

Untersuchungen zum Phasengleichgewicht fest—flüssig in binären Mischungen aus Erdalkalimetall- und Alkalimetallbromiden*

H.-H. EMONS, G. BRÄUTIGAM und W. HORLBECK

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

Eingegangen am 9. März 1976

Durch thermische Analyse wurden von den binären Systemen Erdalkalimetallbromid—Alkalimetallbromid folgende Phasendiagramme fest—flüssig überprüft: CaBr_2 — LiBr , CaBr_2 — NaBr , CaBr_2 — KBr , SrBr_2 — NaBr , BaBr_2 — NaBr , für die in der Literatur zum Teil erhebliche Unterschiede vorliegen.

Die Phasendiagramme CaBr_2 — RbBr (2 E, 1 D), CaBr_2 — CsBr (2 E, 1 D), MgBr_2 — RbBr (3 E, 2 D) und MgBr_2 — CsBr (4 E, 3 D) wurden erstmals ermittelt (E = Eutektikum, D = Dystektikum).

Using the method of thermal analysis the following binary systems of the type "solidus—liquidus" formed by alkali earth and alkali metal bromides have been verified: CaBr_2 — LiBr , CaBr_2 — NaBr , CaBr_2 — KBr , SrBr_2 — NaBr , BaBr_2 — NaBr . Concerning these systems there are partly considerable differences in the literature.

The phase diagrams of the systems CaBr_2 — RbBr (2 E, 1 D), CaBr_2 — CsBr (2 E, 1 D), MgBr_2 — RbBr (3 E, 2 D), and MgBr_2 — CsBr (4 E, 3 D) have been established first (E = eutectic, D = dystectic).

Методом термического анализа были проверены фазовые диаграммы типа «твердое вещество—жидкость» следующих бинарных систем: CaBr_2 — LiBr , CaBr_2 — NaBr , CaBr_2 — KBr , SrBr_2 — NaBr , BaBr_2 — NaBr . Литературные данные, относящиеся к этим системам, значительно отличаются.

Впервые были исследованы фазовые диаграммы систем CaBr_2 — RbBr (2 E, 1 D), CaBr_2 — CsBr (2 E, 1 D), MgBr_2 — RbBr (3 E, 2 D) и MgBr_2 — CsBr (4 E, 3 D) (E = эвтектика, D = дистектика).

Aus Phasendiagrammen können grundsätzliche Aussagen über Zusammenhänge zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand, die Zahl der koexistierenden Phasen, den Temperaturbereich des flüssigen Zustandes und die in den Systemen auftretenden Wechselwirkungen getroffen werden. Weiterhin ist es möglich, aus den Phasendiagrammen eine Reihe wichtiger thermodynamischer Daten zu berechnen.

* Vorgetragen an der I. Konferenz der Sozialistischen Länder über die Chemie und Elektrochemie geschmolzener Salze, Smolence, November 24—26, 1975.

Tabelle 1

Bisher untersuchte Systeme Erdalkalimetallbromid—Alkalimetallbromid

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Li	—	[1]	[1, 2, 9]	[1, 6]	[1, 6, 9]
Na	—	[1]	[1—3, 5]	[1, 6]	[1, 4, 6]
K	—	[1]	[1—3]	[1, 6, 7]	[1, 4, 6, 8]
Rb	—	—	partiell [10]	[6]	[6]
Cs	—	—	partiell [11]	[6]	[6]

Aus der Literatur sind die in Tabelle 1 aufgeführten Schmelzdiagramme der Systeme Erdalkalimetallbromid—Alkalimetallbromid bekannt.

Da zwischen den Literaturwerten größere Unterschiede vorhanden sind bzw. einzelne Systeme nur teilweise untersucht wurden [10, 11], wurden die Schmelzdiagramme der Systeme CaBr_2 —(Li, Na, K)Br, SrBr_2 —NaBr und BaBr_2 —NaBr überprüft sowie die Systeme CaBr_2 —(Rb, Cs)Br und MgBr_2 —(Rb, Cs)Br erstmals vollständig bestimmt.

Experimenteller Teil

Der Aufbau der Meßapparatur und die Versuchsdurchführung sind ausführlich in [12, 13] beschrieben.

Die Messungen wurden unter Schutzgas (Argon) durchgeführt. Die Schmelze (ca. 10 g) befand sich in einem Platintiegel. Zur Temperaturmessung dienten zwei in Reihe geschaltete PtRh10—Pt Thermoelemente, die direkt in die Schmelze eintauchten. Die Registrierung der Thermospannung erfolgte durch einen Kompensationsschreiber mit einem Bereich von 1 mV (VEB Meßgerätewerk „Erich Weinert“, Magdeburg) bzw. mit einem Digitalvoltmeter, gekoppelt mit einem Drucker vom Typ 4027 (VEB Funkwerk, Erfurt).

Durch Aufnahme einer Eichkurve von Substanzen mit definierten Schmelzpunkten im Temperaturbereich von 350 bis 900°C konnten die tabellierten Thermospannungen der PtRh10—Pt Thermopaare bestätigt werden.

Die Abkühlungsgeschwindigkeiten lagen durchschnittlich bei 4 bis 5 K/min.

Die verwendeten Ausgangssubstanzen wurden wie folgt behandelt:

— *Alkalimetallbromide* p. a.: stufenweises Erhitzen (ca. 14 Tage) auf 150°C, mehrstündiges Erhitzen unmittelbar vor der Messung bei 350°C.

— *Erdalkalimetallbromide* p. a.: langsames Erhitzen der Hydrate im Vakuumtrockenschrank auf 180°C (3 Wochen) bei Anwesenheit von P_4O_{10} . Anschließend erfolgte die Entfernung des Restwassers bei 450°C unter HBr-Atmosphäre. Die analytische Bestimmung ergab Reinheitsgrade von durchschnittlich 99,8% MBr_2 .

Bei Berücksichtigung aller Fehlerquellen (Temperaturregistrierung, Analytik) ergibt sich bei der Temperaturmessung ein Fehler von ± 1 K. Die Reproduzierbarkeit bei durchschnittlich 6 Parallelmessungen beträgt 99,9%.

Ergebnisse und Diskussion

Die ermittelten Meßwerte der Systeme CaBr_2 —(Li, Na, K)Br und NaBr—(SrBr_2 , BaBr_2) sind in den Tabellen 2—6 aufgeführt. Tabelle 7 zeigt den

Tabelle 2

Thermische Analyse des Systems CaBr_2 — LiBr

Mol% CaBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	550	—
10	548	—
20	544	—
30	—	538
34	—	536
40	—	539
42,5	—	543
50	553	541
60	577	536
70	608	536
80	668	—
90	700	—
100	740	—

Tabelle 3

Thermische Analyse des Systems CaBr_2 — NaBr

Mol% CaBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	747	—
5	730	—
15	695	—
30	643	525
40	598	526
45	558	526
50	544	526
55	550	526
60	—	526
70	620	526
85	680	—
100	758	—

Tabelle 4

Thermische Analyse des Systems CaBr_2 — KBr

Mol% CaBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	730	—
10	682	524
20	617	524
28	—	525
30	—	525
35	572	525
40	610	525
50	634	—
60	612	564
67,5	—	574
81	654	576
94	710	574
100	740	—

Tabelle 5

Thermische Analyse des Systems SrBr_2 — NaBr

Mol% SrBr_2	Kristallisationstemperatur, °C		
	primär	(U)	eutektisch
0	747	—	—
5	728	—	—
15	692	—	—
30	628	—	486
40	579	—	487
55	500	—	486
60	—	—	484
70	528	—	486
85	600	—	—
90	618	—	—
97	642	(638)	—
98	648	(643)	—
99	653	(643)	—
100	657	(643)	—

(U = Umwandlungspunkt.)

Vergleich unserer Ergebnisse mit Literaturdaten für ausgewählte Zusammensetzungen. Für das System CaBr_2 — KBr ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von [9], während im System CaBr_2 — NaBr bei Übereinstimmung

Tabelle 6

Thermische Analyse des Systems $\text{BaBr}_2\text{—NaBr}$

Mol% BaBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	747	—
5	725	—
15	685	—
35	613	603
40	—	599
45	630	605
55	667	605
65	722	605
80	780	—
100	857	—

der eutektischen Zusammensetzung größere Differenzen in den Temperaturen [1] auftreten.

Im System $\text{CaBr}_2\text{—KBr}$ konnten die Angaben für das Dystektikum von [1, 2] bestätigt werden, während sich bei den eutektischen Temperaturen größere Abweichungen ergaben. Für die Systeme $\text{NaBr—(SrBr}_2, \text{BaBr}_2)$ zeigte sich eine relativ gute Übereinstimmung mit den Angaben von [1, 6]. Der von *Dworkin* [14] angegebene Umwandlungspunkt des SrBr_2 wurde bei 643°C gefunden und konnte

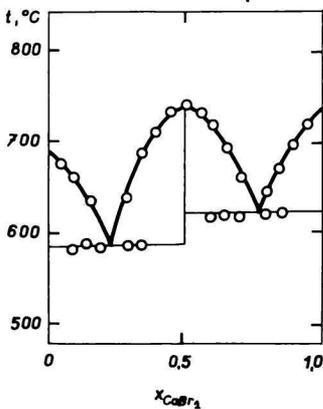


Abb. 1. Schmelzdiagramm des Systems $\text{CaBr}_2\text{—RbBr}$.

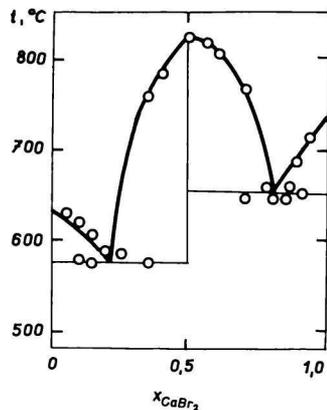


Abb. 2. Schmelzdiagramm des Systems $\text{CaBr}_2\text{—CsBr}$.

Tabelle 7

Vergleich der erhaltenen Ergebnisse mit Literaturdaten
(E = Eutektikum, D = Dystektikum, P = Peritektikum)

System	Mol% MBr ₂	Temperatur °C	Literatur
CaBr ₂ —LiBr			
E	36	538	eigene Werte
	38	540	[9]
	42,5	563	[1]
CaBr ₂ —NaBr			
E	60	526	eigene Werte
	60	514	[1]
CaBr ₂ —KBr			
E ₁	33	525	eigene Werte
	35	544	[1]
E ₂	67	574	eigene Werte
	67,5	563	[1]
D	50	636	eigene Werte
	50	637	[1]
SrBr ₂ —NaBr			
E	60	484	eigene Werte
	60	486	[1]
	58	476	[6]
BaBr ₂ —NaBr			
E	40	599	eigene Werte
	40	600	[1]

in den Mischungen bis zu einer Konzentration von 97% SrBr₂ nachgewiesen werden.

Die Meßwerte der erstmals vollständig bestimmten Schmelzdiagramme der Systeme CaBr₂—(RbBr, CsBr) und MgBr₂—(RbBr, CsBr) sind in den Tabellen 8—11 enthalten.

Für das System CaBr₂—RbBr (Abb. 1) wurden folgende Fixpunkte erhalten:

E ₁	23 Mol% CaBr ₂	588°C,
E ₂	77 Mol% CaBr ₂	626°C,
D	50 Mol% CaBr ₂	742°C.

Tabelle 8

Thermische Analyse des Systems CaBr_2 — RbBr

Mol% CaBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	689	—
5	678	—
10	661	587
15	634	590
20	—	588
30	644	590
35	691	589
40	715	—
45	736	—
50	742	—
55	737	—
60	725	621
65	700	623
70	665	624
80	646	626
85	675	626
90	700	—
95	722	—
100	738	—

Tabelle 9

Thermische Analyse des Systems CaBr_2 — CsBr

Mol% CaBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	636	—
5	631	—
10	621	578
15	607	577
20	586	(578)
25	589	(577)
35	763	577
40	789	—
50	827	—
55	823	—
60	812	—
70	771	651
80	660	654
85	664	654
90	693	657
95	718	—
100	738	—

Tabelle 10

Thermische Analyse des Systems $\text{MgBr}_2\text{—RbBr}$

Mol% MgBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	689	—
10	640	419
13	621	418
21	489	419
26	457	419
29	—	419
31	426	418
34	434	—
37	425	417
38	—	418
41	431	417
47	452	418
50	456	—
58	—	452
60	506	453
68	544	450
81	613	452
91	667	450
100	710	—

Die kürzlich von *Ilyasov* [10] für die alkalimetallbromidreichen Mischungen des Phasendiagramms angegebenen Werte ($E_1 = 18 \text{ Mol\% CaBr}_2, 580^\circ\text{C}$; $P = 25 \text{ Mol\% CaBr}_2, 595^\circ\text{C}$) konnten nicht bestätigt werden.

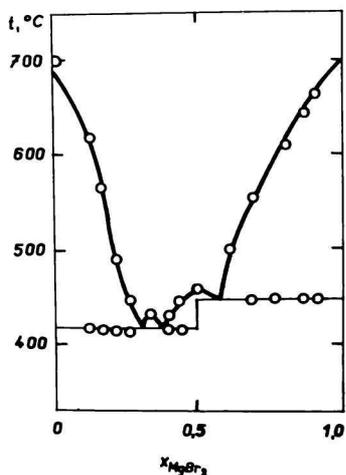


Abb. 3. Schmelzdiagramm des Systems $\text{MgBr}_2\text{—RbBr}$.

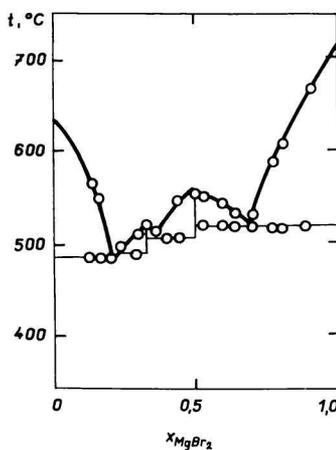


Abb. 4. Schmelzdiagramm des Systems $\text{MgBr}_2\text{—CsBr}$.

Tabelle 11

Thermische Analyse des Systems $\text{MgBr}_2\text{—CsBr}$

Mol% MgBr_2	Kristallisationstemperatur, °C	
	primär	eutektisch
0	630	—
13	560	486
16	551	484
16,5	547	486
20	510	485
21	—	485
24	490	—
26	—	488
30	509	488
33,5	516	—
37	509	—
38	—	505
41	511	503
44	549	506
50	551	—
52,5	550	516
60	543	516
64,4	531	516
69	—	517
70	527	518
78	585	517
81	607	516
91	666	517
100	710	—

Im System $\text{CaBr}_2\text{—CsBr}$ (Abb. 2) wurden folgende Fixpunkte erhalten:

E_1	23 Mol% CaBr_2	577°C,
E_2	82,5 Mol% CaBr_2	654°C,
D	50 Mol% CaBr_2	827°C.

Mit den von *Ilyasov* [11] bestimmten Daten für E_1 (16 Mol% CaBr_2 , 578°C) ergibt sich eine gute Übereinstimmung in der eutektischen Temperatur, jedoch eine erhebliche Abweichung in der eutektischen Zusammensetzung.

In Tabelle 12 sind die Schmelztemperaturen ausgewählter Zusammensetzungen der Systeme $\text{MgBr}_2\text{—(RbBr, CsBr)}$ aufgeführt (Abb. 3 und 4). Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß mit steigender Differenz der Ionenpotentiale der Erdalkalimetall- bzw. Alkalimetallionen die Wechselwirkungen in der Schmelze und als Resultat der Verlauf der Liquiduskurven komplizierter werden. Während die Li- und Na-Systeme vom eutektischen Typ sind, ergeben sich in den K-, Rb- und

Tabelle 12

Schmelztemperaturen ausgewählter Zusammensetzungen in den Systemen MgBr₂—(Rb, Cs)Br

System	Mol% MgBr ₂	Temperatur °C	Verbindung
MgBr₂—RbBr			
E ₁	29	419	
E ₂	38	417	
E ₃	58	452	
D ₁	33,3	434	Rb ₂ MgBr ₄
D ₂	50	456	RbMgBr ₃
MgBr₂—CsBr			
E ₁	21	485	
E ₂	26	488	
E ₃	38	505	
E ₄	69	517	
D ₁	25	490	Cs ₃ MgBr ₅
D ₂	33,3	516	Cs ₂ MgBr ₄
D ₃	50	551	CsMgBr ₃

Cs-Systemen auf Grund der Assoziation der Bromidionen an die Erdalkalimetallionen in der Schmelze Verbindungen im festen Zustand. Diese starken spezifischen Wechselwirkungen zwischen den Anionen und Kationen werden durch die negativen Werte der von *Ostwald* [15] bestimmten Mischungsenthalpien bestätigt (Abb. 5).

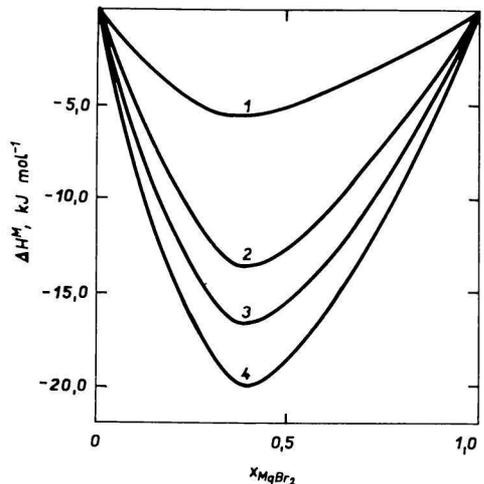


Abb. 5. Mischungsenthalpien der Systeme MgBr₂—(Li, K, Rb, Cs)Br [15].
 1 NaBr—MgBr₂; 2. KBr—MgBr₂;
 3. RbBr—MgBr₂; 4. CsBr—MgBr₂.

Literatur

1. Kellner, G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **99**, 191 (1917).
2. Morgenstern, H., *Diplomarbeit*. TH Merseburg, 1968.
3. Spieß, O., *Diplomarbeit*. TH Merseburg, 1966.
4. Herbst, G., *Diplomarbeit*. TH Merseburg, 1966.
5. Ilyasov, I. I. und Litvinov, Y. G., *Ukr. Khim. Zh.* **41**, 658 (1975).
6. Riccardi, R., Sinistri, C., Campari, G. V. und Magistris, A., *Z. Naturforsch.* **25A**, 5 (1970).
7. Prokhorov, V. N., Krivousova, I. V., Kozhina, Y. Y. und Efinov, A. Y., *Vestn. Leningrad. Univ.* **4**, 89 (1974).
8. Bloom, H., Knaggs, I. W., Molloy, J. J. und Welch D., *Trans. Faraday Soc.* **40**, 1458 (1953).
9. Ilyasov, I. I., Iskandarov, K. I., Davranov, M. und Rodinov, A. I., *Ukr. Khim. Zh.* **41**, 435 (1975).
10. Ilyasov, I. I., Davranov, M. und Grudyanov, I. I., *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 232 (1975).
11. Ilyasov, I. I., Iskandarov, K. I., Davranov, M. und Berdieva, R. N., *Zh. Neorg. Khim.* **20**, 250 (1975).
12. Porada, H. J., *Diplomarbeit*. TH Merseburg, 1974.
13. Schröter, I., *Diplomarbeit*. TH Merseburg, 1975.
14. Dworkin, A. S. und Bredig, M. A., *J. Phys. Chem.* **67**, 697 (1963).
15. Østvold, T., *Dr. Dissertation*. Trondheim, 1971.