatkomplexe, insbesondere  $\text{Li}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  und  $\text{LiAlF}_4$  existieren. Weder die Auswertung der Abkühlungskurven noch die konstruierten Tamman-Dreiecke boten irgendwelche Anzeichen, die auf die Existenz der angeführten Verbindungen im untersuchten System deuten könnten. Desgleichen wurden auch bei der Röntgenphasenanalyse nur für die drei chemischen Verbindungen LiF,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{AlF}_3$  charakteristische Linien festgestellt. Man kann daher annehmen, daß sich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen im System  $\text{LiF—AlF}_3$  keine anderen Verbindungen außer  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  bilden.

*Berechnung der Aktivitätskoeffizienten der Komponenten im System LiF—AlF<sub>3</sub>*

Da in diesem System die kongruent schmelzende chemische Verbindung Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> vorhanden ist, ist es von Vorteil die Analyse beider Teilsysteme LiF—Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> und Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub> separat vorzunehmen. Es ist daher notwendig die Konzentrationskoordinaten der Punkte im System LiF—AlF<sub>3</sub> in die Koordinaten dieser beiden Teilsysteme zu transformieren.

Wenn  $x$  und  $y$  ( $x + y = 1$ ) molare Brüche von LiF, bzw. AlF<sub>3</sub> bezeichnen, dann gilt für  $x > 0,75$  (d. h. für die Konzentrationskoordinate der Punkte des Systems LiF—Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>) die Beziehung

$$x \text{ LiF} + y \text{ AlF}_3 = (x - 3y) \text{ LiF} + y \text{ Li}_3\text{AlF}_6$$

woraus wir für die Molenbrüche  $N$  und  $R$  ( $N + R = 1$ ), die sich auf LiF, bzw. Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> beziehen, die Gleichungen:

$$N = \frac{x - 3y}{x - 2y} = \frac{4x - 3}{3x - 2} = \frac{1 - 4y}{1 - 3y}, \quad (1)$$

$$R = \frac{y}{x - 2y} = \frac{1 - x}{3x - 2} = \frac{y}{1 - 3y} \quad (2)$$

erhalten.

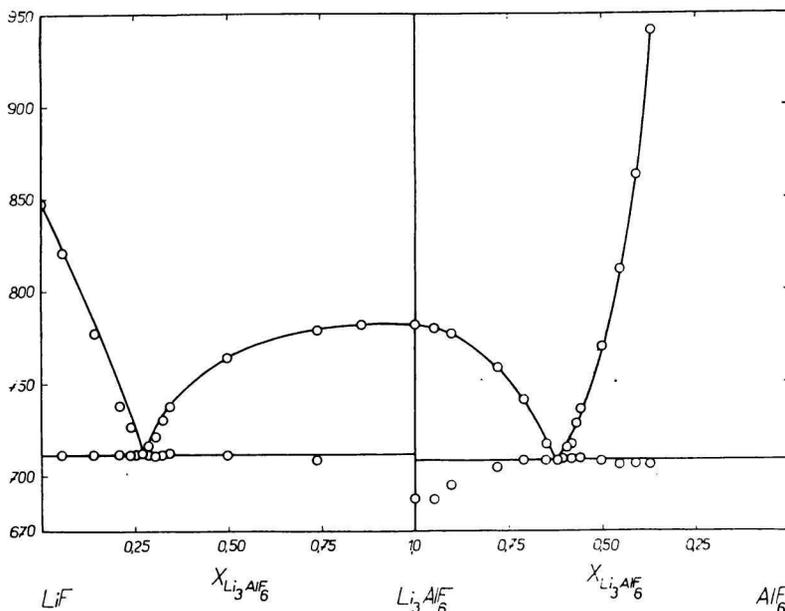


Abb. 4. Phasendiagramme der Systeme LiF—Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> und Li<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>, konstruiert auf Grund experimenteller Ergebnisse.

Analog gilt für  $x < 0,75$  (d. h. für Punkte des Systems  $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$ ):

$$x \text{ LiF} + y \text{ AlF}_3 = \frac{x}{3} \text{ Li}_3\text{AlF}_6 + \left(y - \frac{x}{3}\right) \text{ AlF}_3.$$

Die Molenbrüche  $M$ ,  $Q$  ( $M + Q = 1$ ) für  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{AlF}_3$  sind gleich:

$$M = \frac{x}{3y} = \frac{x}{3(1-x)} = \frac{1-y}{3y}, \quad (3)$$

$$Q = \frac{3y-x}{3y} = \frac{3-4x}{3(1-x)} = \frac{4y-1}{3y}. \quad (4)$$

Die experimentellen Ergebnisse für beide Systeme  $\text{LiF—Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3$  werden auf Abb. 4 gezeigt.

Um die Abweichung der gegebenen Systeme vom idealen Verlauf zu bestimmen, wird die Schröder—Le Chatelier-Gleichung verwendet, die im allgemeinen die Form hat:

$$\ln a_j = \int_{T_j^t}^{T_j} \frac{\Delta H_j^t(T)}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}. \quad (5)$$

$a_j$  = Aktivität der  $j$ -ten Komponente der Lösung,

$\Delta H_j^t(T)$  = Änderung der Enthalpie der  $j$ -ten Komponente beim Schmelzen, die im allgemeinen von der Temperatur abhängig ist,

$T_j^t$  = Schmelzpunkt der reinen  $j$ -ten Komponente in °K,

$T_j$  = Temperatur der primären Kristallisation der  $j$ -ten Komponente aus der gegebenen Lösung in °K.

Führen wir den Begriff der „absolut idealen Lösung“ ein; dies soll eine Lösung sein, für welche — außer allen Begrenzungen, die für eine „gewöhnliche“ ideale Lösung gültig sind, auch noch die Bedingung  $\Delta H_j^t = \text{const}$  gilt. Daher gilt:

$$\ln x_j^{\text{id}} = \Delta H_j^t R^{-1} \left( \frac{1}{T_j^t} - \frac{1}{T_j} \right), \quad (6)$$

da  $a_j = x_j^{\text{id}}$ .

Für die Berechnung des Liquidus-Kurvenverlaufes der gegebenen Komponente in einer absolut idealen Lösung genügt es daher die Werte  $\Delta H_j^t$  und  $T_j^t$  zu kennen.

Für LiF nach *Selected Values* [15] ist  $\Delta H^t = 2,4 \text{ kcal Mol}^{-1}$ ,  $T^t = 845 \text{ }^\circ\text{C}$ . T. B. Douglas und J. L. Dever [16] führen an, daß  $\Delta H^t = 6,471 \text{ kcal Mol}^{-1}$ ,  $T^t = 848 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ , N. K. Voskresenskaja et al. [17]  $\Delta H^t = 6,48 \text{ kcal Mol}^{-1}$ ,  $T^t = 848 \text{ }^\circ\text{C}$ . J. Lumsden [18] hält sich an die Angaben von Douglas und

Dever. Die Angaben über den Schmelzpunkt  $T_{\text{LiF}}^t$  sind bei allen Autoren praktisch gleich; hingegen weichen die  $\Delta H_{\text{LiF}}^t$ -Werte von einander merklich ab.

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit machten es möglich zu entscheiden, welcher  $\Delta H_{\text{LiF}}^t$ -Wert zu bevorzugen ist. Für  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  kann man folgendes Dissoziationsschema annehmen:



Solange es sich um kleine Zusätze von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  in LiF handelt, muß man keine anderen Dissoziationsmöglichkeiten in Erwägung ziehen. Das bedeutet

Tabelle 1  
Das System LiF— $\text{Li}_3\text{AlF}_6$   
Aktivitätskoeffizienten des Lithiumfluorids ( $\gamma_{\text{LiF}}$ )<sub>ges.</sub>

| $T$ °C | $x_{\text{LiF}}^{\text{id}}$ | $x_{\text{LiF}}$ | $\gamma_{\text{LiF}}$ | $T$ °C | $x_{\text{LiF}}^{\text{id}}$ | $x_{\text{LiF}}$ | $\gamma_{\text{LiF}}$ |
|--------|------------------------------|------------------|-----------------------|--------|------------------------------|------------------|-----------------------|
| 840    | 0,982                        | 0,985            | 0,997                 | 770    | 0,807                        | 0,842            | 0,958                 |
| 830    | 0,956                        | 0,960            | 0,996                 | 760    | 0,783                        | 0,824            | 0,950                 |
| 820    | 0,931                        | 0,940            | 0,990                 | 750    | 0,759                        | 0,805            | 0,943                 |
| 810    | 0,905                        | 0,918            | 0,986                 | 740    | 0,736                        | 0,789            | 0,933                 |
| 800    | 0,880                        | 0,900            | 0,978                 | 730    | 0,712                        | 0,771            | 0,923                 |
| 790    | 0,856                        | 0,880            | 0,973                 | 720    | 0,689                        | 0,755            | 0,913                 |
| 780    | 0,831                        | 0,860            | 0,966                 | 711    | 0,669                        | 0,739            | 0,905                 |

Tabelle 2  
Das System LiF— $\text{Li}_3\text{AlF}_6$   
Aktivitätskoeffizienten des Lithiumkryoliths ( $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ )<sub>ges.</sub>

| $T$ °C | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^{\text{id}}$ | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ | $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ | $T$ °C | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^{\text{id}}$ | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ | $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ |
|--------|---|-------------------------------|------------------------------------|--------|---|-------------------------------|------------------------------------|
| 780    | 0,982                                     | 0,782                         | 1,256                              | 740    | 0,667                                     | 0,358                         | 1,863                              |
| 770    | 0,894                                     | 0,563                         | 1,588                              | 730    | 0,602                                     | 0,325                         | 1,852                              |
| 760    | 0,812                                     | 0,465                         | 1,746                              | 720    | 0,543                                     | 0,298                         | 1,822                              |
| 750    | 0,736                                     | 0,405                         | 1,817                              | 711    | 0,494                                     | 0,270                         | 1,830                              |

also, daß jedes „Teilchen“  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  in das  $\text{LiF}$  ein neues Ion, d. h.  $(\text{AlF}_6)^{3-}$  einführt. Wenn wir die Beziehung (6) in den Koordinaten

$$\log x_{\text{LiF}}^{\text{id}} = f\left(\frac{1}{T_{\text{LiF}}}\right)$$

darstellen, dann gilt für die Richtlinie  $k$ :

$$\lim_{x \rightarrow 1} k = \lim_{x \rightarrow 1} \frac{\log x}{(1/T_{\text{LiF}} - 1/T_{\text{LiF}}^t)} = -\frac{\Delta H_{\text{LiF}}^t}{2,303 R},$$

da  $a_{\text{LiF}} = x_{\text{LiF}}$  für  $x_{\text{LiF}} = 1$ .

Für  $k$  wurde der Wert  $-1,370$  gefunden, woraus folgt, daß  $\Delta H_{\text{LiF}}^t = 6,27 \text{ kcal Mol}^{-1}$ , was von Douglas und Dever's Wert um 3 % differiert.

Wir nahmen also den Wert  $\Delta H_{\text{LiF}}^t$  laut Douglas und Dever, der mit  $6,471 \text{ kcal Mol}^{-1}$  angegeben ist und der offensichtlich vor dem in [15] angegebenen als Grundlage für die Berechnungen zu bevorzugen ist; für  $T_{\text{LiF}}^t$  nahmen wir die von uns festgestellte Temperatur  $847^\circ \text{C}$ .

Für  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  wurde bis nun kein  $\Delta H^t$ -Wert publiziert; auf Grund der Analogie mit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  und aus kryometrischen Messungen wurde der  $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ -Wert als  $20,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$  berechnet [19]. Die Schmelztemperatur wurde bei  $782^\circ \text{C}$  bestimmt.

Für  $\text{AlF}_3$  wurden wohl  $\Delta H^t$  und  $T^t$ -Werte veröffentlicht [20], jedoch genau genommen handelt es sich bei  $P = 760 \text{ Torr}$  um fiktive Werte, da dieser Stoff bei atmosphärischem Druck ohne zu schmelzen sublimiert. Laut Literaturangabe [20] ist  $\Delta H_{\text{AlF}_3}^t = 16,0 \pm 5,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$ ,  $T_{\text{AlF}_3}^t = 1600^\circ \text{K}$ . Für die Berechnung wurde dieser Schmelzpunktwert sowie die zwei Schmelzpunktenthalpie-Werte  $16,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$  und  $11,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$  verwendet.

Für die Konzentration und die Aktivität der gegebenen Verbindung bei gleicher Temperatur gilt die bekannte Gleichung:

$$x_j \gamma_j = a_j, \quad (8)$$

wobei  $x_j$  = Molenbruch der  $j$ -ten Verbindung im System,

$\gamma_j$  = Aktivitätskoeffizient dieser Verbindung (in der Molenbruch — Skala),

$a_j$  = Aktivität der  $j$ -ten Verbindung im System (in der gleichen Skala).

Für die ideale Lösung derselben Verbindung gilt:

$$x_j^{\text{id}} = a_j,$$

oder

$$\gamma_j = \frac{x_j^{\text{id}}}{x_j}. \quad (9)$$

Die Werte  $x_j^{\text{id}}$  wurden laut Gl. (6) berechnet; die  $x_j$ -Werte wurden den experimentellen Ergebnissen entnommen; die Werte beider Größen müssen bei gleicher Temperatur genommen werden. Die Werte der Aktivitätskoeffi-

zienten von  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{AlF}_3$  in den Systemen  $\text{LiF}-\text{Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$  sind in den Tab. 1—4 enthalten. Hier muß betont werden, daß es sich um Aktivitätskoeffizienten der  $j$ -ten Verbindung handelt, mit welcher die Schmelze gesättigt ist, also um  $(\gamma_j)_{\text{ges}}$ .

Tabelle 3  
Das System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$   
Aktivitätskoeffizienten des Lithiumkryoliths  $(\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6})_{\text{ges}}$ .

| $T$ °C | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^{\text{id}}$ | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ | $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ | $T$ °C | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^{\text{id}}$ | $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ | $\gamma_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ |
|--------|---|-------------------------------|------------------------------------|--------|---|-------------------------------|------------------------------------|
| 780    | 0,982                                     | 0,948                         | 1,036                              | 740    | 0,667                                     | 0,704                         | 0,947                              |
| 770    | 0,894                                     | 0,847                         | 1,055                              | 730    | 0,602                                     | 0,673                         | 0,895                              |
| 760    | 0,812                                     | 0,788                         | 1,030                              | 720    | 0,543                                     | 0,645                         | 0,842                              |
| 750    | 0,736                                     | 0,741                         | 0,993                              | 710    | 0,489                                     | 0,622                         | 0,786                              |

Tabelle 4a  
Das System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$

Aktivitätskoeffizienten des Aluminiumfluorids  $(\gamma_{\text{AlF}_3})_{\text{ges}}$  für  $\Delta H_{\text{AlF}_3}^{\text{II}} = 16,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$

| $T$ °C | $x_{\text{AlF}_3}^{\text{id}}$ | $x_{\text{AlF}_3}$ | $\gamma_{\text{AlF}_3}$ | $T$ °C | $x_{\text{AlF}_3}^{\text{id}}$ | $x_{\text{AlF}_3}$ | $\gamma_{\text{AlF}_3}$ |
|--------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|--------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|
| 950    | 0,212                          | 0,580              | 0,366                   | 780    | 0,073                          | 0,511              | 0,143                   |
| 900    | 0,160                          | 0,618              | 0,259                   | 770    | 0,068                          | 0,499              | 0,136                   |
| 850    | 0,118                          | 0,585              | 0,202                   | 760    | 0,063                          | 0,485              | 0,130                   |
| 840    | 0,111                          | 0,576              | 0,193                   | 750    | 0,059                          | 0,470              | 0,126                   |
| 830    | 0,104                          | 0,566              | 0,184                   | 740    | 0,054                          | 0,453              | 0,119                   |
| 820    | 0,097                          | 0,556              | 0,174                   | 730    | 0,050                          | 0,436              | 0,115                   |
| 810    | 0,091                          | 0,546              | 0,167                   | 720    | 0,046                          | 0,418              | 0,110                   |
| 800    | 0,084                          | 0,535              | 0,157                   | 710    | 0,042                          | 0,397              | 0,106                   |
| 790    | 0,079                          | 0,523              | 0,151                   | —      | —                              | —                  | —                       |

Tabelle 4b

Das System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ — $\text{AlF}_3$ Aktivitätskoeffizienten des Aluminiumfluorids ( $\gamma_{\text{AlF}_3}$ )<sub>ges.</sub> für  $\Delta H_{\text{AlF}_3}^t = 11,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$ 

| $T \text{ } ^\circ\text{C}$ | $x_{\text{AlF}_3}^{\text{id}}$ | $x_{\text{AlF}_3}$ | $\gamma_{\text{AlF}_3}$ | $T \text{ } ^\circ\text{C}$ | $x_{\text{AlF}_3}^{\text{id}}$ | $x_{\text{AlF}_3}$ | $\gamma_{\text{AlF}_3}$ |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------|
| 950                         | 0,344                          | 0,580              | 0,593                   | 780                         | 0,166                          | 0,511              | 0,325                   |
| 900                         | 0,284                          | 0,618              | 0,460                   | 770                         | 0,158                          | 0,499              | 0,317                   |
| 850                         | 0,230                          | 0,585              | 0,393                   | 760                         | 0,150                          | 0,485              | 0,309                   |
| 840                         | 0,220                          | 0,576              | 0,382                   | 750                         | 0,142                          | 0,470              | 0,302                   |
| 830                         | 0,210                          | 0,566              | 0,371                   | 740                         | 0,135                          | 0,453              | 0,298                   |
| 820                         | 0,201                          | 0,556              | 0,362                   | 730                         | 0,128                          | 0,436              | 0,294                   |
| 810                         | 0,192                          | 0,546              | 0,352                   | 720                         | 0,121                          | 0,418              | 0,289                   |
| 800                         | 0,183                          | 0,535              | 0,342                   | 710                         | 0,114                          | 0,397              | 0,287                   |
| 790                         | 0,174                          | 0,523              | 0,333                   | —                           | —                              | —                  | —                       |

Bei der Kurve der primären Kristallisation  $\text{LiF}$  im System  $\text{LiF}$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  ist keine allzu große Abweichung vom idalen Verlauf zu verzeichnen. Hingegen ist bei  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  der Aktivitätskoeffizient bedeutend größer als 1, besonders im System  $\text{LiF}$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Dies hängt wahrscheinlich mit der Dissoziation des Lithiumkryoliths zusammen. Die Abweichung von  $\text{AlF}_3$  vom idealen Verlauf ist weniger nachweisbar, da die Werte  $\Delta H_{\text{AlF}_3}^t$  und  $T_{\text{AlF}_3}^t$  nur zur Orientierung dienen. Der Aktivitätskoeffizient für den Wert  $\Delta H_{\text{AlF}_3}^t = 11,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$  ist wesentlich näher zu 1 als für den Wert  $\Delta H_{\text{AlF}_3}^t = 16,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$ .

FÁZOVÝ DIAGRAM SÚSTAVY  $\text{NaF}$ — $\text{LiF}$ — $\text{AlF}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$  (II)  
SÚSTAVA  $\text{LiF}$ — $\text{AlF}_3$

M. Malinovský, I. Čakajdová, K. Matiašovský

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,  
Bratislava

Zostrojil sa fázový diagram sústavy  $\text{LiF}$ — $\text{AlF}_3$  v koncentračnom intervale 0 až 47,5 % mol.  $\text{AlF}_3$ . Potvrdilo sa, že v sústave existuje kongruentne sa taviaca zlúčenina  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  s b. t. 782 °C. S obidvoma základnými zložkami  $\text{LiF}$  a  $\text{AlF}_3$  vytvára táto zlúčenina

jednoduché eutektické sústavy; súradnice eutektických bodov sú (15,0 % mol.  $\text{AlF}_3$ , 711 °C) a (35,0 % mol.  $\text{AlF}_3$ , 708 °C). Komplexné fluorohlinity  $\text{Li}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  a  $\text{LiAlF}_4$ , zložením analogické zlúčeninám v sústave  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ , nezistili sa ani termickou analýzou, ani röntgenovou fázovou analýzou.

Porovnaním experimentálnych údajov, týkajúcich sa likvidusa danej sústavy, s hodnotami, vypočítanými za predpokladu ideálnych vlastností všetkých látok, určili sa aktivitné koeficienty týchto látok v tavenine.

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{NaF}-\text{LiF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ (II) СИСТЕМА $\text{LiF}-\text{AlF}_3$

М. Малиновский, И. Чакайдова, К. Матиашовский

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,  
Братислава

Была построена диаграмма состояния системы  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  в интервале концентраций 0—47,5 % (мол.) фтористого алюминия. Подтвердилось, что в этой системе находится химическое соединение  $\text{Li}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ , „литиевый криолит“, которое плавится конгруэнтно при 782°. С основными компонентами системы, с фтористым литием и фтористым алюминием, образует это соединение простые эвтектические системы; координаты эвтектических точек соответственно 15,0 % (мол.)  $\text{AlF}_3$ , 711° и 35,0 % (мол.)  $\text{AlF}_3$ , 708°. Ни термическим, ни рентгенографическим фазовым анализом не были обнаружены комплексные фторалюминаты  $\text{Li}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$  и  $\text{LiAlF}_4$ , которые по своему составу отвечали бы таким-же соединениям в системе  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ .

На основании сравнения экспериментальных данных, касающихся ликвидуса данной системы, с данными, рассчитанными для случая идеального поведения всех составляющих в системе, было возможно рассчитать коэффициенты активности веществ в насыщенном расплаве.

Preložil M. Malinovský

### LITERATUR

1. Puschin N., Baskoff A., *Z. anorg. Chem.* **81**, 347 (1913).
2. Fedotieff P. P., Timofeeff L., *Z. anorg. allgem. Chem.* **206**, 263 (1932). (Zitiert laut [3], 96.)
3. *Spravočník po plavkosti sistem iz bezvodnych neorganičeskich solej I. Dvojnyje sistemy.* Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva—Leningrad 1961.
4. Drossbach P., *Z. Elektrochem.* **42**, 65 (1936). (Zitiert laut [5], 81 u. [6], 494 u. w.)
5. Belajev A. I., Rapoport M. B., Firsanoya L. A., *Elektrometallurgija aluminija.* Metallurgizdat, Moskva 1953.
6. Abramov G. A., Vetukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretičeskije osnovy elektrometallurgii aluminija.* Metallurgizdat, Moskva 1953.
7. Dergunov E. P., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **60**, 1185 (1948). (Zitiert laut [3], 96.)
8. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 258 (1960).
9. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
10. Lubyová Ž., Malinovský M., Matiašovský K., *Chem. zvesti* **21**, 839 (1967).
11. Jílek A., Koča J., *Vázková analyza a elektroanalyza II*, 438. Technicko-vědecké vydavatelství, Praha 1951.

12. Matiašovský K., Kubík C., *Chem. zvesti* **16**, 128 (1962).
13. Graus J., *Diplomarbeit* (unter der Leitung von K. Matiašovský). STH, Bratislava 1964.
14. Grjotheim K., *Contribution to the Theory of Aluminium Electrolysis*. F. Bruns Bokhandel, Trondheim 1956.
15. Rossini F. D., Wagman D. D., Evans W. H., Levine S., Jaffe I., *Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties I*. Natl. Bureau of Standards, Washington 1952 (Neudruck aus dem Jahre 1961).
16. Douglas T. B., Dever J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4826 (1954).
17. Voskresenskaja N. K., Sokolov V. A., Banašek E. I., Šmidt N. E., *Izv. sektora fiz.-chim. analiza (IONCH AN SSSR)* **27**, 233 (1956).
18. Lumsden J., *Thermodynamics of Molten Salt Mixtures*. Academic Press, London—New York 1966.
19. Malinovský M., *Chem. zvesti* **21**, 783 (1967).
20. *Termodinamičeskije svojstva individualnych veščestv I*, 771; *II*, 658. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1962.

*Adresse der Autoren:*

*Doz. Ing. Milan Malinovský, CSc., RNDr. Irina Čakajdová, CSc., Ing. Kamil Matiašovský, CSc., Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta 5.*