

KERNFORSCHUNGSZENTRUM

KARLSRUHE

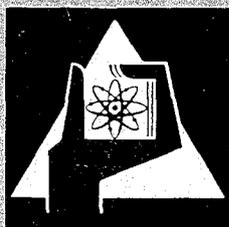
Dezember 1967

KFK 682

Institut für Heiße Chemie

Das Schmelzdiagramm des ternären Systems CsCl - KCl - LiCl

R. v. Ammon



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Dezember 1967

KFK 682

Institut für Heiße Chemie

Das Schmelzdiagramm des ternären Systems CsCl - KCl - LiCl

von

R. v. Ammon

1. The number of the investigation is:

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

100-100000

Einleitung

Bei früheren Arbeiten über die fraktionierte Kristallisation von Chloridschmelzen hinsichtlich der Abtrennung von Spaltprodukten waren wir auf überraschend niedrige Verteilungskoeffizienten bei der Verteilung von kleinen CsCl-Mengen zwischen Kristallisat und Schmelze im System KCl-LiCl gestoßen^{1,2)}. Obwohl die Phasenzusammenhänge der 5 Alkalichloride untereinander schon oft untersucht worden waren (3a-c und 4a-d) fehlte bisher für das untersuchte System CsCl-KCl-LiCl das Zustandsdiagramm, so daß eine Erklärung der Ergebnisse nicht möglich war. Im folgenden geben wir deshalb das Schmelzdiagramm des ternären Systems CsCl-KCl-LiCl an.

I. Experimentelles

Da für die Fragestellung speziell die Kenntnis der primären Kristallisationsfelder und die Lage der Schmelzpunktminima und nicht eine detaillierte Aufklärung aller Phasenverhältnisse von Interesse war, benützten wir als alleinige Untersuchungsmethode die Differentialthermoanalyse.

1. Apparatur

Die DTA-Apparatur war ein kommerzielles Gerät der Fa. Netzsch, Selb/Bayern. Es wurden Probebecher aus Platin sowie Thermoelemente aus Pt-Pt/Rh verwendet. Der Meßkopf trug einen Gasdurchleitungsaufsatz, so daß eine trockene Stickstoffatmosphäre aufrechterhalten werden konnte. Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit war stets 5°/min.

2. Temperaturmessung

Das Meßthermoelement wurde mit einem geeichten Thermoelement (Fa. Philips) verglichen und so eine Eichkurve für den Bereich von 200-800° C hergestellt. Außerdem war bei jedem Versuch eine Kontrolle durch die Verwendung eines Quarz-Tonerde-Gemisches als Vergleichssubstanz gegeben, so daß jeweils die Temperatur der Quarzumwandlung bei 573° C angezeigt war.

Zur Auswertung wurden nur die Abkühl-Maxima herangezogen, und zwar wurde als charakteristische Temperatur der Beginn des exothermen Effekts, der dem Kristallisations- bzw. Reaktionsbeginn entspricht, gewählt (Abb. 1). Die bekannten Schmelztemperaturen der Einzelkomponenten sowie einiger binärer Gemische bestätigten die Richtigkeit der Wahl dieses Ablesepunktes. Eine Verzögerung der Kristallisation beobachteten wir nie, nur die α - β -Umwandlung des CsCl schien bei wiederholtem Erhitzen und Abkühlen derselben Probe stark verzögert, worauf auch schon andere Autoren hingewiesen haben (z.B. 4 c).

Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung betrug etwa $\pm 3^\circ$. Sie ist in jedem Fall besser als der auf anderen Ursachen beruhende Fehler, wie z.B. derjenige, der dadurch entsteht, daß die Kristallisation nicht in Gleichgewichtsbahnen abläuft. Wegen der guten Reproduzierbarkeit und inneren Konsistenz unserer Daten glauben wir jedoch, daß die gewählte Abkühlgeschwindigkeit und die Probenmenge (ca. 300 mg) klein genug waren, um bei jeder Temperatur eine genügend gute Durchmischung und damit Einstellung des Gleichgewichts zu gewährleisten. Der Fehler dürfte niemals mehr als 5° ausmachen und betrifft nur die Temperaturen der sekundären und weiteren Kristallisation. Alle Daten sind Mittelwerte aus mindestens 2, meist 3 Messungen.

3. Substanzen

Die Chloride (mit Ausnahme von LiCl p.a. Substanzen) wurden sorgfältig getrocknet, indem durch ihre Schmelze 1 Stunde lang Chlor und anschließend zur Entfernung von Chlorresten trockener Stickstoff geleitet wurde. Die Schmelze wurde dann durch Quarzfritten in Quarzrohre gesaugt, wo sie verschlossen aufbewahrt werden konnte. Das Öffnen dieser Rohre, sowie alle weiteren Manipulationen wie Abwiegen, Mischen, Füllen der DTA-Probenbecher wurden in einem Inertgas-Handschuhkasten vorgenommen. Dieser Handschuhkasten war ähnlich gebaut wie der am Argonne National Laboratory (U.S.A.) entwickelte (5). Die Atmosphäre (Stickstoff) wurde dabei im Umwälzverfahren über Molekularsieben laufend getrocknet. Ihr Feuchtigkeitsgehalt, der mit einem Feuchtigkeitsmeßgerät der Fa. CEC dauernd kontrolliert wurde, betrug weniger als 10 ppm.

Der Schmelzpunkt des so gereinigten KCl betrug 772°C , der von CsCl 643° (Umwandlungspunkt bei 457°C), Werte, die gut mit Literaturangaben übereinstimmen (4a, c, 6, 7). LiCl wurde nicht allein gereinigt, sondern im Gemisch mit KCl zur Herstellung der binären Gemische, die als Ausgangssubstanzen für die einzelnen Versuchsreihen dienten.

Im Ganzen wurden 92 Gemische verschiedener Zusammensetzung untersucht. Die meisten befinden sich auf senkrechten Schnitten durch das T/x-Diagramm, die von der KCl-LiCl Kante zur CsCl-Ecke verlaufen. Im Bereich der invarianten Punkte wurden einige zusätzliche Gemische gemessen.

Die binären KCl-LiCl-Gemische wurden nach dem Schmelztrocknen analysiert (Kalium-Bestimmung mittels Kalignost) und dann mit steigenden Mengen CsCl versetzt.

II. Die binären Randsysteme und der zu erwartende Typ des ternären Systems

Die drei binären Randsysteme stellen drei völlig voneinander verschiedene Typen von Phasendiagrammen dar:

1. Das am besten untersuchte System KCl-LiCl bildet ein einfaches Eutektikum ohne meßbare gegenseitige Löslichkeit (4a, 6, 10). Neuerdings wurden von russischen Autoren homeomorphe Umwandlungen für LiCl bei 565°C und für KCl bei 27 und 348°C angegeben (9). Die Schmelzpunkte unserer binären Gemische stimmen gut mit den akzeptierten Werten (8) überein. Das Eutektikum fanden wir bei 42 Mol-% KCl und 352°C .

2. CsCl bildet mit KCl eine lückenlose Mischkristallreihe mit Schmelzpunktminimum (6, 4c, d, 11). Eine Mischungslücke wird nicht angegeben. Einige von uns gemessene Kontrollpunkte liegen gut auf der von Zemczuzny (6) bestimmten Kurve.

3. Das System CsCl-LiCl ist noch nicht eindeutig geklärt: während der früheste und eingehendste Bearbeiter (Korreg 1915 ⁽⁷⁾) die Existenz von zwei Verbindungen, nämlich von kongruent schmelzendem CsCl·LiCl und von inkongruent schmelzendem 2CsCl·LiCl annimmt, hält Dergunov (1951) ⁽¹²⁾ den Knick in der Schmelzkurve bei 59 Mol-% CsCl und 397°C für die polymorphe Umwandlung des CsCl. Einigkeit besteht nur über die Existenz eines Eutektikums bei 58.5 Mol-% LiCl und 332°C. Da aber im Fall RbCl-LiCl von Keitel (1925) ^(4c) eine 1:1 Verbindung, inkongruent schmelzend, zweifelsfrei nachgewiesen wurde, war wohl anzunehmen, daß auch CsCl mit LiCl mindestens eine Verbindung bildet.

Aufgrund dieser Fakten war zu vermuten, daß das ternäre Diagramm CsCl-KCl-LiCl ähnlich dem von Keitel beschriebenen KCl-LiCl-RbCl aussieht (Abb. 2, nach 4c): nahe der LiCl-Ecke war ein ternäres Eutektikum zu erwarten. Ob noch ein oder gar zwei weitere invariante ternäre Punkte vorhanden sind, hängt davon ab, ob tatsächlich noch eine zweite CsCl-LiCl Verbindung existiert und davon, ob die Mischkristalle CsCl-KCl durch die Zugabe von LiCl unterhalb einer bestimmten Temperatur zersetzt werden. Da im Mischkristallsystem CsCl-KCl jedoch keine Mischungslücke beobachtet wurde, und da LiCl weder im KCl noch im CsCl löslich ist, ist auch im ternären System keine Mischungslücke zu erwarten. Auch im ternären System KCl-LiCl-RbCl konnte von Keitel (loc. cit) keine derartige Erscheinung bemerkt werden. Damit ist beim Vorliegen einer Verbindung mit nur einem invarianten Punkt zu rechnen, bei der Existenz von 2 Verbindungen mit einem weiteren. Ob der zweite invariante Punkt in diesem Fall Eutektikum oder Peritektikum ist, hängt davon ab, ob er innerhalb oder außerhalb des dazugehörigen Dreiphasen-Dreiecks liegt. Da die 1:1 Verbindungen nach Korreg zwar kongruent schmilzt (wir nennen sie im folgenden D_1), aber kein ausgeprägtes Temperaturmaximum besitzt, somit den Grenzfall zwischen Eutektikum und Peritektikum darstellt, ist anzunehmen, daß die dazugehörige univariante Linie außerhalb des Dreiecks als Umwandlungslinie ins Innere des Systems verläuft, der invariante Punkt also ein Peritektikum, P, kein T-Minimum ist. Entsprechendes gilt für die von dem zur 2:1 Verbindung (D_2) gehörenden peritektischen Punkt ausgehende univariante Linie.

Demzufolge würde man dann 4 Sättigungsflächen für die ternären Lösungen erhalten, wo diese jeweils mit einer anderen Kristallart im Gleichgewicht stehen: erstens mit reinem LiCl, zweitens mit der 1:1 Verbindung, drittens mit der 2:1 Verbindung und viertens mit Mischkristallen. Letzteres Feld müßte am größten sein. Beim Fehlen der 2. Verbindung müßte das Diagramm völlig analog der Abb. 2 sein, also nur 3 primäre Kristallisationsfelder besitzen.

III. Ergebnisse

Die Meßpunkte liegen auf 8 Schnitten durch das ternäre T, x-Diagramm, die von der KCl-LiCl Seite zur CsCl Ecke verlaufen. Mit den zusätzlichen Punkten und der jeweiligen Nummerierung sind alle Meßpunkte in Abb. 3 als Projektion des Konzentrations-Temperatur-Prismas auf seine Grundfläche verzeichnet. Die Meßergebnisse (Lage und Intensität der Kristallisations-Peaks) sind in den Tabellen 1-8 aufgeführt. Die Intensitätsangaben sind dabei in den meisten Fällen nur grobe Schätzungen des Verhältnisses der Peak-Flächen zueinander. Nur in einigen kritischen Fällen wurden die Flächeninhalte genauer ausgemessen. Die Zahlenwerte sind Prozente, wobei sich alle Flächen eines Meßpunkts zu 100 ergänzen. Bei einem Vergleich der Fläche untereinander wird dabei die vereinfachende Annahme gemacht, daß alle Zusammensetzungen dieselbe Schmelzwärme besitzen.

Infolge der Lage der Punkte sind gleichzeitig T, x-Schnitte parallel zur Seite AB wie auch in anderen Richtungen gegeben, wie z.B. die Schnitte, die die Teildreiecke begrenzen, nämlich BD_1 und BD_2 . Die Kristallisationsbahnen der Punkte auf 10 Schnitten, die zur Ermittlung der Phasenverhältnisse nötig sind, sind grafisch in den Abb. 4-13 dargestellt.

IV. Diskussion

1. Ternäres Eutektikum

Alle Punkte, die innerhalb des Dreiecks ABD_1 liegen (Abb. 3), weisen als Endstufe der Kristallisation ein Maximum bei $263 + 3^\circ\text{C}$ auf (Mittelwert aller 46 Messungen, bei denen er auftritt). Im DTA-Diagramm ist dieser immer scharf ausgeprägt mit steilen Flanken im Gegensatz zu den von der primären oder sekundären Kristallisation herrührenden Maxima deren Tief-temperatur-Flanke mehr oder weniger langsam abfällt. Hier handelt es sich offensichtlich um das ternäre Eutektikum.

Seine Lage ergibt sich folgendermaßen: Im Kristallisationsfeld von A, in dem sich bei der primären Kristallisation die Schmelzzusammensetzung linear von A fortbewegt, berühren sich in der Geraden AE zwei sekundäre Kristallisationsfelder. Das macht sich darin bemerkbar, daß die Punkte VII 3 und 4, sowie VIII 3 direkt nach E fallen, d.h. sie besitzen nur 2 Maxima, der sekundäre fehlt völlig (Abb. 7 und 8). Die Gerade AE ist also ein geometrischer Ort für E. Einen zweiten geometrischen Ort stellt die Gerade BE dar: hier liegen die Punkte I 1, III 2, IV 2, V 5 und VI 4 auf der Berührungslinie zweier sekundärer Kristallisationsfelder. Die Schmelzzusammensetzung bewegt sich direkt nach E, während die im Felde BEE_1 liegenden Punkte die Tallinie e_1E treffen, die im Feld BPE liegenden die Tallinie PE.

Hierdurch ist außerdem schon geklärt, daß in diesem Teil des Zustandsdiagramms praktisch reines KCl primär kristallisiert, oder ein Mischkristall, dessen Zusammensetzung äußerst nahe bei der Ecke B liegt. Damit ist der Ausgangspunkt dieser Untersuchung, nämlich die Frage nach dem niedrigen Verteilungskoeffizienten von CsCl bei der Kristallisation KCl-LiCl reicher Schmelzen ^{x)} bereits geklärt: CsCl tritt also bei der Kristallisation von Ausgangsgemischen unterhalb der Linie

x)
$$k = \frac{\text{CsCl Kristallizat}}{\text{CsCl Schmelze}} = 0,05 \text{ bei einer Ausgangskonzentration von } 0.2 \text{ Gew.-% CsCl und weniger in KCl-LiCl.}$$

BP praktisch überhaupt nicht im Bodenkörper auf. Nur oberhalb von BP scheiden sich CsCl-KCl Mischkristalle ab.

Der Schnittpunkt der beiden Geraden BE und AE legt E eindeutig fest zu: 27 Mol-% CsCl, 17.5 Mol-% KCl und 55.5 Mol-% LiCl. Diese Zusammensetzung wird recht genau vom Punkt 92 getroffen (27.7 Mol-% CsCl, 17.3 Mol-% KCl, 55.0 Mol-% LiCl), der deshalb auch nur ein einziges Maximum aufweist.

Der Verlauf der eutektischen Linie e_1E wird von den Schnitten V, VI, IX, X und XI eindeutig festgelegt. Er macht sich dort durch ein scharf ausgeprägtes Minimum bemerkbar (z.B. Abb. 8). Die Punkte VI 1 und VI 2 und 3 besitzen nur 2 Maxima, so daß angenommen werden muß, daß sie in dem oder in unmittelbarer Nähe des Tals liegen. Das Auflösungsvermögen der DTA-Apparatur ist nicht gut genug, um hier den schwachen sekundären Effekt noch zu zeigen.

Die Lage der beiden anderen sich in E schneidenden univarianten eutektischen Linien e_2E und PE ergibt sich auf ähnliche Weise: e_2E durch die Schnitte XIII (Abb. 9) und XIV, sowie VII (Abb. 7) und VIII, wobei die Punkte VII 5 und 90 die Linie direkt treffen (2 Effekte), jedoch nicht Punkt VIII 7 (3 Effekte). Sie läuft offenbar sehr nahe an der A zugewandten Seite des letzteren Punkts vorbei, was aus der sekundären Kristallisationstemperatur geschlossen werden kann.

Kurve PE ergibt sich ebenfalls aus den Schnitten XIII und XIV, wobei sie offenbar zwischen den Punkten 91 und VII 6 verläuft, die beide nur 2 Peaks aufweisen, sowie sehr genau aus Schnitt XX (Abb. 12).

2. Der zweite invariante Punkt

Die Punkte des Vierecks BPD_1C weisen alle mit Ausnahme von einigen in der äußersten C-Ecke liegenden (I 7, 8 und 9 sowie III 8 und 9) einen ternären Haltepunkt bei $281 \pm 3^\circ\text{C}$ (Mittelwert aller 34 Meßpunkte) auf. Für eine Anzahl von Punkten, nämlich alle, die sich innerhalb des Dreiecks BD_1P befinden, stellt dieser Punkt jedoch nicht die Endstufe dar, sondern wird noch bis zum

Eutektikum E als Endpunkt unterschritten. Diese Punkte weisen also 4 DTA-Maxima anstelle der üblichen drei auf. Daraus ist zu schließen, daß es sich bei diesem invarianten Punkt nicht um ein Temperaturminimum, also ein Eutektikum handeln kann, sondern daß vielmehr ein Umwandlungspunkt (Peritektikum) vorliegen muß. Ein weiterer Hinweis dafür ist auch die Lage dieses Punktes: er liegt offenbar außerhalb seines Dreiphasen-Dreiecks BCD_1 (oder BD_2D_1), wodurch es zur Ausbildung eines Vierphasen-Vierecks kommt.

Seine Lage (37 Mol-% CsCl, 14 Mol-% KCl, 49 Mol-% LiCl) ergibt sich wie folgt: Die Gerade BP ist ein geometrischer Ort für P, da sich hier wieder zwei sekundäre Kristallisationsfelder berühren; den Punkten IV 3 und VI 6 fehlt deshalb der sekundäre Effekt, sie bewegen sich direkt nach P (Abb. 5 und 6). Auch hier befinden wir uns also noch im Gebiet der primären Kristallisation von praktisch reinem KCl.

Einen zweiten geometrischen Ort für P stellt die Gerade D_2P dar. Da jedoch kein Punkt direkt auf sie zu liegen kommt (sowohl VII 7 als auch VII/8 zeigen noch schwache sekundäre Effekte wenige Grade über der Temperatur von P), ist diese Gerade nicht ganz eindeutig festzulegen.

Mithilfe der beiden restlichen Tallinien, die sich ja in P schneiden müssen, kann die Lage von P aber noch mit einer Genauigkeit von etwa ± 1 Mol-% bestimmt werden:

D_1P läuft durch Punkt VIII 9 (außer P und E nur noch ein Maximum, jedoch nicht durch VII 7. Die zweite peritektische Tallinie pP läuft offenbar durch Punkt VII 9, bei dem ebenfalls die sekundäre Kristallisation zwischen der primären und dem Umwandlungspunkt P fehlt. Beide Linien können aber durch die in Frage kommenden Schnitte nicht eindeutig ausgemacht werden, da es hier zu einer Komplikation kommt. Die breite Mulde des Schmelzpunktminimums der Mischkristallreihe BC zieht sich durch das ganze Zustandsdiagramm hindurch, wie an den Schnitten I bis VI (z.B. Abb. 5 und 6) sowie BD_1 (Abb. 4) und XXI (Abb. 13) deutlich abgelesen

werden kann, und überlagert sich daher auch den peritektischen Linien pP und D_1P , so daß diese in manchen Schnitten (z.B. XV, XVI und XXI) deutlich ausgeprägte Minima zeigen und mit eutektischen Linien verwechselt werden könnten. In anderen Schnitten, wie z.B. VII (Abb. 7) oder VIII ist der Knick im Temperaturprofil ebenfalls nur schwer auszumachen.

3. Weitere Merkmale des Zustandsdiagramms

a. Dritter invarianter Punkt

Somit kann auch die Frage nach einem dritten invarianten Punkt endgültig verneint werden: wäre er vorhanden, müßte statt der breiten Mulde ein deutlich ausgeprägtes Tal von der Seite BC aus, beginnend in einem kritischen Punkt, herabziehen. Die Existenz eines solchen Tals wird aber von keinem Schnitt, weder von einem der Schnitte II - VI, noch von XV, XVI oder XVII (Abb. 10) nahegelegt. Einzig und allein 4 Punkte (I 3, 4 und 5 sowie III 4) im fraglichen Bereich (Abb. 9 und 10) zeigen schwache sekundäre Effekte, die unter Umständen auf eine Entmischung hinweisen könnten. Diese Effekte sind jedoch so schwach (siehe Tab. 1 und 3), wenn auch reproduzierbar, daß wir sie für die Interpretation unserer Daten nicht heranzogen. Wäre ein dritter invarianter Punkt existent, dann müßte es auch ein drittes Dreiphasen-Dreieck, nämlich BCD_2 geben, dessen Punkte nicht mehr P erreichen dürften. Daß letzteres aber eindeutig der Fall ist, wurde schon oben dargelegt.

b. Das Mischkristallfeld

Das Mischkristallfeld $BCpP$ besitzt einige besondere Merkmale: Wie Schnitt XVII (Abb. 10) zeigt, treffen die Kristallisationsbahnen aller Punkte dieses Schnittes, soweit sie im Mischkristallfeld liegen, die univariante Umwandlungslinie pP bei sehr nahe beieinander liegenden Temperaturen ($325 - 330^\circ\text{C}$). Dies gilt nicht nur für diesen Schnitt, sondern für alle Punkte, die im Misch-

kristallfeld des Dreiecks BCD_1 liegen, mit Ausnahme derjenigen, die in der äußersten C-Ecke und nahe dem Randsystem CD_2 liegen. Letztere treffen die Linie pP bei höheren Temperaturen (ca. $350^\circ C$), jedoch auch wieder in einem engen Temperaturintervall. Besonders deutlich wird dieser Sprung der Sekundärtemperatur in Abb. 11 (Schnitt XVIII). Es ist höchst wahrscheinlich, daß der Grund hierfür wieder in der Mulde des Mischkristallminimums zu suchen ist, deren Flanke der Linie pP eine steile Partie in dem betreffenden Bereich aufprägt.

Die Punkte in der äußersten C-Ecke (ab etwa 80 Mol-% CsCl) erreichen anscheinend nicht mehr den peritektischen Punkt P. Ob dies nur durch die mangelnde Empfindlichkeit der Meßmethode vorgetäuscht wird, oder ob dort das Vierphasen-Viereck von P eingeschränkt ist, kann mit den DTA-Daten allein nicht entschieden werden.

c. Polymorphe Umwandlungen

Die α - β -Umwandlung des CsCl kann, wie schon anfangs erwähnt, sehr stark verzögert werden, und deshalb bei zu tiefen Temperaturen erscheinen, oder sich ganz der Beobachtung entziehen. Besonders ist dies bei Mischkristallbildung mit KCl der Fall^(4c). Dies ist der Grund, warum wir nur bei zwei CsCl-reichen Gemischen einen Effekt feststellten, der mit einiger Sicherheit nur dieser Umwandlung zugeordnet werden kann (IV 9, Abb. 5 und VII 11, Abb. 7). Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur ist in beiden Fällen beträchtlich ($50-60^\circ$).

Von Korreng⁽⁷⁾ wurde auch eine Dimorphie der Verbindung $2CsCl \cdot LiCl$ angegeben. Die thermischen Effekte, die er bei etwa $360^\circ C$ so interpretierte, konnte er auch durch kristalloptische Befunde erhärten. Bei unseren Messungen konnten wir nur wenige, keineswegs zwingende Hinweise auf diese Erscheinung finden: allein die Punkte VIII 10 und 11 (Abb. 10 und 11) zeigen bei $325^\circ C$ einen zusätzlichen Effekt, den wir anders nicht deuten können. Die Kristallisationstemperaturen der andern Punkte im Kristallisationsfeld von D_2 liegen schon so niedrig, daß so wie so nur die Tieftemperaturform auskristallisiert. Für eine definitive Beantwortung dieses Problems, das hier nicht weiter

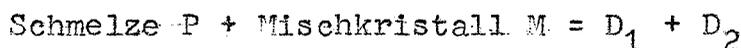
interessiert, müßten jedenfalls noch andere Untersuchungsmethoden, vor allem kristallographische herangezogen werden.

Zusammenfassung

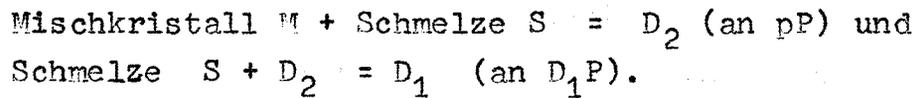
Zusammenfassend läßt sich das ternäre Zustandsdiagramm CsCl-KCl-LiCl folgendermaßen beschreiben:

- 1.) Die Existenz der beiden von Korreng im Randsystem CsCl-LiCl beschriebenen Verbindungen CsCl-LiCl und $2\text{CsCl}\cdot\text{LiCl}$ konnte bestätigt werden.
- 2.) Da eine Mischungslücke in der Mischkristallreihe CsCl-KCl nicht vorhanden ist, treten nur zwei invariante Punkte auf.
- 3.) Der eine invariante Punkt ist ein Eutektikum mit bemerkenswert tiefem Schmelzpunkt: $263 \pm 3^\circ\text{C}$ bei einer Zusammensetzung von 27 Mol-% CsCl, 17,5 Mol-% KCl und 55,5 Mol-% LiCl. Die drei dazugehörigen festen Phasen sind: LiCl, KCl (bzw. ein Mischkristall, dessen Zusammensetzung dem reinen KCl sehr nahe kommt), und die Verbindung CsCl·LiCl. An den drei sich in E schneidenden univarianten, eutektischen Linien kristallisieren folgende festen Phasen nebeneinander: LiCl und KCl an e_1E ; LiCl und CsCl·LiCl an e_2E ; und KCl und CsCl·LiCl an PE.
- 4.) Der zweite invariante Punkt liegt außerhalb seines Dreiphasen-Dreiecks, so daß es zur Ausbildung des Vierphasen-Vierecks $\text{BCD}_2\text{D}_1\text{P}$ kommt. Es handelt sich daher um ein Peritektikum (Zusammensetzung: 37 Mol-% CsCl, 14 Mol-% KCl, 49 Mol-% bei einer Temperatur von $281 \pm 3^\circ\text{C}$).

Hier besteht das Gleichgewicht:



An den beiden sich in P schneidenden peritektischen Linien laufen folgende Umwandlungsreaktionen ab:



5.) Somit gliedert sich das Phasendiagramm in vier primäre Kristallisationsfelder auf, die als Projektion auf das Konzentrations-Dreieck zusammen mit den Isothermen der Liquidusfläche in Abb. 14 gezeigt sind:

Am größten ist das Mischkristallfeld, das mehr als $2/3$ der gesamten Fläche einnimmt ($BCpPEe_1$). Es läßt sich jedoch unterteilen in zwei Teilfelder $BCpP$ und $BPEe_1$, da in letzterem ein sehr CsCl-armer Mischkristall konstanter Zusammensetzung, wenn nicht reines KCl kristallisiert.

Im zweiten Feld kristallisiert die reine Komponente LiCl (e_1Ee_2A). Schließlich besitzt jede der beiden Verbindungen je ein Feld: CsCl·LiCl kristallisiert primär im Feld e_2EPD_1 , $2CsCl \cdot LiCl$ im Feld pD_1P .

Anerkennung: Herrn P. Dreßler wird für die Durchführung der experimentellen Arbeiten herzlich gedankt.

L i t e r a t u r

1. R.v.Ammon, KFK-Report Nr. 502 (1966)
2. R.v.Ammon, Radiochim. Acta, im Druck
3. Eine kritische Zusammenstellung findet sich in:
 - a) W.D. Robertson: Binary Phase Diagrams of Halide Salts, YALE-2723 (13. Juni 1966), 2 Bände
Weitere Sammelwerke:
 - b) P.V. Clark: Physical Properties of Fused Salt Mixtures, SC-R-65-930 (Sandia Laboratory, Albuquerque), 2 Bände (15. Juni 1965 und November 1966)
 - c) E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists; The American Ceramic Society 1964
4.
 - a) KCl(RbCl, CsCl)-LiCl-NaCl:
Th.W. Richards, W.B. Meldrum, J. Am. Chem. Soc. 39, 1816 (1917)
 - b) KCl-LiCl-NaCl:
E.K. Akopov, Zhur. Neorg. Khim. 1, 1024 (1956)
 - c) KCl-LiCl-RbCl; CsCl-KCl-RbCl:
H. Keitel, Neues Jahrb. Mineral. Geol. Beil. 52 A, 378 (1925)
 - d) CsCl-KCl-NaCl:
I.I. Il'yasov, A.G. Bergman, J. Inorg. Chem. USSR 7 (3), 355 (1962)
5. M.S. Foster, C.E. Johnson, C.E. Crouthamel, ANL-6652 (1962)
6. S.Zemczuzny, F. Rambach, Z. anorg. Chem. 65, 403, (1909)
7. E. Korreng, Z. anorg. Chem. 91, 194 (1915)

8. E.Aukrust, B. Björge, H. Flood, T. Førland, Ann.Acad.Sci. New York 79, 830 (1960)
9. A.G. Berman, A.I. Kislova, V.I. Posypaiko, J.Gen.Chem. USSR 24, 1287 (1954)
10. E. Elchardus, P. Laffitte, Bull.Soc.Chim. 51, 1572 (1932)
11. R.J. Havighurst, E. Mack, Jr., F.C. Blake, J.Am.Chem. Soc. 47, 29 (1925)
12. E.P. Dergunov, Zhur.Fiz.Khim. 25, 584 (1951)

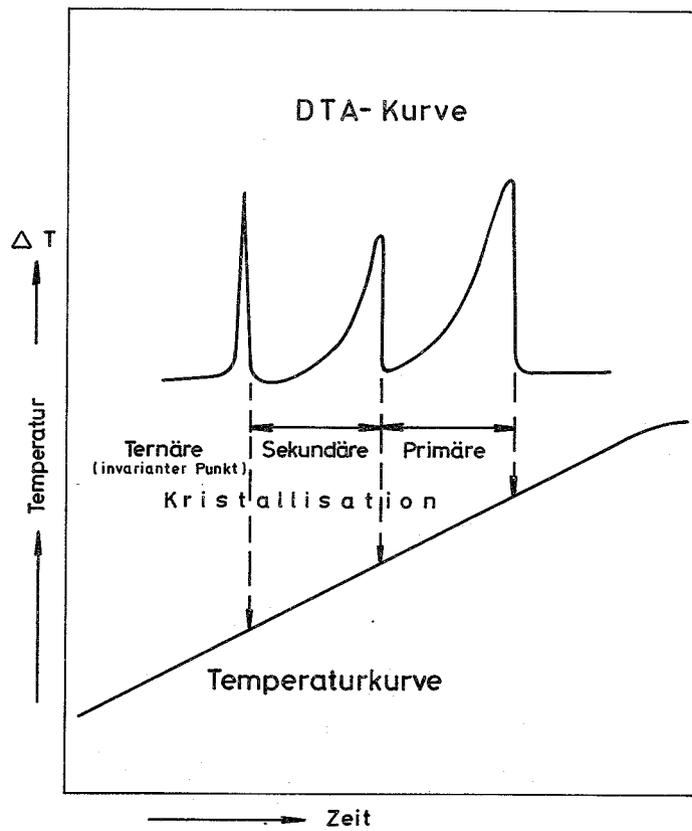


Abb. 1: Typisches DTA - Diagramm der Kristallisation eines ternären Schmelzgemischs

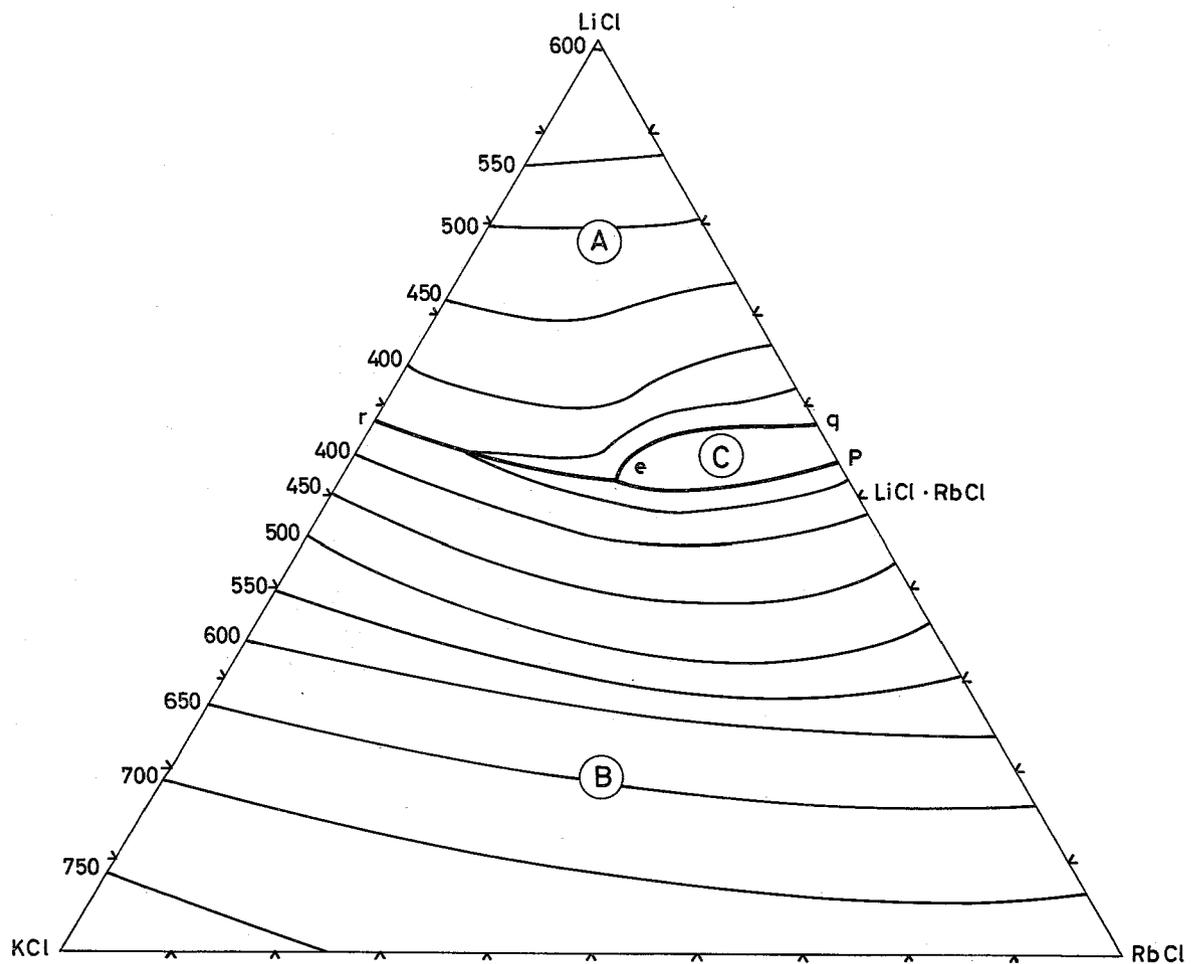


Abb. 2: Isothermen des ternären Systems KCl-LiCl-RbCl nach Korreng (7)

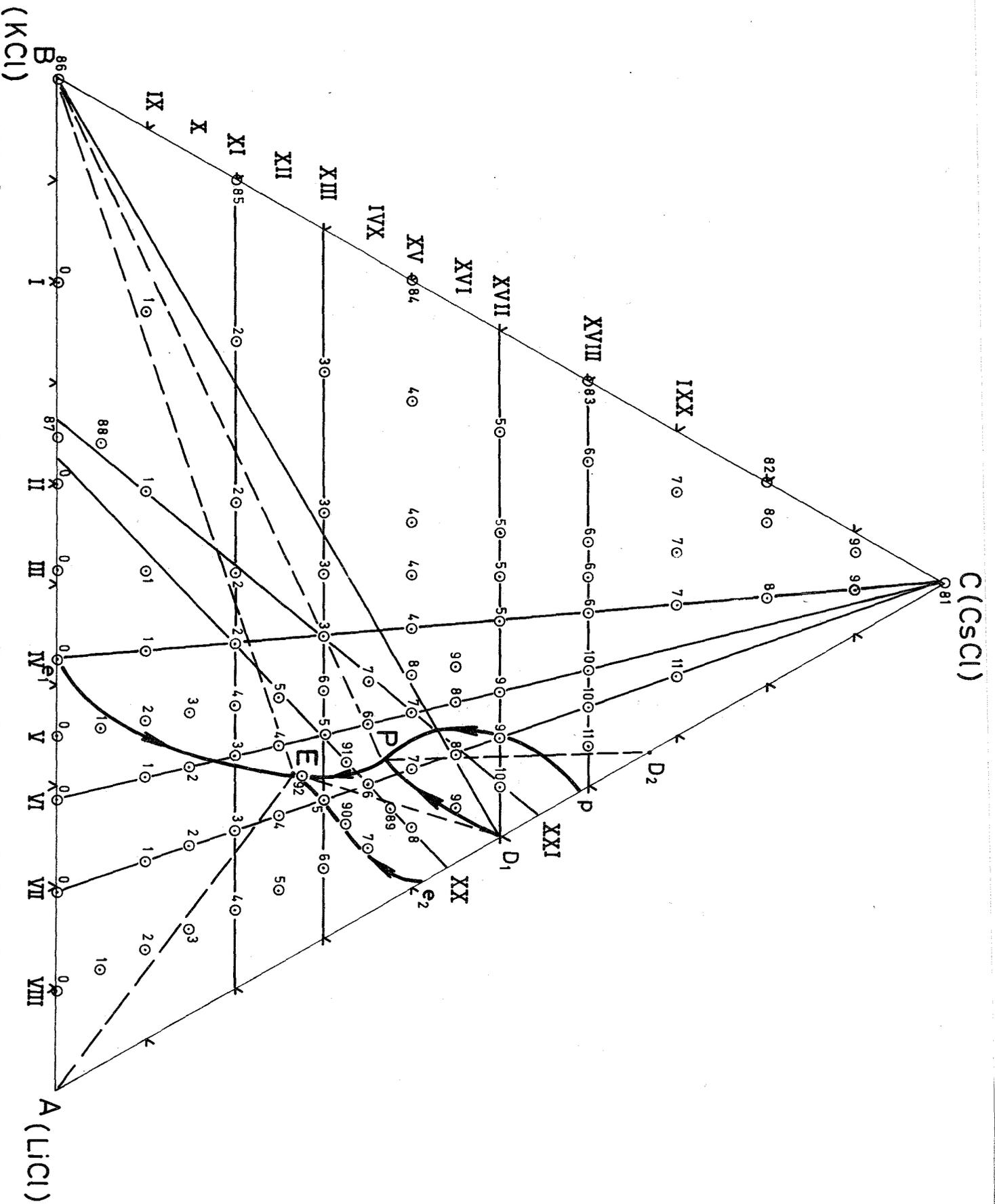


Abb. 3: Konzentrations-Dreieck des ternären Systems CsCl-KCl-LiCl

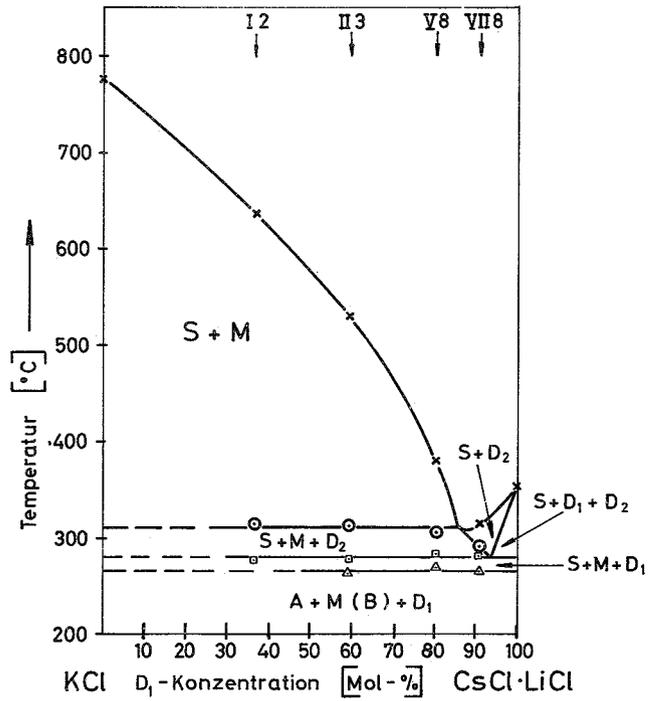


Abb. 4: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt BD_1

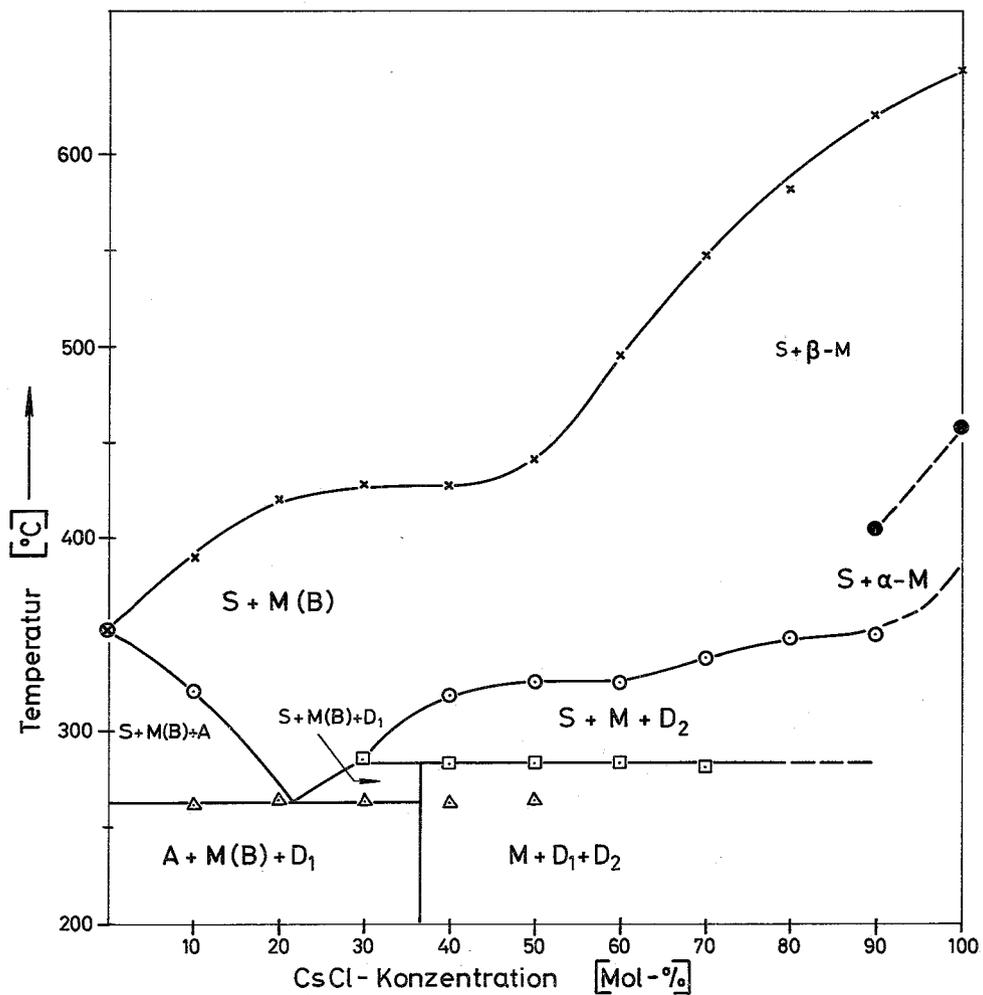


Abb. 5: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt IV

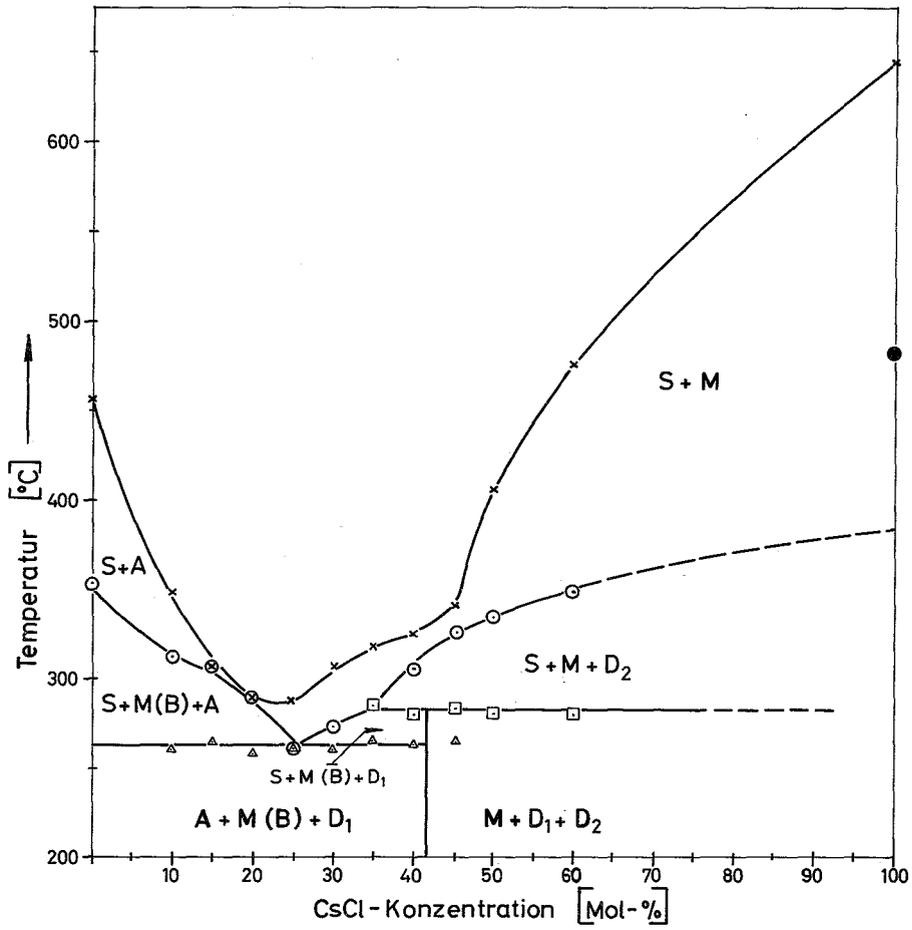


Abb. 6: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt VI

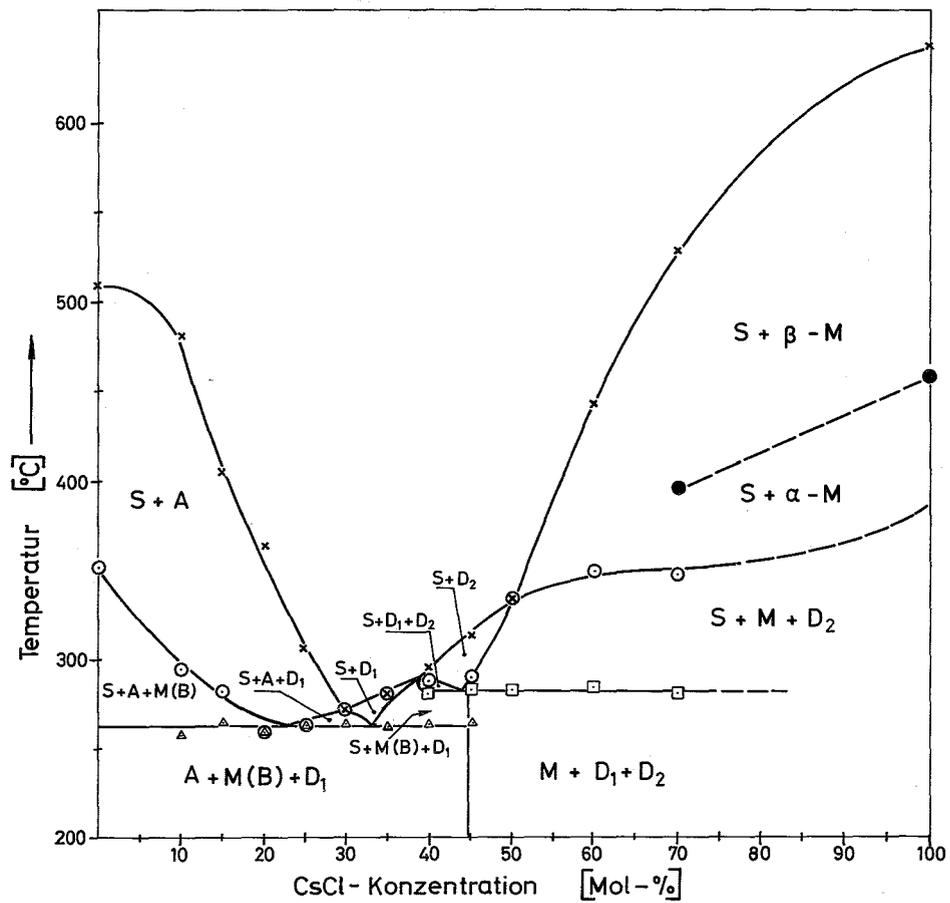


Abb. 7: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt VII

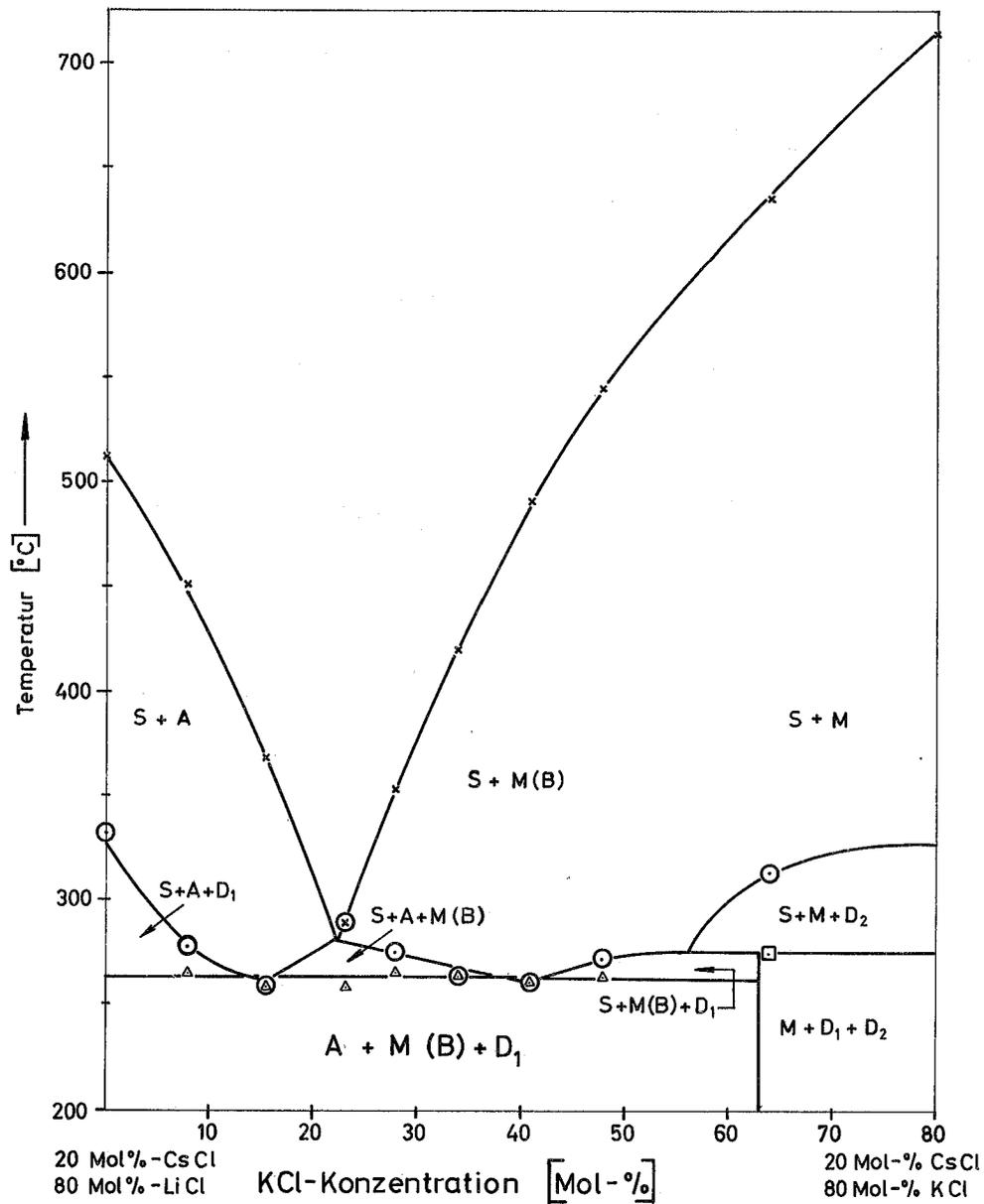


Abb. 8: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt XI

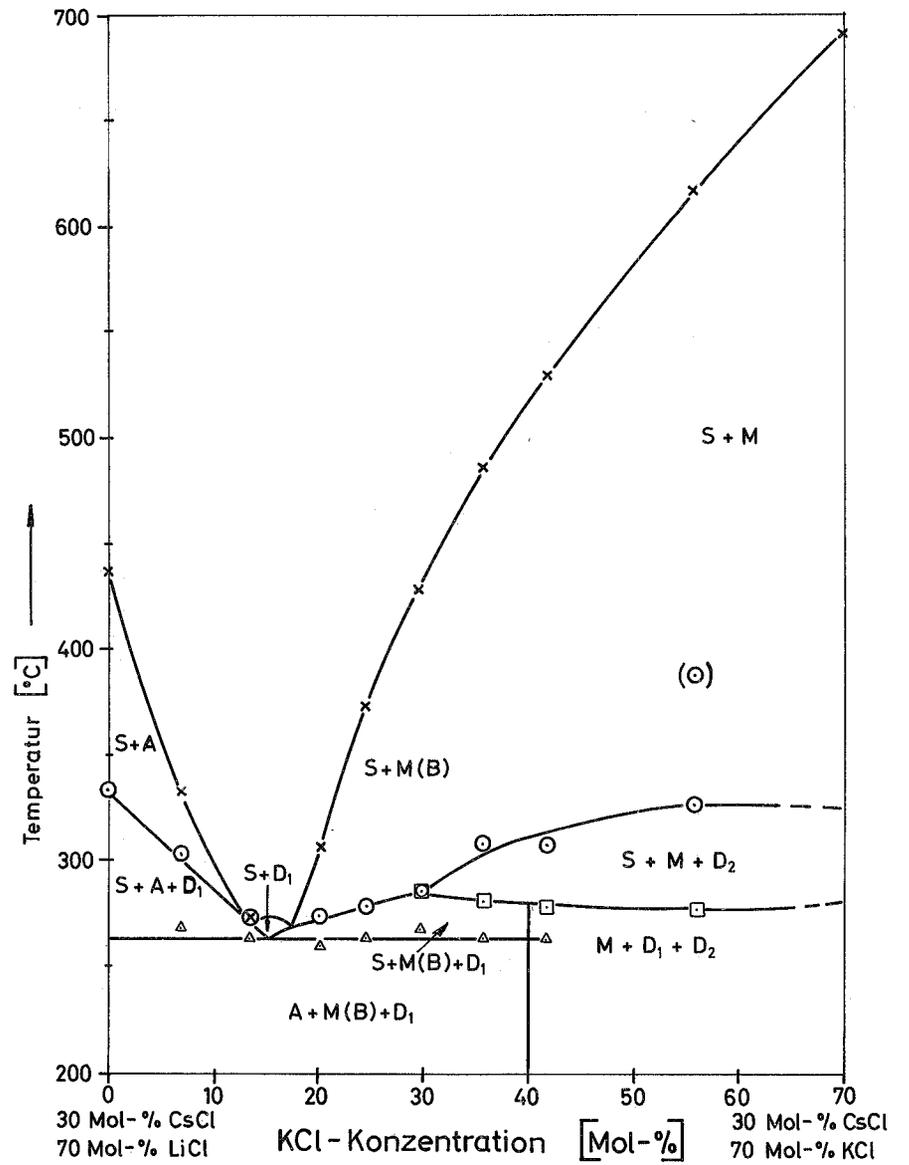


Abb. 9: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt XIII

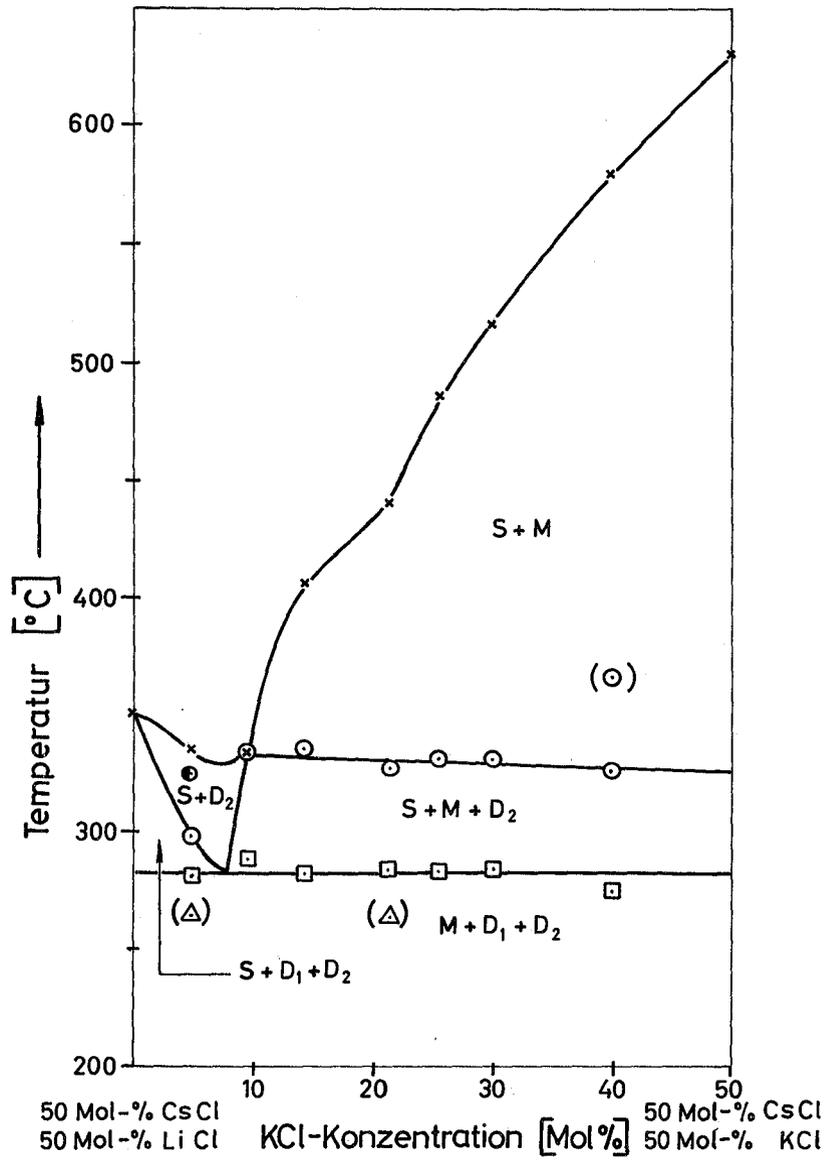


Abb.10: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt XVII

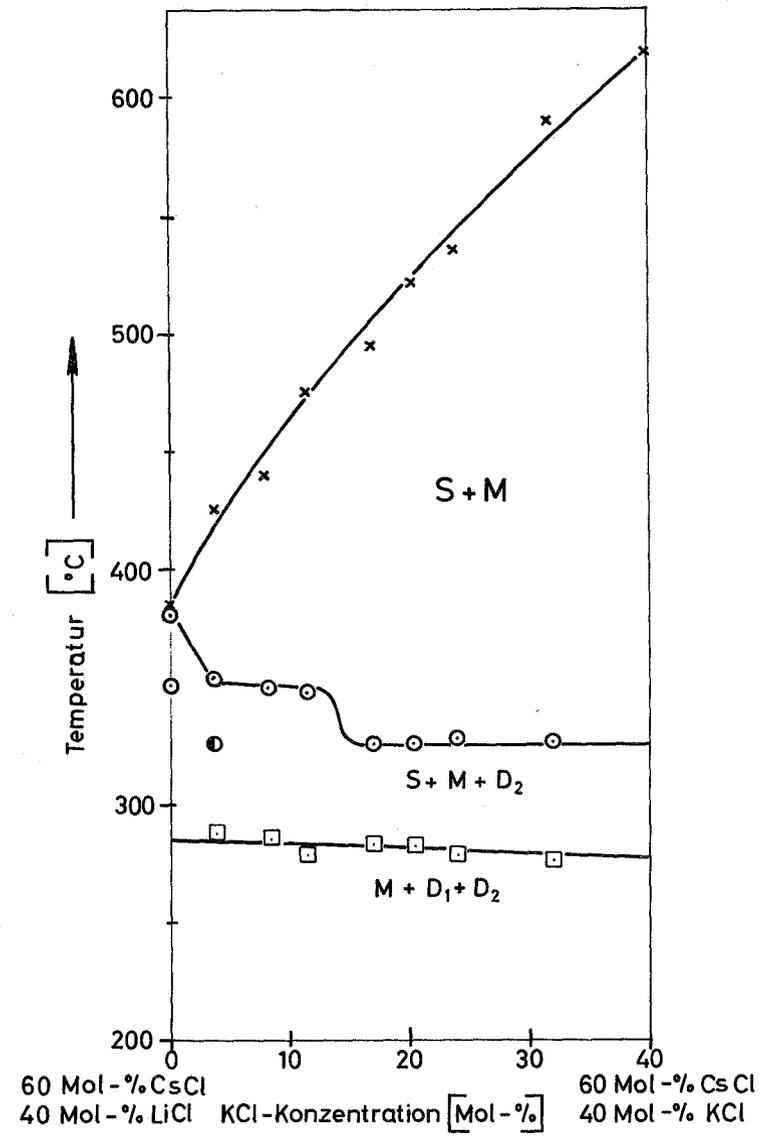


Abb.11: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt XVIII

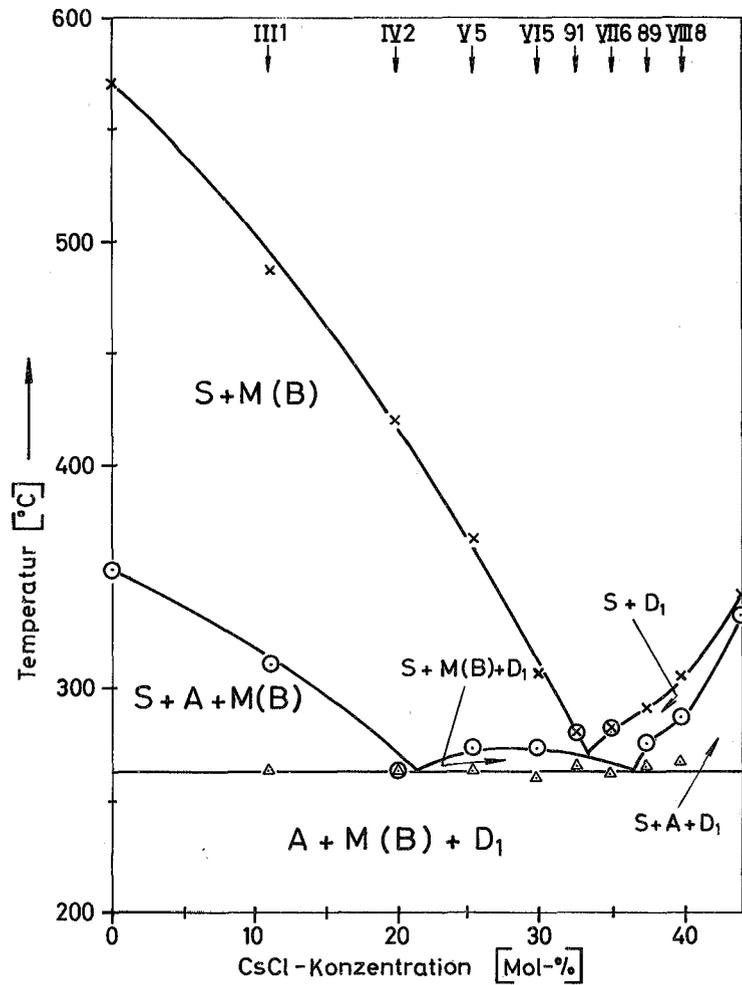


Abb. 12: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt XX

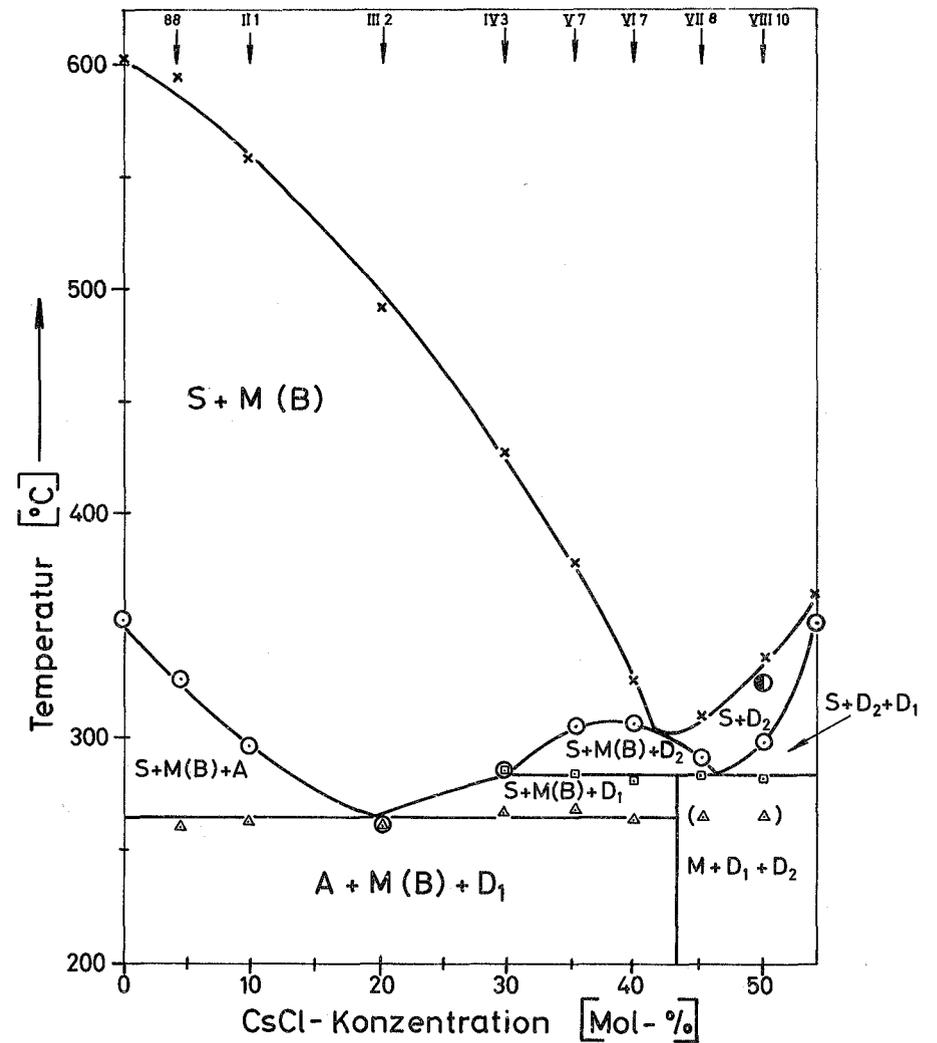


Abb. 13: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt XXI

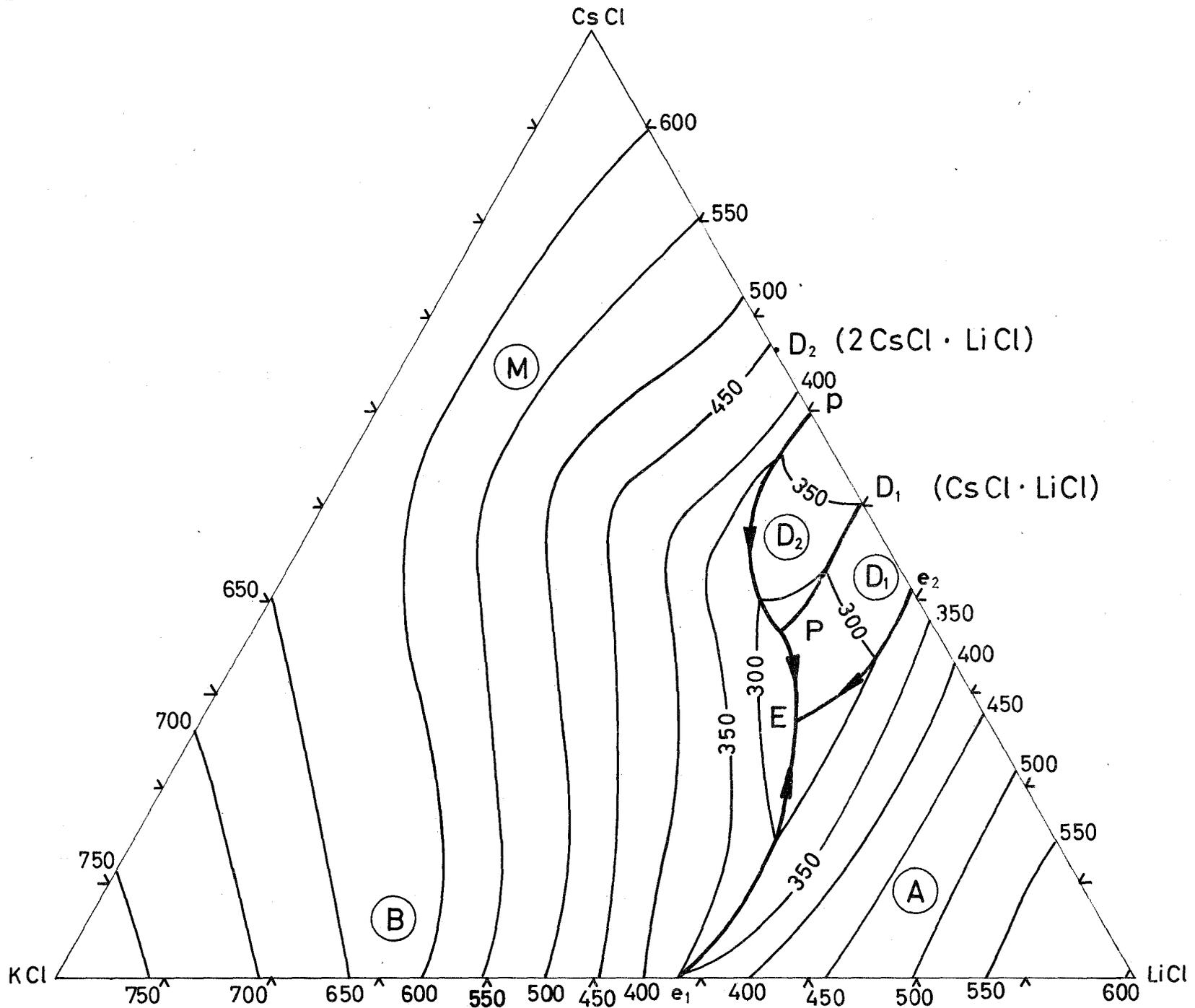


Abb. 14: Isothermen des ternären Systems CsCl-KCl-LiCl in Abständen von 50°C

Zeichenerklärung zu den Abbildungen :

- × Primäre Kristallisation
- ⊙ Sekundäre Kristallisation oder peritektische Reaktion
- ▣ Peritektikum P
- △ Ternäres Eutektikum E
- und ● Polymorphe Umwandlungen

A = LiCl , B = KCl , C = CsCl , M = Mischkristall , D₁ = CsCl · LiCl

D₂ = 2CsCl · LiCl , S = Schmelze , e₁ und e₂ = eutekt. Punkte

p = peritektische Punkte

Tabelle 1: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt I und benachbartem Randsystem CsCl-KCl

Versuchs- Nr.	Zusammensetzung (Mol-%)			Primäre Kristallisation		Sekundäre		Umwandl. zu D ₂		Peritektikum P		Eutektikum E	
	CsCl	KCl	LiCl	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.
I 0	-	79,9	20,1	700	65	343	35	-	-	-	-	-	-
I 1	10,0	71,9	18,1	662	60	265	20	-	-	-	-	257	20
I 2	20,0	63,9	16,1	635	60	-	-	313	25	274	15	-	-
I 3	30,0	55,9	14,1	616	57	387	3	326	35	276	5	-	-
I 4	40,0	47,9	12,1	600	60	385	3	327	35	272	2	-	-
I 5	50,0	40,0	10,0	578	60	366	2	325	37	273	1	-	-
I 6	60,0	32,0	8,0	590	69	-	-	326	30	275	1	-	-
I 7	70,0	24,0	6,0	602	80	-	-	328	20	-	-	-	-
I 8	80,0	16,0	4,0	619	85	-	-	337	15	-	-	-	-
I 9	90,0	8,0	2,0	640	90	-	-	348	10	-	-	-	-
81	100,0	-	-	643	100	457 ^{a)}	20	-	-	-	-	-	-
82	80,0	20,0	-	626	100	616 ^{b)}	100	-	-	-	-	-	-
83	60,0	40,0	-	618	100	613 ^{b)}	100	-	-	-	-	-	-
84	40,0	60,0	-	652	100	637 ^{b)}	100	-	-	-	-	-	-
85	20,0	80,0	-	715	100	-	-	-	-	-	-	-	-
86	-	100,0	-	772	100	-	-	-	-	-	-	-	-

a) α - β Umwandlung b) Solidus-Temperatur aus Aufheizeffekt

Tabelle 2: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt II.

Versuchs- Nr.	Zusammensetzung (Mol-%)			Primäre Kristallisation		Sekundäre		Umwandl. zu D ₂		Peritektikum P		Eutektikum E	
	CsCl	KCl	LiCl	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.
87	-	64,4	35,6	586	40	353	60	-	-	-	-	-	-
II 0	-	59,9	40,1	544	30	356	70	-	-	-	-	-	-
88	5,0	61,2	33,8	594	35	325	50	-	-	-	-	260	15
II 1	10,0	53,9	36,1	557	25	296	35	-	-	-	-	262	40
II 2	20,0	47,9	32,1	544	30	270	10	-	-	-	-	263	60
II 3	30,0	41,9	28,1	528	30	-	-	306	33	277	35	262	2
II 4	40,0	35,9	24,1	516	25	-	-	326	50	282	24	265	1
II 5	50,0	29,9	20,1	515	35	-	-	330	45	282	20	-	-
II 6	60,0	24,0	16,0	535	50	-	-	327	40	278	10	-	-
II 7	70,0	18,0	12,0	582	60	-	-	338	35	275	5	-	-

Tabelle 3: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt III.

Versuchs- Nr.	Zusammensetzung (Mol-%)			Primäre Kristallisation		Sekundäre Kristallisation		Umwandl. zu D ₂		Peritektikum P		Eutektikum E	
	CsCl	KCl	LiCl	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.
III 0	-	51,1	48,9	477	15	357	85	-	-	-	-	-	-
III 1	10,0	46,0	44,0	487	25	309	40	-	-	-	-	263	35
III 2	20,0	40,9	39,1	490	30	-	-	-	-	-	-	261	70
III 3	30,0	35,0	34,2	485	25	-	-	307	25	280	30	263	20
III 4	40,0	30,7	29,3	477	25	397	1	327	50	276	24	-	-
III 5	50,0	25,6	24,4	485	35	-	-	329	45	282	20	-	-
III 6	60,0	20,5	19,5	522	50	-	-	325	35	282	15	-	-

Tabelle 4: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt IV

Versuchs- Nr.	Zusammensetzung (Mol-%)			Primäre Kristallisation		Sekundäre		Umwandl. zu D ₂		Peritektikum P		Eutektikum E	
	CsCl	KCl	LiCl	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.
IV 0	-	42,6	57,4	352	100	-	-	-	-	-	-	-	-
IV 1	10,0	38,3	51,7	389	11	319	54	-	-	-	-	259	35
IV 2	20,0	34,1	45,9	420	20	-	-	-	-	-	-	263	80
IV 3	30,0	29,8	40,2	427	20	-	-	-	-	284	40	267	40
IV 4	40,0	25,6	34,4	427	19	-	-	319	40	282	40	262	1
IV 5	50,0	21,3	28,7	439	30	-	-	326	46	283	23	263	1
IV 6	60,0	17,0	23,0	495	50	-	-	325	40	283	10	-	-
IV 7	70,0	12,8	17,2	547	65	-	-	337	32	280	3	-	-
IV 8	80,0	8,5	11,5	581	68,5	-	-	348	31,5	-	-	-	-
IV 9	90,0	4,3	5,7	620 403 ^{a)}	80,5	-	-	348	19,5	-	-	-	-

a) α - β -Umwandlung

Tabelle 5: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt V

Versuchs- Nr.	Zusammensetzung (Mol-%)			Primäre Kristallisation		Sekundäre		Umwandlung zu D ₂		Peritektikum P		Eutektikum E	
	CsCl	KCl	LiCl	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.
V 0	-	35,0	65,0	405	10	354	90	-	-	-	-	-	-
V 1	5,0	33,3	61,7	342	75	nicht aufgelöst		-	-	-	-	263	25
V 2	10,0	31,5	58,5	315	50	"	"	-	-	-	-	266	50
V 3	15,0	29,8	55,2	329	7	301	40	-	-	-	-	263	53
V 4	20,0	28,0	52,0	352	10	275	3	-	-	-	-	265	87
V 5	25,0	26,3	48,7	367	13	273	2	-	-	-	-	263	85
V 6	30,0	24,5	45,5	372	13	278	57	-	-	-	-	263	30
V 7	35,0	22,8	42,2	377	10	-	-	304	25	283	60	268	5
V 8	40,0	21,0	39,0	377	7	-	-	313	40	285	53	265	
V 9	45,0	19,2	35,8	384	5	-	-	335	45	282	50	-	-

Tabelle 6: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt VI

Versuchs- Nr.	Zusammensetzung (Mol-%)			Primäre Kristallisation		Sekundäre		Umwandl. zu D ₂		Peritektikum P		Eutektikum E	
	CsCl	KCl	LiCl	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.
VI 0	-	28,8	71,2	455	30	357	70	-	-	-	-	-	-
VI 1	10,0	26,0	64,0	347	10	312	40	-	-	-	-	261	50
VI 2	15,0	24,5	60,5	306	35	nicht aufgel.		-	-	-	-	267	65
VI 3	20,0	23,1	56,9	288	20	"	"	-	-	-	-	257	80
VI 4	25,0	21,6	53,4	287	5	-	-	-	-	-	-	260	95
92	27,7	17,3	55,0	-	-	-	-	-	-	-	-	265	100
VI 5	30,0	20,2	49,8	306	5	273	55	-	-	-	-	259	40
91	32,6	16,0	51,4	279	30	nicht aufgel.		-	-	-	-	266	70
VI 6	35,0	18,8	46,2	318	6	-	-	-	-	284	50	265	44
VI 7	40,0	17,3	42,7	323	3	-	-	305	50	280	45	263	2
VI 8	45,0	15,9	39,1	339	2	-	-	327	52	283	45	265	1
VI 9	50,0	14,4	35,6	405	10	-	-	334	55	281	35	-	-
VI 10	60,0	11,5	28,5	475	20	-	-	348	60	278	20	-	-

Tabelle 7: Konzentrations-Temperatur-Diagramm von Schnitt VII

Versuchs- Nr.	Zusammensetzung (Mol-%)			Primäre Kristallisation		Sekundäre		Umwandl. zu D ₁ bzw. D ₂		Peritektikum P		Eutektikum E	
	CsCl	KCl	LiCl	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.	°C	Int.
VII 0	-	19,3	80,7	508	55	348	45	-	-	-	-	-	-
VII 1	10,0	17,4	72,6	497	30	294	25	-	-	-	-	256	45
VII 2	15,0	16,4	68,6	409	25	282	15	-	-	-	-	264	60
VII 3	20,0	15,4	64,6	367	15	-	-	-	-	-	-	258	85
VII 4	25,0	14,5	60,5	303	10	-	-	-	-	-	-	267	90
VII 5	30,0	13,5	56,5	272	20	nicht aufgel.	-	-	-	-	-	263	80
90	32,6	9,8	57,6	285	45	"	"	-	-	-	-	268	55
VII 6	35,0	12,5	52,5	281	30	"	"	-	-	-	-	261	70
89	37,7	9,0	53,3	291	45	275	10	-	-	-	-	265	45
VII 7	40,0	11,6	48,4	295	10	-	-	288	10	280	70	263	10
VII 8	45,0	10,6	44,4	313	35	-	-	290	5	283	57	264	3
VII 9	50,0	9,6	40,4	333	55	-	-	n.aufgel.	-	288	45	-	-
VII 10	60,0	7,7	32,3	442	20	-	-	349	60	284	20	-	-
VII 11	70,0	5,8	24,2	528	35	392 ^{a)}	-	349	55	279	10	-	-

a) Wahrscheinlich α - β Umwandlung