

# 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 Chloriden<sup>1</sup> 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 abgeschlossen.

Von den binären Systemen ist das der beiden Salze Kaliumbromid—Natriumbromid bereits von N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZYJ<sup>2</sup> 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 wässrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur Kaliumbromid vollständig rein ohne Beimengung von Natriumsalz sich ausscheidet.

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

<sup>2</sup> N. S. KURNAKOW und S. F. ZEMCZUZYJ, 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.

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

No.	Gehalt an K Br		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutekt. Kristallisation	Umsetzung zu $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{KBr}$	Dauer der Umsetzung
	Molekülprocente	Gewichtsprocente					
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	—	—	—	—

Das Existenzgebiet der homogenen flüssigen Phasen wird durch die Kristallisationskurve  $\text{ApDqB}$  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. Merkwürdige Mischfähigkeit im festen Zustande zeigt sich nicht.

Als erste neue Kristallart bildet sich das

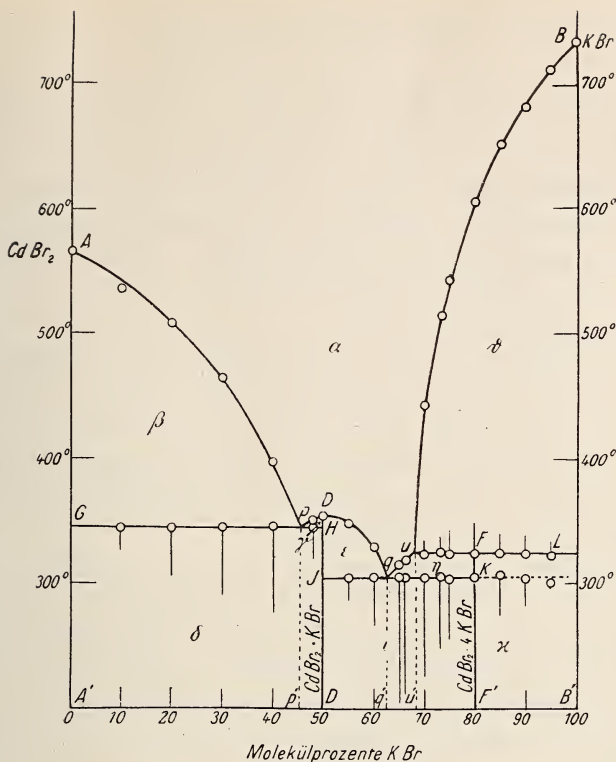


Fig. 1. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumbromid und Kaliumbromid.

- $\alpha$  Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- $\beta$  Gleichgewichtsgebiet von Cd Br<sub>2</sub> und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\gamma, \epsilon$  Gleichgewichtsgebiet von Cd Br<sub>2</sub> · K Br und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\delta$  Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus Cd Br<sub>2</sub> und Cd Br<sub>2</sub> · K Br.
- $\eta$  Gleichgewichtsgebiet von Cd Br<sub>2</sub> · 4 K Br und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\vartheta$  Gleichgewichtsgebiet von K Br und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\iota$  Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus Cd Br<sub>2</sub> · K Br und Cd Br<sub>2</sub> · 4 K Br.
- $\varkappa$  Existenzgebiet von Gemengen aus Cd Br<sub>2</sub> · 4 K Br und K Br.

### Doppelsalz Cd Br<sub>2</sub> · K Br,

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.-%  $\text{CdBr}_2$  + 45 Mol.-%  $\text{KBr}$  und der Temperatur  $345^\circ$  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 uq des zweiten auftretenden Doppelsalzes F wird von Dq in q bei der Konzentration 37 Mol.-%  $\text{CdBr}_2$  + 63 Mol.-%  $\text{KBr}$  und der Temperatur  $305^\circ$  getroffen.

Aus dem Schmelzfluß<sup>1</sup> bildet sich das Doppelsalz  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  in feinen Nadeln, die gerade auslöschten. In Dünnschliffen zeigt es ein zweiachsiges Interferenzbild mit negativem Charakter der Doppelbrechung. Es besitzt danach ebenso wie das entsprechende Doppelchlorid  $\text{CdCl}_2 \cdot \text{KCl}$  rhombische Kristallform.

Als erstes Ausscheidungsprodukt ist das Doppelsalz  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  in Dünnschliffen zu beobachten, die von den Schmelzen p' bis q' hergestellt wurden. Im Dünnschliff der Schmelze 7 (52 Mol.-%  $\text{CdBr}_2$  + 48 Mol.-%  $\text{KBr}$ ) lagert sich um die Doppelsalzkristalle eine eutektische Grundmasse, die sich aus Cadmiumbromid und  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  zusammensetzt. In dem Dünnschliff der Schmelze 10 (40 Mol.-%  $\text{CdBr}_2$  + 60 Mol.-%  $\text{KBr}$ ) hebt sich die Verbindung D durch ihre ausgeprägte Kristallform vom Eutektikum ab, das aus  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  und  $\text{CdBr}_2 \cdot 4 \text{KBr}$  besteht. In der Schmelze 6 (60 Mol.-%  $\text{CdBr}_2$  + 40 Mol.-%  $\text{KBr}$ ) 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

<sup>1</sup> Aus wässriger Lösung scheidet sich das Hydrat  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr} \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus, das von E. RIMBACH (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 38. (2.) 1553. 1905) dargestellt ist und nach Messungen von Fock rhombisch kristallisiert.



**Doppelsalz  $\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{K Br}$** 

bilden. Denn die Punkte der Geraden uL deuten an, daß sich das längs der Kurve Bu primär kristallisierte Kaliumbromid bei der Temperatur  $324^\circ$  mit der flüssigen Schmelze u unter Bildung einer neuen Kristallart umsetzt. Die Dauer der Umsetzung ist am größten für die Schmelze F' (20 Mol.-%  $\text{Cd Br}_2$  + 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 wässriger Lösung ist es nicht zu erhalten, worauf schon E. RIMBACH<sup>1</sup> hinweist.

Im Dünnschliff der Schmelze 11 (35 Mol.-%  $\text{Cd Br}_2$  + 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  $\text{Cd Cl}_2 \cdot 4 \text{K Cl}$ , 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.-%  $\text{Cd Br}_2$  + 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.

<sup>1</sup> E. RIMBACH, a. a. O.

Das Schlibbild 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  $CdJ_2 \cdot 2KJ$  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  $\alpha$  dargestellt.

Tabelle 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumbromid und Natriumbromid.

No.	Gehalt an NaBr		Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	Molekülprocente	Gewichtsprocente			
1	0	0	567°	—	—
21	10	4,03	543	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	430
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	—	—

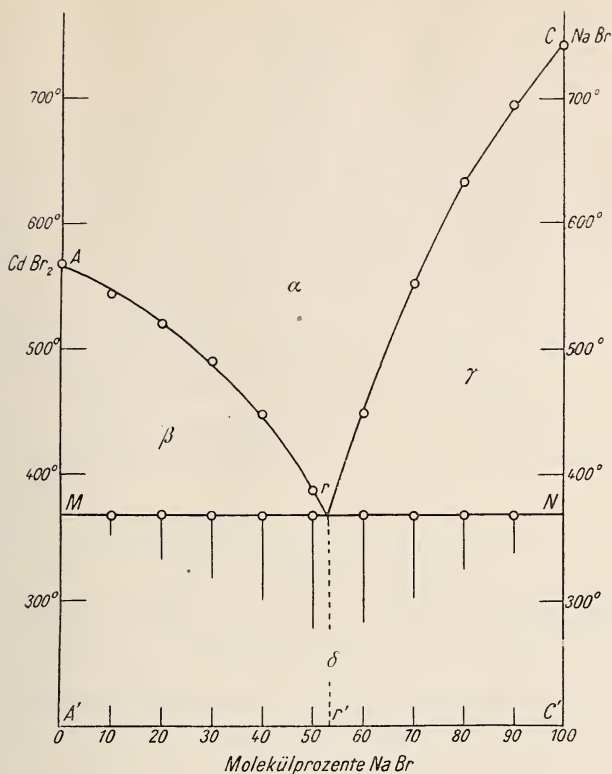


Fig. 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Cadmiumbromid und Natriumbromid.

- $\alpha$  Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.
- $\beta$  Gleichgewichtsgebiet von  $\text{Cd Br}_2$  und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\gamma$  Gleichgewichtsgebiet von  $\text{Na Br}$  und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\delta$  Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus  $\text{Cd Br}_2$  und  $\text{Na Br}$ .

Die Kristallisationskurve  $\text{ArC}$  besteht nur aus den beiden Ästen  $\text{Ar}$  und  $\text{Cr}$ , die sich im eutektischen Punkte  $r$  bei der Konzentration 47 Mol.-%  $\text{Cd Br}_2$  + 53 Mol.-%  $\text{Na Br}$  und der Temperatur  $368^\circ$  schneiden. Als kristallisierte Phasen treten demnach nur die beiden Komponenten auf. Mischfähigkeit im festen Zustande zeigt sich nicht, da die eutektische Gerade  $\text{MN}$  bis an die Temperaturachsen  $\text{AA}'$  und  $\text{CC}'$  heranreicht.

Mit diesem Ergebnis stimmt die mikroskopische Untersuchung von Dünnschliffen überein. In den Schmelzen von  $\text{A}'$  bis  $\text{r}'$

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  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$  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 vermittelt 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  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  und Natriumbromid zusammensetzen, ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Daß danach konstruierte Konzentrations-



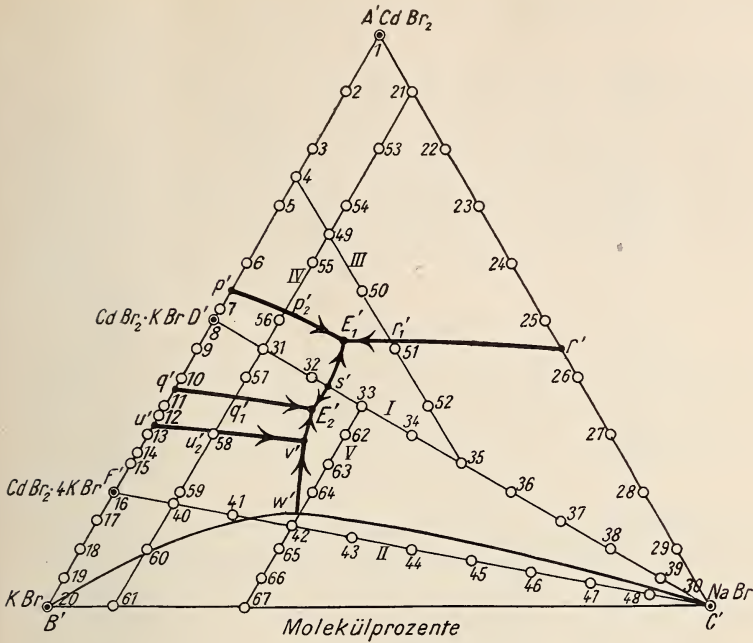


Fig. 3. Konzentrationsdreieck des ternären Systems Cadmiumbromid—Kaliumbromid—Natriumbromid.

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

No.	Molekülprocente			Gewichtsprocente			Beginn der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	Dauer der eutektischen Kristallisation
	Cd Br <sub>2</sub>	K Br	Na Br	Cd Br <sub>2</sub>	K Br	Na Br			
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	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	110
38	10	10	80	22,41	9,80	67,79	680	319	100
39	5	5	90	12,13	5,31	82,56	714	315	80
30	—	—	100	—	—	100	746	—	—

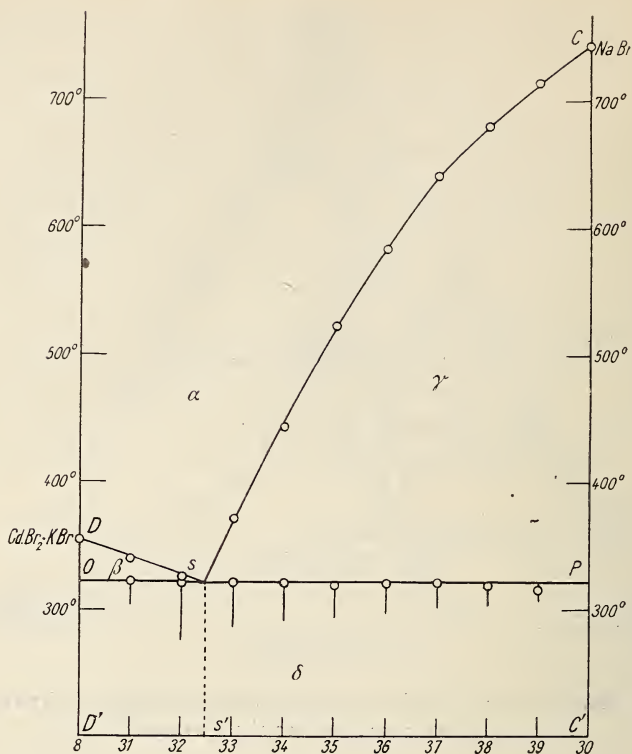


Fig. 4. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Doppelsalz  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  und Natriumbromid. Schnitt I.

- $\alpha$  Existenzgebiet von homogenen flüssigen Mischungen.
- $\beta$  Gleichgewichtsgebiet von  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\gamma$  Gleichgewichtsgebiet von  $\text{NaBr}$  und Schmelzen  $\alpha$ .
- $\delta$  Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr}$  und  $\text{NaBr}$ .

Temperatur-Diagramm Fig. 4 weist nur zwei Äste der Kristallisationskurve  $DsC$  auf, die sich im eutektischen Punkte  $s$  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 Ausscheidungs-

produkt 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  $\text{Cd Br}_2$ — $\text{K Br}$ — $\text{Na Br}$  ein Teilsystem abtrennt, das sich aus den drei Komponenten  $\text{Cd Br}_2$ ,  $\text{Cd Br}_2 \cdot \text{K Br}$  und  $\text{Na Br}$  zusammensetzt. Das noch übrig bleibende System  $\text{Cd Br}_2 \cdot \text{K Br}$ — $\text{Na Br}$ — $\text{K Br}$  enthält die inkongruent schmelzende Verbindung  $\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{K Br}$ .

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.	Molekülprozent			Gewichtsprozent			Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Umsetzung zu $\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{K Br}$	Dauer der Umsetzung	Ternäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ternären eutekt. Kristallisation
	$\text{Cd Br}_2$	$\text{K Br}$	$\text{Na Br}$	$\text{Cd Br}_2$	$\text{K Br}$	$\text{Na Br}$						
16	20	80	—	36,38	63,62	—	605°	—	325°	120 (sec)	—	—
40	18	72	10	33,80	59,10	7,10	594	—	320	110	288°	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	—	—
30	—	—	100	—	—	100	746	—	—	—	—	—

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.

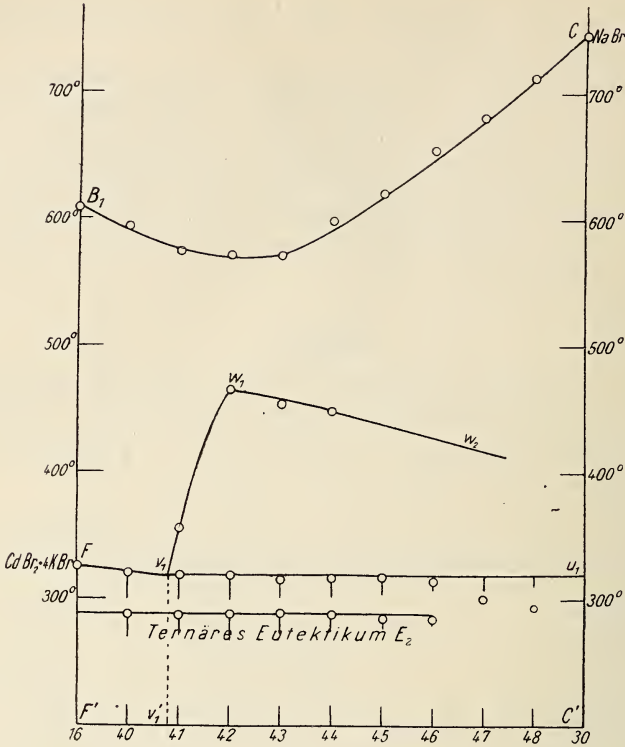


Fig. 5. Konzentrations-Temperatur-Diagramm der Mischungen aus Doppelsalz  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{KBr}$  und Natriumbromid.

Da in Fig. 5 eine Kurve der primären Kristallisation des Doppelsalzes  $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{KBr}$  nicht vorhanden ist, so ist zu schließen, daß für das Teilsystem  $\text{CdBr}_2 \cdot \text{KBr} - \text{NaBr} - \text{KBr}$  der in meiner Dissertation unter B, 2<sup>1</sup> angeführte Fall

<sup>1</sup> 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 Umsetzungsline U M in die Grenzkurve M E<sub>2</sub> 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 E<sub>2</sub> in M sowie ihre Projektion U' E<sub>2</sub>' 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' E<sub>2</sub>' gezogenen Tangente bildet.

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  $Cd Br_2 \cdot 4K Br$  stattfindet, bestimmen die Kurve  $Fu_1$ , die von  $v_1$  bis  $u_1$  horizontal verläuft, da die Kristallisationsbahnen der Schmelzen  $v_1'$  bis  $u_1'$  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  $Cd Br_2 \cdot 4K Br$  bildet die Ränder von einfachbrechenden Komplexen, die als Mischkristalle angesehen werden müssen, aus denen das Kaliumbromid zum Teil herausgelöst ist.

Um für das Teilsystem  $Cd Br_2 - Cd Br_2 \cdot K Br - Na Br$  die Lage des ternären eutektischen Punktes  $E_1$  zu bestimmen, wurden die Kristallisationsvorgänge im

### Schnitt III

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

Es treten zwei Kurven  $A_1 r_1$  und  $C_1 r_1$  der primären Kristallisation auf, so daß vom Schnitt III eine Grenzkurve getroffen ist. Längs  $A_1 r_1$  bildet sich Cadmiumbromid und längs  $C_1 r_1$  Natriumbromid. Die Kristallisation je zweier Stoffe findet auf den Kurven  $p_1 e_1$ ,  $e_1 r_1 e_2$  und  $s_1 e_2$  statt, und zwar auf  $p_1 e_1$  Cadmiumbromid und Doppelsalz  $Cd Br_2 \cdot K Br$ , auf  $e_1 r_1 e_2$  Cadmiumbromid und Natriumbromid, auf  $s_1 e_2$  Natriumbromid und Doppelsalz  $Cd Br_2 \cdot K Br$ . Die ternäre eutektische Kristallisation erfolgt bei  $300^\circ$ .



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

No.	Molekülprozent			Gewichtsprozent			Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Ternäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ternären eutekt. Kristallisation
	Cd Br <sub>2</sub>	K Br	Na Br	Cd Br <sub>2</sub>	K Br	Na Br				
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
51	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	—	—

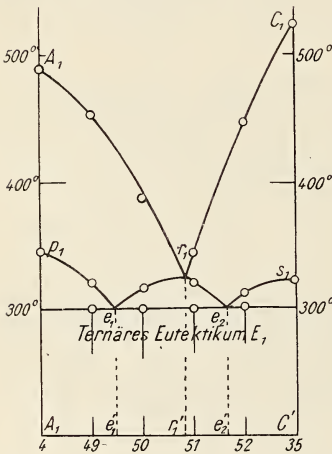


Fig. 6. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes III.

(Tab. 6, Fig. 7), gehört bis zur Schmelze 31 dem Teilsystem Cd Br<sub>2</sub>—Cd Br<sub>2</sub> · K Br—Na Br an. Durch den Schnittpunkt p<sub>2</sub> der primären Kristallisationskurven A<sub>2</sub>p<sub>2</sub> und D<sub>1</sub>p<sub>2</sub>, längs denen Cadmiumbromid bzw. Doppelsalz Cd Br<sub>2</sub> · K Br zur Ausscheidung kommt, ist für Fig. 3 der Punkt p<sub>2</sub>' der Grenzkurve p'E<sub>1</sub>' gegeben. Die gleichzeitige Bildung von Cadmiumbromid und Natriumbromid findet bei Temperaturen der Kurve p<sub>3</sub>e<sub>3</sub> statt. Längs e<sub>3</sub>p<sub>2</sub>e<sub>4</sub> kristallisieren Cadmiumbromid und Doppelsalz D und längs s<sub>2</sub>e<sub>4</sub> Doppelsalz D und

Für Fig. 3 liefert das Diagramm des Schnittes III den Punkt r<sub>1</sub>', durch den die Grenzkurve r'E<sub>1</sub>' geht. Die Punkte e<sub>1</sub>' und e<sub>2</sub>' geben, in Fig. 3 eingetragen und durch Gerade mit den entsprechenden Ecken verbunden, die Lage des ternären eutektischen Punktes bei 46 Mol.-% Cd Br<sub>2</sub> + 22 Mol.-% K Br + 32 Mol.-% Na Br an. Seine Temperatur liegt bei 300°.

Der

**Schnitt IV,**

der parallel der Seite A B durch das Raumdigramm geht

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

No.	Molekülprozent			Gewichtsprozent			Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Ternäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ternären eutekt. Kristallisation	Umsetzung zu CdBr <sub>2</sub> · 4 K Br	Dauer der Umsetzung
	Cd Br <sub>2</sub>	K Br	Na Br	Cd Br <sub>2</sub>	K Br	Na Br						
21	90	—	10	95,97	—	4,03	543°	367°	—	—	—	—
53	80	10	10	90,75	4,96	4,29	532	322	299°	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	—	—
55	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	—	—
58	30	60	10	49,99	43,71	6,30	330	—	287	240	318 <sup>b</sup>	90(sec)
59	20	70	10	36,78	56,27	6,95	538	—	288	130	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	—	—	—	—	—

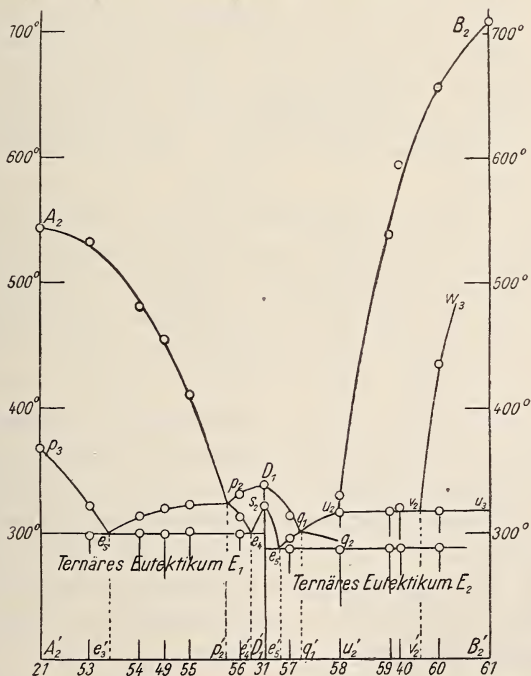


Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes IV.

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 Raumdiagramm des Systems  $Cd Br_2 \cdot K Br - Na Br - K Br$ .

Getroffen wird in  $D_1 q_1$  die Kristallisationsfläche des Doppelsalzes D, in  $u_2 q_1$  die des Doppelsalzes F und in  $B_2 u_2$  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  $s_2 e_5$  statt, während längs  $e_5 q_1 q_2$  die Doppelsalze D und F gleichzeitig kristallisieren. Bei Temperaturen, die auf  $u_2 u_3$  liegen, setzt sich Kaliumbromid zu Doppelsalz F um. Die Abkühlungskurve der Schmelze 60 ließ vor der Umsetzung eine gleichzeitige Kristallisation zweier Stoffe bei  $446^\circ$  erkennen. Diese Temperatur bestimmt in Fig. 7 die Kurve  $v_2 w_3$ , längs der sich zwei Arten von Grenzmischkristallen ausscheiden. Sie kann nicht bis an die Seite  $B_2 B_2'$  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 F C B 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  $E_2'$ ,  $v'$  und  $w'$  wurde der

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

No.	Molekülprozent			Gewichtsprozent			Erste Kristallisation	Zweite Kristallisation	Ternäre eutekt. Kristallisation	Dauer der ternären eutekt. Kristallisation	Umsetzung zu CdBr <sub>2</sub> · 4 KBr	Dauer der Umsetzung
	CdBr <sub>2</sub>	KBr	NaBr	CdBr <sub>2</sub>	KBr	NaBr						
33	35	35	30	56,78	24,82	18,40	371°	321°	—	—	—	—
62	30	40	30	50,99	29,73	19,28	434	298	289°	120(sec)	—	—
63	25	45	30	44,63	35,12	20,25	480	370	289	110	319°	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	—	—	—	—	—

## Schnitt V

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

Die Kurve  $B_3C_2$  gibt das Gleichgewicht zwischen einer Kristallart und der flüssigen Schmelze an. Diese besteht von  $B_3$  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  $v_3w_4$  aus. Längs  $v_3e_6$  kristallisieren Natriumbromid und Doppelsalz F und längs  $s_3e_6$  Natriumbromid

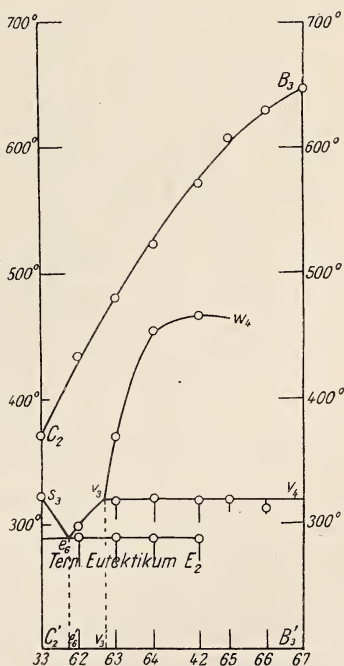


Fig. 8. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Schnittes V.



und Doppelsalz D. Die Umsetzung von Kaliumbromid zu Doppelsalz F erfolgt bei Temperaturen der Geraden  $v_3 v_4$ .

Ternäre eutektische Kristallisation wurde bis zur Schmelze 42 beobachtet, während in den Schmelzen 65 und 66 des Systems F C B 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 Br<sub>2</sub> + 43 Mol.-% K Br + 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 F C B ergab sich bei der Konzentration 29 Mol.-% Cd Br<sub>2</sub> + 47 Mol.-% K Br + 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 Br<sub>2</sub> + 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. ZEMCZUZYNYJ (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 Chloriden<sup>1</sup> war es schwierig, die Entmischung aus den Abkühlungskurven zu bestimmen, weil sie bei einer gewissen Temperatur einsetzt, dann langsam fortschreitet und bei Zimmer-temperatur noch nicht vollendet ist. Die Stabilität der Mischkristalle der Bromide ist indessen noch größer.

<sup>1</sup> H. BRAND, Diss. a. a. O. p. 687.



So waren im Dünnschliff der binären Schmelze 67 Entmischungerscheinungen 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  $\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{K Br}$  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  $\text{Cd Cl}_2 \cdot 2 \text{Na Cl}$  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 Natriumbromid und Doppelsalz  $\text{Cd Br}_2 \cdot \text{K Br}$  mit zwei Kristallisationskurven, die sich im eutektischen Punkte schneiden. Im Diagramm des Systems aus den Komponenten Natriumbromid und Doppelsalz  $\text{Cd Br}_2 \cdot 4 \text{K Br}$  (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 F C B hinein. Die vollständige Mischbarkeit von Kaliumbromid und Natriumbromid wurde bis zu einer bestimmten Grenze auch im ternären System beobachtet.

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

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1913

Band/Volume: [1913](#)

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

Artikel/Article: [Der Kristallisationsverlauf im ternären System Cadmiumbromid—Kaliumbromid—Natriumbromid. 9-27](#)