24 -

Der Kristallisationsverlauf im ternären System Cadmiumbromid-Kaliumbromid-Natriumbromid.

Von

H. Brand in Berlin.

Mit 8 Textfiguren.

An die Untersuchung der Vorgänge der Kristallisation in den binären Systemen aus den Chloriden¹ und Jodiden des Cadmiums und der Alkalien Natrium und Kalium sowie für die Chloride auch in ternären Mischungen habe ich die Bearbeitung des Dreistoffsystems der entsprechenden Bromide angeschlossen.

Von den binären Systemen ist das der beiden Salze Kaliumbromid—Natriumbromid bereits von N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZNYJ² in einer Arbeit über "Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen" behandelt. Die beiden Autoren fanden, daß sich aus dem Schmelzfluß eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bildet, die beim Erkalten nicht merklich zerfallen. Indessen sehen sie dieses System bei Zimmertemperatur als unterkühlt an, da sich erstens ein beträchtlicher Unterschied in den Lösungswärmen des mechanischen Gemenges und der kristallisierten Schmelzen der beiden Salze zeigt, und da zweitens aus wässerigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Kaliumbromid vollständig rein ohne Beimengung von Natriumsalz sich ausscheidet.

¹ H. BRAND, Diss. Berlin 1911. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. p. 627. 1911, und Centralbl. f. Min. etc. 1912. p. 26.

² N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZNYJ, Zeitschr. f. anorg. Chem. 52. 186. 1907.

1. Das binäre System Cadmiumbromid—Kaliumbromid.

Die den Kristallisationsvorgang in den geschmolzenen Mischungen aus Cadmiumbromid und Kaliumbromid charakterisierenden und aus Abkühlungsversuchen gewonnenen Temperaturen sind in Tabelle 1 und Fig. 1 zusammengestellt.

_							
No.	Gehalt Molekül- prozente	an KBr Gewichts- prozente	Beginn der Kristalli- sation	Eutektische Kristalli- sation	Dauer der eutekt. Kri- stallisation	Umsetzung zu Cd Br ₂ .4K Br	Dauer der Umsetzung
1	0	0	567°		· (
2	10	4,63	536	344°	100(sec)		_
3	20	9,85	508	344	200	—	
4	25	12,72	488	345	230		
5	30	15,78	464	345	280	-	
-6	40	22,57	397	346	340		
7	48	28,75	350	345	130		
8	50	30,42	354	_			
9	55	. 34,83	348	304	100	-	-
10	60	39,61	329	305	200		
11	65	44,81	315	305	520		
12	$66\frac{2}{3}$	46,65	319	304	450	-	-
13	70	50,50	443	304	400	323°	50 (sec)
14	73,3	$54,\!55$	514	305	300	325	80
15	75	56,74	544	303	250	324	100
16	80	63,62	605	304	210	325	120
17	85	71,24	652	306	150	324	90
18	90	79,74	682	304	120	324	80
19	95	89,25	712	300	40	322	50
:20	100	100	735		-		

Tabelle 1. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumbromid und Kaliumbromid.

Das Existenzgebiet der homogenen flüssigen Phasen wird durch die Kristallisationskurve ApDquB begrenzt, die sich aus vier Ästen zusammensetzt, von denen jeder einer kristallisierten Phase entspricht. Es treten demnach außer den beiden Komponenten noch zwei neue Kristallarten auf. Merkliche Mischfähigkeit im festen Zustande zeigt sich nicht.

Als erste neue Kristallart bildet sich das



Molekülprozente K Br

Fig. 1. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumbromid und Kaliumbromid.

- « Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- β Gleichgewichtsgebiet von Cd Br₂ und Schmelzen α .
- γ , ε Gleichgewichtsgebiet von Cd Br₂. K Br und Schmelzen α .
 - δ Existenz
gebiet von eutektischen Gemengen aus ${\rm Cd}\,{\rm Br}_2$ und ${\rm Cd}\,{\rm Br}_2$. K Br.
 - η Gleichgewichtsgebiet von Cd Br₂. 4K Br und Schmelzen α .
 - ϑ Gleichgewichtsgebiet von K Br und Schmelzen α .
 - r Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus Cd Br_2 . K Br und Cd Br_2 . 4 K $\mathrm{Br}.$
 - z Existenzgebiet von Gemengen aus Cd Br₂. 4KBr und KBr.

Doppelsalz CdBr₂.KBr,

welches sich aus gleichen molekularen Mengen der beiden Komponenten zusammensetzt. Seine Schmelztemperatur 354° wird durch den Punkt D (Fig. 1) dargestellt, von dem aus die Kurve pDq nach beiden Seiten zu tieferen Temperaturen abfällt. Hieraus folgt, daß dieses Doppelsalz ohne Zersetzung schmilzt. Das Eutektikum, welches aus Cadmiumbromid und Doppelsalz D besteht, wird durch den Punkt p bei der Konzentration 55 Mol.-% CdBr₂ + 45 Mol.-% KBr und der Temperatur 345° wiedergegeben. Auch weisen die eutektischen Haltezeiten, die sich in allen untersuchten Schmelzen auf 30 g Substanz beziehen, eine größte Dauer für die Mischung p' auf. Die Kristallisationskurve u q des zweiten auftretenden Doppelsalzes F wird von D q in q bei der Konzentration 37 Mol.-% CdBr₂ + 63 Mol.-% KBr und der Temperatur 305° getroffen.

Aus dem Schmelzfluß¹ bildet sich das Doppelsalz CdBr₂. KBr in feinen Nadeln, die gerade auslöschen. In Dünnschliffen zeigt es ein zweiachsiges Interferenzbild mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Es besitzt danach ebenso wie das entsprechende Doppelchlorid CdCl₂. KCl rhombische Kristallform.

Als erstes Ausscheidungsprodukt ist das Doppelsalz Cd Br₂. KBr in Dünnschliffen zu beobachten, die von den Schmelzen p' bis q' hergestellt wurden. Im Dünnschliff der Schmelze 7 (52 Mol.-% Cd Br₂ + 48 Mol.-% K Br) lagert sich um die Doppelsalzkristalle eine eutektische Grundmasse, die sich aus Cadmiumbromid und Cd Br2. KBr zusammensetzt. In dem Dünnschliff der Schmelze 10 (40 Mol.-% $Cd Br_2 + 60 Mol.-\% KBr$) hebt sich die Verbindung D durch ihre ausgeprägte Kristallform vom Eutektikum ab, das aus Cd B2. KBr und Cd Br2. 4 KBr besteht. In der Schmelze 6 (60 Mol.-% Cd Br₂ + 40 Mol.-% K Br) finden sich dünne, sechsseitig begrenzte Blättchen, die sich u. d. M. als hexagonales Cadmiumbromid erweisen, da sie im konvergent polarisierten Lichte ein einachsiges Interferenzbild mit negativem Charakter der Doppelbrechung erkennen lassen. Kristalle des Doppelsalzes D sind im Dünnschliff dieser Schmelze nicht mehr zu beobachten, weil es sich erst mit Cadmiumbromid zusammen im eutektischen Punkt p ausgeschieden hat.

Aus Fig. 1 ergibt sich ferner, daß die beiden Komponenten noch ein zweites

¹ Aus wässeriger Lösung scheidet sich das Hydrat Cd Br₂. K Br. H_2O aus, das von E. RIMBACH (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **38**. (2.) 1553. 1905) dargestellt ist und nach Messungen von Fock rhombisch kristallisiert.

Doppelsalz Cd Br₂.4 KBr

bilden. Denn die Punkte der Geraden uL deuten an, daß sich das längs der Kurve Bu primär kristallisierte Kaliumbromid bei der Temperatur 324° mit der flüssigen Schmelze u unter Bildung einer neuen Kristallart umsetzt. Die Dauer der Umsetzung ist am größten für die Schmelze F' (20 Mol.-% Cd Br₂ + 80 Mol.-% KBr). Hieraus folgt, daß sich das neu gebildete Doppelsalz aus einem Molekül Cadmiumbromid und vier Molekülen Kaliumbromid zusammensetzt. Ohne Umsetzung kristallisiert es aus dem Schmelzfluß längs der Kurve uq. Aus wässeriger Lösung ist es nicht zu erhalten, worauf schon E. RIMBACH¹ hinweist.

Im Dünnschliff der Schmelze 11 (35 Mol.-% $CdBr_2$ + 65 Mol.-% KBr) erkennt man Kristalle dieses Doppelsalzes, umgeben von eutektischer Grundmasse. Sie sind schwach doppeltbrechend, positiven Charakters und wahrscheinlich isomorph mit der entsprechenden Verbindung $CdCl_2$. 4 KCl, die ditrigonal-skalenoedrische Kristallform besitzt.

Bei den Abkühlungsversuchen der Schmelzen von u' bis B' konnte trotz kräftigen Durchrührens nicht erreicht werden, daß die Umsetzung von Kaliumbromid zu Doppelsalz vollständig vor sich ging. So zeigt Fig. 1, daß die Dauer der eutektischen Haltezeiten von u' nach F' nicht in dem Maße abnimmt, daß sie für die Schmelze F' gleich Null wird. Sie besitzt hier den beträchtlichen Wert von 210 Sekunden, der für die Schmelze 19 (5 Mol.-% Cd Br₂ + 95 Mol.-% KBr) noch 50 Sekunden beträgt. Die Dünnschliffe dieser Schmelzen lassen den Grund dieses anomalen Verhaltens erkennen. Das spezifische schwerere Cadmiumbromid sammelt sich im unteren Teile der Schmelze an und kann nicht mit der gesamten Menge des oben befindlichen Kaliumbromids zur Bildung von Doppelsalz kommen. Weiter zeigen die Dünnschliffe deutlich, daß außer dieser Saigerung eine Umhüllung der primär gebildeten Kaliumbromidkristalle von neu gebildetem Doppelsalz diese von der flüssigen Schmelze abschließt, und so die Herstellung des Gleichgewichts verhindert.

Das Schliffbild der Schmelze F' zeigt fiederförmig ausgebildete Kristalle von Kaliumbromid, die von einer Zone der schwach doppeltbrechenden Verbindung F umgeben sind. Außerdem ist eutektische Grundmasse zu beobachten.

In bezug auf die aus dem Schmelzfluß sich bildenden Verbindungen stimmen die Systeme Cadmiumchlorid—Kaliumchlorid und Cadmiumbromid—Kaliumbromid überein, denn in beiden ergab die thermische und mikroskopische Untersuchung die Existenz von Doppelsalzen im molekularen Verhältnis 1:1 und 1:4, von denen die ersteren einen kongruenten, die letzteren einen inkongruenten Schmelzpunkt besitzen. Im System Cadmiumjodid—Kaliumjodid tritt hingegen ein Doppelsalz CdJ₂.2KJ auf, das auch beim Schmelzen in eine flüssige Phase und eine neue Kristallart zerfällt.

2. Das binäre System Cadmiumbromid-Natriumbromid.

Die homogenen flüssigen Mischungen aus Cadmiumbromid und Natriumbromid werden im Konzentrations-Temperatur-Diagramm Fig. 2 durch das Gebiet α dargestellt.

No.	Gehalt an NaBr Molekül- prozente prozente		Beginn der Kristalli- sation	Eutektische Kristalli- sation	Dauer der eutektischen Kristalli- sation	
1	0	0	567°		_	
21	10	4,03	5 43	367°	90(sec)	
22	20	8,64	520	367	180	
23	30	13,94	490	367	250	
24	40	20,13	448	367	340	
25	50	27,44	387	367	460	
26	60	36,19	449	368	43 0	
27	70	46,87	552	367	330	
28	80	60,19	633	368	220	
29	90	77,29	694	368	150	
30	100	100	746	-		
	1					

Гabelle 2.	Konzentrations-Temperatur-Diagramm	der	Mischungen
	aus Cadmiumbromid und Natriumbron	mid.	





- « Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- β Gleichgewichtsgebiet von Cd Br₂ und Schmelzen α .
- y Gleichgewichtsgebiet von Na Br und Schmelzen a.
- & Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus Cd Br2 und Na Br.

Die Kristallisationskurve ArC besteht nur aus den beiden Ästen Ar und Cr, die sich im eutektischen Punkter bei der Konzentration 47 Mol.-% $Cd Br_2 + 53$ Mol.-% Na Br und der Temperatur 368° schneiden. Als kristallisierte Phasen treten demnach nur die beiden Komponenten auf. Mischfähigkeit im festen Zustande zeigt sich nicht, da die eutektische Gerade MN bis an die Temperaturachsen AA' und CC' heranreicht.

Mit diesem Ergebnis stimmt die mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen überein. In den Schmelzen von A' bis r' liegen primär kristallisierte hexagonale Blättchen von Cadmiumbromid in doppeltbrechender eutektischer Grundmasse, deren Struktur äußerst feinkörnig ist.

Das erste Ausscheidungsprodukt der Schmelzen von r' bis C' bildet einfachbrechendes Natriumbromid, das sich in regulären Wachstumsformen in der eutektischen Grundmasse vorfindet.

Beim Vergleich der binären Systeme der Chloride, Bromide und Jodide, des Cadmiums und Natriums kommt eine Übereinstimmung zwischen den Systemen Cadmiumbromid— Natriumbromid und Cadmiumjodid—Natriumjodid zum Ausdruck. In beiden schneiden sich die Kristallisationskurven der Komponenten im eutektischen Punkte. Das System Cadmiumchlorid—Natriumchlorid weist die inkongruent schmelzende Verbindung CdCl₂. 2 NaCl auf.

3. Das ternäre System Cadmiumbromid—Kaliumbromid—Natriumbromid.

Die ternären Mischungen aus Cadmiumbromid, Kaliumbromid, Natriumbromid lassen sich in einem gleichseitigen Dreieck (Fig. 3) darstellen, dessen Ecken A', B', C' die drei Komponenten repräsentieren. Die Seite A' B' gibt das binäre System Cadmiumbromid—Kaliumbromid mit den beiden Doppelsalzen D und F in der Projektion wieder. Auf der Seite A' C' findet sich das System Cadmiumbromid—Natriumbromid mit dem Eutektikum r. Im dritten binären System, das auf der Seite B' C' liegt, bildet sich eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen aus Kaliumbromid und Natriumbromid.

Denkt man sich in den Ecken A', B', C' senkrecht zur Ebene des Dreiecks die Temperaturachsen errichtet, so entsteht das Konzentrations-Temperatur-Diagramm des ternären Systems. Im folgenden soll vermittelst von Schnitten durch dieses Raumdiagramm seine Projektion auf die Ebene der Fig. 3 konstruiert werden.

Die Untersuchung der Schmelzen des

Schnittes I,

die sich aus den beiden Komponenten Doppelsalz Cd Br_2 . KBr und Natriumbromid zusammensetzen, ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Das danach konstruierte Konzentrations-



Fig. 3. Konzentrationsdreieck des ternären Systems Cadmiumbromid-Kaliumbromid-Natriumbromid.

Tabelle 3. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes I.

No.	Molekülprozente K Br Na Br		Cd Br ₃	ichtspro IB M	zente Na Br	Beginn der Kristalli- sation	Eutektische Kristalli- sation	I)auer der eutektischen Kristalli- sation	
8	50	50		69,58	30,42		354°		_
31	45	45	10	65,74	28,74	5,52	339	322°	90(sec)
32	40	40	20	61,49	26,89	11,62	325	321	230
33	35	35	30	56,78	24,82	18,40	371	321	180
34	30	30	40	51,51	22,52	25,97	443	321	160
35	25	25	50	45,60	19,93	34,47	$524 \cdot$	320	150
36	20	20	60	38,89	17,00	44,11	584	321	130
37	15	15	70	31,23	13,66	55,11	640	321	1 10
38	10	10	80	22,41	9,80	67,79	680	319	100
39	õ	5	90	12,13	5,31	82,56	714	315	80
30		-	100	_	_	100	746	-	
N	Tahrhuo	h f Mina	aralogia d	ate, 1913	Bd. I			2	

N. Jahrbuch f. Mineralogie etc. 1913. Bd. I.



Fig. 4. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Doppelsalz Cd Br₂. KBr und Natriumbromid. Schnitt I.

- a Existenzgebiet von homogenen flüssigen Mischungen.
- β Gleichgewichtsgebiet von Cd Br₂. K Br und Schmelzen α .
- $\dot{\gamma}$ Gleichgewichtsgebiet von Na Br und Schmelzen α .
- δ Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus Cd Br_2 . K Br und Na Br.

Temperatur-Diagramm Fig. 4 weist nur zwei Äste der Kristallisationskurve DsC auf, die sich im eutektischen Punktes treffen. Mischfähigkeit im festen Zustande ist nicht vorhanden, weil die eutektische Gerade OP sich bis an die Temperaturachsen DD' und CC' erstreckt. Für Fig. 3 ergibt sich aus Fig. 4 der Punkt s'.

In den Dünnschliffen dieser Schmelzen waren auch nur zwei Kristallarten zu beobachten. Die Schmelzen D' bis s' lassen das Doppelsalz D im Eutektikum erkennen, während reguläres Natriumbromid als erstes Ausscheidungsprodukt in den Schmelzen s' bis C' zu beobachten ist, umgeben vom gleichen Eutektikum.

Da der Schnitt I den einfachsten Fall eines binären Systems ergeben hat, so folgt daraus, daß er vom ternären System Cd Br₂—KBr—Na Br ein Teilsystem abtrennt, das sich aus den drei Komponenten Cd Br₂, Cd Br₂. K Br und Na Br zusammensetzt. Das noch übrig bleibende System Cd Br₂. K Br—Na Br—K Br enthält die inkongruent schmelzende Verbindung Cd Br₂. 4 K Br.

 Der

Schnitt II

wurde von dieser Verbindung aus zum Natriumbromid gelegt. Die aus den Abkühlungskurven der Schmelzen der Geraden II gewonnenen Temperaturen sind in Tabelle 4 zusammengestellt und daraus ist das Diagramm Fig. 5 gewonnen.

Tabelle 4. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes II.

No.	Molek <u>ni</u> Molek <u>ni</u> MaBr		l- te Gewichtsprozent ¹ BL ² Lg PO Va BL Va BL Va BL		zente Ja Br	Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Umsetzung zu Cd Br ₂ .4K Br	Dauer ler Umsetzung	lernäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ernären eutekt. Kristallisation	
_		×	4	0	R					-0	H	
16	20	80		36,38	63,62		605°	·	325°	120(sec)	÷	*
40	18	72	10	33,80	59,10	7,10	594	!	320	110	2880	100(sec)
41	16	64	20	31,04	54,29	14,67	574	356°	319	100	287	90
42	14	56	30	28,10	49,14	22,76	571	465	318	100	288	90
43	12	48	40	24,95	43,62	31,43	572	453	315	90	288	80
44	10	40	50	21,55	37,70	40,75	598	449	316	90	288	70
45	8	32	60	17,91	31,32	50,77	620	_	317	70	285	60
46	6	24	70	13,97	24,42	61.61	654		314	60 ·	284	30
47	4	16	80	9,70	16,96	73,34	680		298	60		
.48	2	. 8	90	5,06	8,85	86,09	712		293	50	«, `	<u></u>
,30			100		·	100	746				· ·	e [_]

Aus dem kontinuierlichen Verlauf der primären Kristallisationskurve B_1C folgt, daß das erste Ausscheidungsprodukt aus Mischkristallen besteht und daß die Mischfähigkeit von Kaliumbromid und Natriumbromid sich von der Seite BC aus noch über den Schnitt II hinaus in das Raumdiagramm des ternären Systems hinein erstreckt,



Fig. 5. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Doppelsalz Cd Br₂.4KBr und Natriumbromid.

Da in Fig. 5 eine Kurve der primären Kristallisation des Doppelsalzes $CdBr_2.4KBr$ nicht vorhanden ist, so ist zu schließen, daß für das Teilsystem $CdBr_2.KBr$ —NaBr— KBr der in meiner Dissertation unter B, 2¹ angeführte Fall

¹ H. BRAND, Diss. Berlin 1911. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXII. p. 653. In bezug auf Fall B, 1 (p. 644) macht H. E. BOEKE (Centralbl. f. Min. etc. 1911. p. 266) den Einwand, daß der Punkt M, von dem ab die Umsetzungslinie U M in die Grenzkurve M E₂ übergeht, willkürlich angenommen sei. M ist von mir (p. 646) durch den gegenseitigen Verlauf der Kristallisationsflächen von C und D im Raumdiagramm vollständig bestimmt, so daß eine Definition seiner Projektion M' in der Ebene nicht mehr notwendig war. Auch weist die Kurve U E₂ in M sowie ihre Projektion U' E₂' in M', wie die Fig. 5-7 zeigen, keinen Knick auf, und der Punkt M' liegt derart, daß er den Berührungspunkt der von D' an die Kurve U' E₂' gezogenen Tangente bildet.

20

eines ternären Systems mit inkongruent schmelzender binärer Verbindung vorliegt. Danach bleibt die Kristallisationsfläche der Verbindung F auf das Teildiagramm DFC beschränkt, in dem dann außer dem ternären eutektischen Punkte E_2 auch der Schnittpunkt der Kristallisationsflächen des Systems FCB liegt.

In Fig. 5 wird die gleichzeitige Bildung zweier Mischkristallarten durch die Kurve $v_1 w_1 w_2$ angedeutet, die aus den Abkühlungskurven nur bis zur Schmelze 44 bestimmt werden konnte. Ihren höchsten Punkt erreicht sie bei der Schmelze 42, die der Grenzkurve w'v' (vergl. Fig. 3) am nächsten liegt. Die Temperaturen, bei denen die Umsetzung von Kaliumbromid zu Doppelsalz Cd Br₂. 4 K Br stattfindet, bestimmen die Kurve Fu₁, die von v₁ bis u₁ horizontal verläuft, da die Kristallisationsbahnen der Schmelzen v₁' bis u₁' immer den Punkt v' (Fig. 3) der Umsetzungslinie u'v' treffen.

Durch die bis zur Schmelze 46 beobachtete eutektische Kristallisation kommt auch hier zum Ausdruck, daß sich bei der Umsetzung das Gleichgewicht nicht vollständig herstellt. So konnte im Dünnschliff der Schmelze 43 das Eutektikum an seiner hohen Doppelbrechung erkannt werden. Das Doppelsalz Cd Br₂. 4 K Br bildet die Ränder von einfachbrechenden Komplexen, die als Mischkristalle angesehen werden müssen, aus denen das Kaliumbromid zum Teil herausgelöst ist.

Um für das Teilsystem $\operatorname{Cd}\operatorname{Br}_2$ --Cd Br₂. K Br---Na Br die Lage des ternären eutektischen Punktes E₁ zu bestimmen, wurden die Kristallisationsvorgänge im

Schnitt III

untersucht und das Ergebnis in Tabelle 5 und Fig. 6 vereinigt..

Es treten zwei Kurven A_1r_1 und C_1r_1 der primären Kristallisation auf, so daß vom Schnitt III eine Grenzkurve getroffen ist. Längs A_1r_1 bildet sich Cadmiumbromid und längs C_1r_1 Natriumbromid. Die Kristallisation je zweier Stoffe findet auf den Kurven p_1e_1 , $e_1r_1e_2$ und s_1e_2 statt, und zwar auf p_1e_1 Cadmiumbromid und Doppelsalz CdBr₂. KBr, auf $e_1r_1e_2$ Cadmiumbromid und Natriumbromid, auf s_1e_2 Natriumbromid und Doppelsalz CdBr₂. KBr. Die ternäre eutektische Kristallisation erfolgt bei 300°.

No.	Cd Br ₂ biosente Na Br Na Br		Gewi Cd Br ₂	Gewichtsprozente K Br Na Br		Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Ternäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ternären eutekt. Kristallisation	
4	75	25		87,28	12,72		488°	345°	_	
49	65	25	10	81,56	13,71	4,73	453	320	300°	180(sec)
50	55	25	20	74,84	14.87	10,29	387	316	300	200
5 1	45	25	30	66,89	16,25	16,86	344	320	300	180
52	35	25	40	57,33	17,90	24,77	. 447	312	302	150
35	25	25	50	45,60	19,93	34,47	524	320	-	

Tabelle 5. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes III.



Fig. 6. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes III.

Für Fig. 3 liefert das Diagramm des Schnittes III den Punkt r₁', durch den die Grenzkurve r'E₁' geht. Die Punkte e₁' und e₂' geben, in Fig. 3 eingetragen und durch Gerade mit den entsprechenden Ecken verbunden, die Lage des ternären eutektischen Punktes bei 46 Mol.-% Cd Br₂ + 22 Mol.-% K Br + 32 Mol.-% Na Br an. Seine Temperatur liegt bei 300°. Der

Schnitt IV,

der parallel der Seite AB durch das Raumdiagramm geht

(Tab. 6, Fig. 7), gehört bis zur Schmelze 31 dem Teilsystem $Cd Br_2 - Cd Br_2 \cdot KBr$ -NaBr an. Durch den Schnittpunkt p_2 der primären Kristallisationskurven $A_2 p_2$ und $D_1 p_2$, längs denen Cadmiumbromid bezw. Doppelsalz $Cd Br_2 \cdot KBr$ zur Ausscheidung kommt, ist für Fig. 3 der Punkt p_2' der Grenzkurve $p'E_1'$ gegeben. Die gleichzeitige Bildung von Cadmiumbromid und Natriumbromid findet bei Temperaturen der Kurve $p_3 e_3$ statt. Längs $e_3 p_2 e_4$ kristallisieren Cadmiumbromid und Doppelsalz D und längs $s_2 e_4$ Doppelsalz D und

No.	Od Br ₂ Jd M	olek oze	ül- nte Na Br	Cd Br ₂ Cd Br	chtspro II M	zente Na Br	Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Fernäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ternären eutekt. Kristallisation	Umsetzung zu CdBr2.4KBr	Dauer der Umsetzung
21	90		10	95.97		4.03	5430	367°				landaria
53	80	10	10	90.75	4.96	4.29	532	322	2990	80(sec)		
54	70	20	10	84,82	10,60	4,58	481	314	301	150		
49	65	25	10	81,56	13,71	4,73	453	320	300	180		
õõ	60	30	10	78,03	17,05	4,92	411	323	302	110		
56	50	40	10	70,16	24,54	5,30	330	314	299	70		
31	45	45	10	65,74	28,74	5,52	339	322				_
57	40	50	10	60,94	33,30	5,76	314	296	288	100	_	
ð8	30	60	10	49,99	43,71	6,30	330	-	287	2 40	3180	90(sec)
59	20	70	10	36,78	56,27	6,95	538		288	180	319	100
40	18	72	10	33,80	59,10	7,10	594	-	288	100	320	110
60	10	80	10	20,51	71,73	7,76	656	446	289	90	318	80
61	-	90	10	-	91,23	8,77	708			<u> </u>		

Tabelle 6. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes IV.



Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes IV.

Natriumbromid. Die Schnittpunkte e_3 und e_4 dieser drei Kurven bestimmen in Fig. 3 den ternären eutektischen Punkt E_1' bei derselben Konzentration, wie sie schon Schnitt III ergeben hat.

Der Teil der Fig. 7 zwischen den Vertikalen $D_1 D_1'$ und $B_2 B_2'$ durchschneidet das Raum diagramm des Systems Cd Br₂. K Br—Na Br—K Br.

Getroffen wird in D₁q₁ die Kristallisationsfläche des Doppelsalzes D, in u₂ q₁ die des Doppelsalzes F und in B₂ u₂ die Fläche, welche die Kristallisation von Kaliumbromid- oder von Grenzmischkristallen angibt, die sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig vom reinen Kaliumbromid unterscheiden. Die Bildung von Doppelsalz D und Natriumbromid findet längs der Kurve s₂ e₅ statt, während längs e₅ q₁ q₂ die Doppelsalze D und F gleichzeitig kristallisieren. Bei Temperaturen, die auf u, u, liegen, setzt sich Kaliumbromid zu Doppelsalz F um. Die Abkühlungskurve der Schmelze 60 ließ vor der Umsetzung eine gleichzeitige Kristallisation zweier Stoffe bei 446° erkennen. Diese Temperatur bestimmt in Fig. 7 die Kurve v. w., längs der sich zwei Arten von Grenzmischkristallen ausscheiden. Sie kann nicht bis an die Seite B, B,' heranreichen, weil im binären Systeme Kaliumbromid-Natriumbromid eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen dieser beiden Stoffe auftritt. die sich im ternären System bis zu einer bestimmten Grenze fortsetzen wird.

Eutektische Kristallisation zeigt sich außer in den Schmelzen 57—59 auch noch in den Schmelzen 40 und 60, die dem System FCB angehören. Hieraus ist wieder zu entnehmen, daß bei der Umsetzung das Gleichgewicht zwischen Kaliumbromid und flüssiger Schmelze sich nicht vollständig herstellt.

Die Schnittpunkte q_1 und u_2 der primären Kristallisationskurven geben in Fig. 3 auf der Geraden IV die Punkte q_1 ' und u_2 ', durch welche die von q' und u' in das ternäre System verlaufenden Kurven q' E_2 ' und u' v' gehen. Der Punkt e_5 liefert, auf die Gerade IV der Fig. 3 übertragen und mit D' geradlinig verbunden, einen geometrischen Ort für E_2 '. Ebenso ist durch den Punkt v_2 ' ein Ort für v' gegeben, wenn er durch eine Gerade mit B' verbunden wird.

Zur näheren Bestimmung von E2', v' und w' wurde der

No.	Cd Br ₂ d W	K Br	nte Na Br	Gewi	chtspro IA M	zente .Ig RI	Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Ternäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ternären eutekt. Kristallisation	Umsetzung zu Cd Br ₂ .4KBr	Dauer der Umsetzung
23	35	35	30	56 78	91 89	18.40	3710	3210				
62	30	40	30	50,99	29.73	19.28	434	298	2890	120(sec)		
63	25	45	30	44 63	35 12	20.25	480	370	289	110	3190	80(sec)
64	20	50	30	37.59	41.09	21.32	522	454	290	100	319	110
42	14	56	30	28.10	49.14	22.76	571	465	288	90	318	100
65	10	60	30	21.02	55.14	23.84	607	_	_	_	319	60
66	5	65	30	11,17	63, 49	25,34	629				314	50
67		70	30		72,96	27,04	647					_
		1										

Tabelle 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes V.

Schnitt V

parallel zum Schnitt IV in der Entfernung 30 Mol.-% Na Br durch das Raumdiagramm gelegt (Tab. 7, Fig. 8).

Die Kurve B₃C₂ gibt das Gleichgewicht zwischen einer Kristallart und der flüssigen Schmelze an. Diese besteht von B₃ bis zur Schmelze 42 aus Mischkristallen. Von Schmelze 42 ab entstehen Grenzmischkristalle, die sich in ihrer Zusammensetzung dem reinen Natriumbromid nähern, je mehr die Konzentration der Schmelze an Cadmiumbromid zunimmt. Neben diesen Grenzmischkristallen scheiden sich gleichzeitig kaliumbromidreiche längs der Kurve v3w4 aus. Längs v3 e6 kristallisieren Natriumbromid und Doppelsalz F und längs s3 e6 Natriumbromid





und Doppelsalz D. Die Umsetzung von Kaliumbromid zu Doppelsalz F erfolgt "bei Temperaturen der Geraden v₃ v₄.

Ternäre eutektische Kristallisation wurde bis zur Schmelze 42 beobachtet, während in den Schmelzen 65 und 66 des Systems FCB der Kristallisationsvorgang mit der Umsetzung beendet ist.

Aus Fig. 8 lassen sich für das Konzentrationsdreieck Fig. 3 die nach Fig. 7 noch nicht genügend bestimmten Punkte E_2' und v' festlegen unter der Voraussetzung, daß bis zur Schmelze 63 die Kristallisationsbahnen geradlinig von C' ausstrahlen.

Es wurde der Punkt E_2' gefunden bei der Konzentration 34 Mol.-% Cd Br₂ + 43 Mol.-% KBr + 23 Mol.-% Na Br. Die Temperatur der ternären eutektischen Kristallisation in E_2 liegt bei 288°.

Die Projektion v' des Schnittpunktes v der Kristallisationsflächen des Systems FCB ergab sich bei der Konzentration 29 Mol.-% Cd $Br_2 + 47$ Mol.-% KBr + 24 Mol.-% Na'Br, und die Temperatur von v bei 319°.

Der Ursprung w der Grenzkurve wv kann, wie aus den Schnitten II und V zu entnehmen ist, nicht weit entfernt von der Schmelze 42 liegen. Er wurde bei der Konzentration 61 Mol.-% Cd Br₂ + 55 Mol.-% K Br + 29 Mol.-% Na Br und der Temperatur 466° festgelegt.

Verbindet man in Fig. 3 den Punkt w' durch eine Kurve mit B' und C', so wird ein Gebiet B' w' C' B' abgegrenzt, das die Konzentration von Schmelzen angibt, aus denen primär Mischkristalle in allen Mischungsverhältnissen sich bilden können.

Auf einen Zerfall der Mischkristalle, der von N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZNYJ (vergl. p. 9) im binären System Kaliumbromid—Natriumbromid nicht beobachtet wurde, konnte auch aus den Abkühlungskurven in den ternären Schmelzen nicht geschlossen werden. Schon bei den Chloriden¹ war es schwierig, die Entmischung aus den Abkühlungskurven zu bestimmen, weil sie bei einer gewissen Temperatur einsetzt, dann langsam fortschreitet und bei Zimmertemperatur noch nicht vollendet ist. Die Stabilität der Mischkristalle der Bromide ist indessen noch größer.

¹ H. BRAND, Diss. a. a. O. p. 687.

So waren im Dünnschliff der binären Schmelze 67 Entmischungserscheinungen nicht wahrzunehmen, da alles isotrop einheitlich ist. In den Schmelzen 65 und 66 kann ein Zerfall nur so weit angenommen werden, als bei der Reaktion mit der flüssigen Schmelze das Kaliumbromid sich aus dem Mischkristall herauslöst und zur Bildung von Doppelsalz Cd $Br_2.4$ K Br verbraucht wird. Die Dünnschliffe zeigen isotrope Kristalle und dazwischen eingeklemmt das Doppelsalz.

Die beiden ternären Systeme Cadmiumchlorid-Kaliumchlorid-Natriumchlorid und Cadmiumbromid — Kaliumbromid — Natriumbromid unterscheiden sich im wesentlichen nur dadurch voneinander, daß im ersteren System neben den analogen Cadmium-Kalium-Doppelsalzen noch das Doppelsalz Cd Cl2. 2 Na Cl auftritt, das ein Teilsystem mehr bedingt. Sonst ist durchweg ein ähnliches Verhalten der Chloride und Bromide zu beobachten. Der Schnitt I ergibt ein binäres Diagramm der Komponenten Natrium bromid und Doppelsalz Cd Br₂. K Br mit zwei Kristallisationskurven, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Im Diagramm des Systems aus den Komponenten Natriumbromid und Doppelsalz Cd Br. 4KBr (Schnitt II) zeigt sich eine Kristallisationskurve des Doppelsalzes nicht; infolgedessen reicht seine Kristallisationsfläche im ternären Diagramm nicht über den Schnitt II in das Diagramm des Systems FCB hinein. Die vollständige Mischbarkeit von Kaliumbromid und Natriumbromid wurde bis zu einer bestimmten Grenze auch im ternären System beobachtet.

Berliu, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität, Juni 1912.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: <u>Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und</u> <u>Paläontologie</u>

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: 1913

Autor(en)/Author(s): Brand H.

Artikel/Article: Der Kristallisationsverlauf im ternären System Cadmiumbromid—Kaliumbromid—Natriumbromid. 9-27