

Die binären Systeme aus Calciumchlorid mit Barium- und Strontiumchlorid.

Von

Walter Schaefer in Berlin.

Mit Taf. II und 2 Textfiguren.

Bei der thermischen Untersuchung der Kristallisationsvorgänge in Dreistoffsystemen aus Chloriden zweiwertiger Metalle mußte ich die kürzlich von C. SANDONNINI¹ bearbeiteten binären Systeme Calciumchlorid—Bariumchlorid und Calciumchlorid—Strontiumchlorid nachprüfen. Während die Angaben über das zweite System im allgemeinen bestätigt und in einigen Punkten erweitert werden konnten, ermittelte ich für das erste einen anderen Kristallisationsverlauf. Die Abweichung wird hervorgebracht durch das Auftreten eines Doppelsalzes mit inkongruentem Schmelzpunkt. Dabei sei bemerkt, daß ich meine Versuche mit Substanzen derselben Herkunft (C. A. F. KAHLBAUM) ausführte.

Zur Prüfung der Ergebnisse der thermischen Analyse wurden aus sämtlichen Kristallisationsprodukten nach dem von E. KORRENG² angegebenen Verfahren Dünnschliffe angefertigt und mikroskopisch untersucht. Auf diese Weise konnte die von SANDONNINI übersehene kristallisierte Phase auch durch optische Kennzeichen nachgewiesen werden (Taf. II, Fig. 3).

Das System CaCl_2 — BaCl_2 ist von W. PLATO³ schon 1903 in Angriff genommen worden mit dem Ziel der Ermittlung

¹ C. SANDONNINI, Rend. Acc. Linc. [5]. 20, 1. 496. 1911.

² E. KORRENG, Centralbl. f. Min. etc. 1913. p. 408.

³ W. PLATO, Diss. Berlin 1903. p. 38.

eutektischer Konzentrationen. Auch in dieser Untersuchung ist die Existenz eines Doppelsalzes nicht erkannt worden.

W. PLATO¹ und C. SANDONNINI² haben auch das System Strontiumchlorid—Bariumchlorid untersucht. Letzterer stellte fest, daß sich die beiden reinen Stoffe zu einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen mit einem Temperaturminimum vereinigen (Erstarrungstypus III nach H. W. B. ROOZEBOOM). Er verfolgte auch den Verlauf der Umwandlung der Mischkristalle infolge der Dimorphie des Bariumchlorids im Konzentrationsintervall von 100 bis 60 Mol.-% BaCl₂. Die Nachprüfung dieser thermischen Befunde und die Anwendung mikroskopischer Untersuchungsmethoden hat vor kurzem E. VORTISCH³ ausgeführt mit dem Ergebnis, daß selbst bei einer Konzentration mit 10 Mol.-% BaCl₂ die Umwandlung noch beobachtet werden konnte und daß die Komponenten des Systems auch nach der Umwandlung noch eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden.

I. Calciumchlorid—Bariumchlorid CaCl₂—BaCl₂

(Tab. 1; Fig. 1).

Für den Beginn der Kristallisation des Calciumchlorids und der calciumchloridreichen Schmelzen war die Versuchsanordnung nicht ohne Einfluß. Unter Verwendung eines Ofens mit Flammenheizung wurde durch Aufnahme von Abkühlungskurven als Schmelztemperatur des reinen Calciumchlorids der niedrige Wert von 750° gefunden. Außerdem setzte der Beginn der primären Kristallisation der calciumchloridreichen Schmelzen so unregelmäßig ein, daß eine nach steigenden Temperaturen konkave Liquiduskurve, wie sie auch C. SANDONNINI angibt, ca. 40° unterhalb AD (Fig. 1) hätte angenommen werden können. Erst bei Benutzung eines elektrischen Nickeldrahtwiderstandsofens blieben alle Störungen aus. Als Schmelztemperatur des Calciumchlorids

¹ W. PLATO, a. a. O. p. 39.

² C. SANDONNINI, a. a. O. [5.] 20, 2. 646. 1911.

³ E. VORTISCH, Diss. Berlin 1914. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. 1914.

wurde jetzt 773° ermittelt¹. Im Konzentrationsintervall A'D' erfolgte der Beginn der primären Kristallisation sehr regelmäßig längs der nach oben konvexen Kurve AD. Es muß demnach geschlossen werden, daß die Rauchgase des Gasofens eine Zersetzung des hygroskopischen Calciumchlorids herbeiführten.

Während zum Schmelzen der Substanzen sich im allgemeinen Röhren aus Jenaer Glas als ausreichend erwiesen, wurden das reine Bariumchlorid und die binären Mischungen, die über 800° erhitzt werden mußten, in Porzellantiegeln geschmolzen. Als Schmelztemperatur des Bariumchlorids fand ich 960°, als Umwandlungstemperatur 924°.

Tab. 1. Calciumchlorid—Bariumchlorid.

No.	Gehalt an BaCl ₂		Beginn der primären Kristallisation °C	Eutektische Kristallisation		Peritektische Kristallisation		Umwandlungstemperatur des BaCl ₂ °C
	Mol.-%	Gew.-%		Beginn °C	Dauer Sek.	Beginn °C	Dauer Sek.	
1	0	0	773	—	—	—	—	—
2	7,5	13,20	743	591	20	—	—	—
3	15	24,87	712	595	160	—	—	—
4	22,5	35,26	673	596	210	—	—	—
5	30	44,57	644	602	330	—	—	—
6	35	50,26	621	602	380	—	—	—
7	40	55,57	—	602	440	—	—	—
8	45	60,55	619	602	230	—	—	—
9	50	65,23	646	592	30	631	150	—
10	55	69,64	687	592	(Knick)	629	145	—
11	60	73,79	722	—	—	629	120	—
12	75	84,91	822	—	—	622	50	—
13	95	97,27	936	—	—	611	20	919
14	100	100	960	—	—	—	—	924

Nach C. SANDONNINI sind die Komponenten dieses Systems im flüssigen Zustand vollkommen mischbar, im kristallisierten dagegen nicht mischbar. Auch besitzen sie keine Verbindungsfähigkeit. Die Kristallisation würde demgemäß nach

¹ Mit derselben Versuchsanordnung und unter Anwendung einer indifferenten Stickstoffatmosphäre fand E. KORRENG die Schmelztemperatur des CaCl₂ bei 782°. Diss. Berlin 1913. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVII. 66. 1913.

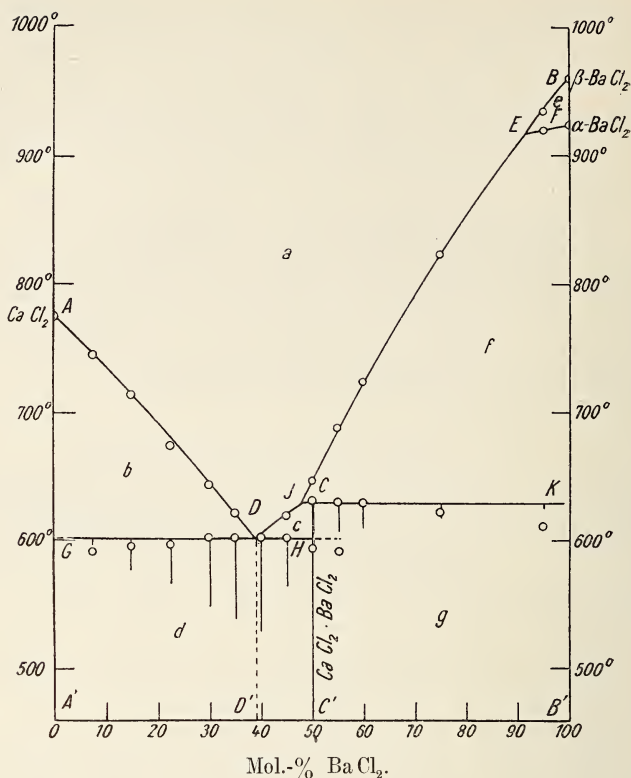


Fig. 1. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Calciumchlorid—Bariumchlorid.

a = Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.

Gleichgewichtsgebiete:

b = krist. CaCl_2 und Schmelzen $A'—D'$,

c = krist. Doppelsalz D_{11} und Schmelzen $D'—C'$,

d = eutekt. Gemenge von CaCl_2 und D_{11} ,

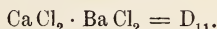
e = krist. $\beta\text{-BaCl}_2$ und Schmelzen $B'—E'$,

f = krist. $\alpha\text{-BaCl}_2$ und Schmelzen $J'—E'$,

g = peritekt. Gemenge von $\alpha\text{-BaCl}_2$ und D_{11} .

dem Erstarrungstypus V (H. W. B. ROOZEBOOM), Grenzfall, verlaufen. Schon die ersten von mir angefertigten Dünnschliffe bewiesen indessen durch ihre typische Peritektikalstruktur die Existenz einer Verbindung zwischen den Komponenten (Taf. II Fig. 1, 2). Somit können die Angaben von C. SANDONINI nicht zutreffend sein.

Nach meinen Untersuchungen ändert sich längs BE (Fig. 1) die Zusammensetzung der flüssigen Phase durch Kristallisation des regulären β -Bariumchlorids¹. Bei 924° (EF) wandelt sich diese Phase in monoklines α -Bariumchlorid um, das im Temperaturintervall von 924—631° primär zur Ausscheidung gelangt². Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit mehr als 48 Mol.-% BaCl₂ tritt bei ca. 631° ein zweiter thermischer Effekt auf, welcher der Umsetzung des kristallisierten α -BaCl₂ mit der Schmelze zu einer Verbindung entspricht (JK). Mit der Zunahme des Calciumchloridgehaltes dieser Schmelzen nimmt die Dauer der Umsetzung zu und erreicht bei der Konzentration C' mit 50 Mol.-% BaCl₂ ihr Maximum. Die Verbindung hat demnach die Formel



Sie kristallisiert im Konzentrationsgebiet D'J' bei den Temperaturen der Kurve DJ primär. In Dünnschliffen aus den Erstarrungsprodukten dieses Gebietes bildet D₁₁ große optisch isotrope Einsprenglinge in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Verbindung und anisotropem Calciumchlorid (Taf. II Fig. 3). Dieselbe eutektische Grundmasse lassen auch die Dünnschliffe aus den kristallisierten Schmelzen des Gebietes A'D' zwischen großen idiomorphen Einsprenglingen aus doppeltbrechendem Calciumchlorid erkennen (Taf. II Fig. 4). Die eutektische Kristallisation erfolgt bei 602° und der Konzentration D' mit ca. 40 Mol.-% BaCl₂.

Bemerkenswert ist das Absinken der Umsetzungstemperatur JK bei Konzentrationen mit hohem Bariumchloridgehalt sowie die Erniedrigung der eutektischen Temperatur bei calciumchloridreichen Schmelzen. Als Ursachen dafür kommen in Betracht: Umhüllung des Thermoelements durch dichte Massen primär ausgeschiedener Kristalle und unvollkommene Umsetzung.

¹ In Übereinstimmung mit der in der Metallographie üblichen Bezeichnungsweise sei die bei der niedrigen Temperatur stabile Kristallform α -Form, die bei der höheren Temperatur stabile β -Form genannt. (Vergl. R. RUER, Metallographie in elem. Darst. 1907. p. 11.)

² W. PLATO, Zeitschr. f. phys. Chem. 58. 1907. 359. — H. GEMSKY, Diss. Berlin 1913. p. 6. Dies. Jahrb. Beil.-Bd. XXXVI. p. 518. 1913.

Aus der Länge der an GH angetragenen, AA' benachbarten Haltezeiten folgt, daß D_{11} mit Calciumchlorid im kristallisierten Zustande nicht merklich mischbar ist. Auch die Umsetzungsgerade JK scheint bis zur Konzentrationsachse BB' zu reichen. Deshalb ist D_{11} auch mit Bariumchlorid im kristallisierten Zustande wohl nicht merklich mischbar. Ferner verhalten sich die Einsprenglinge in den Dünnschliffen aus den Konzentrationsgebieten A'D' und B'C' optisch nicht anders als die kristallisierten reinen Stoffe. Im Diagramm können daher zu den vorhandenen Liquiduskurven AD und JEB Soliduskurven nicht angegeben werden.

Die Kristallisation im binären System $\text{CaCl}_2\text{—BaCl}_2$ verläuft also nach einem Typus, der als eine Kombination von Grenzfällen der Erstarrungstypen IV und V (H. W. B. ROOZEBOOM) mit teilweiser Überlagerung der Teildiagramme aufzufassen ist.

II. Calciumchlorid—Strontiumchlorid $\text{CaCl}_2\text{—SrCl}_2$ (Tab. 2; Fig. 2).

Als Schmelztemperatur des reinen Strontiumchlorids fand ich 870° .

Tab. 2. Calciumchlorid—Strontiumchlorid.

No.	Gehalt an CaCl_2		Mischkristallbildung		Entmischung	
	Mol.-%	Gew.-%	Beginn $^\circ\text{C}$	Ende $^\circ\text{C}$	Beginn $^\circ\text{C}$	Dauer Sek.
1	0	0	870	—	—	—
2	15	11	827	812	—	—
3	30	23,08	776	755	—	—
4	35	27,38	762	732	493	40
5	40	32,29	743	721	503	80
6	50	41,18	701	679	525	120
7	60	51,23	670	654	541	140
8	70	62,03	661	658	541	90
9	75	67,75	673	665	528	60
10	80	73,69	705	671	491	40
11	90	86,31	739	708	—	—
12	100	100	773	—	—	—

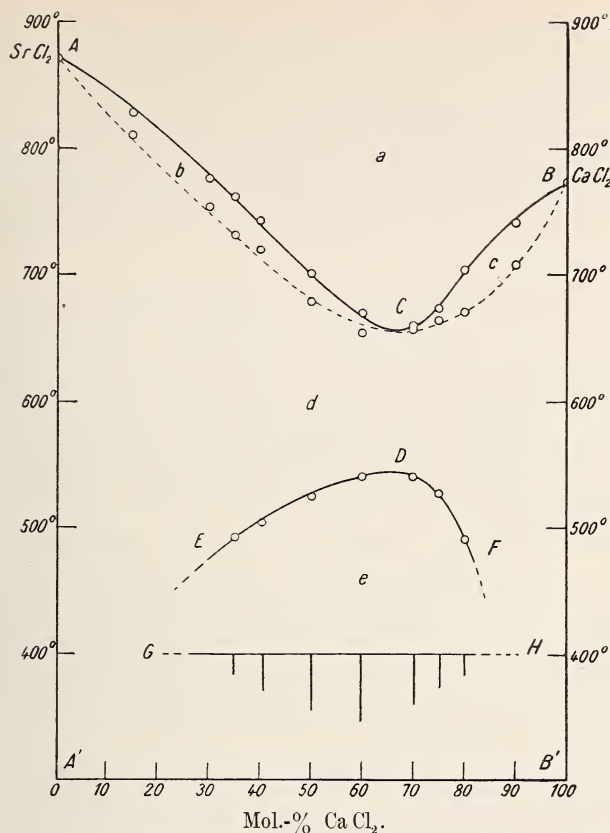


Fig. 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm Calciumchlorid—Strontiumchlorid.

Existenzgebiete:

- a = homogene flüssige Schmelzen,
- d = kontinuierliche Mischkristalle A'—B'.

Gleichgewichtsgebiete:

- b = SrCl₂-reiche Mischkristalle und Schmelzen A'—C',
- c = CaCl₂-reiche Mischkristalle und Schmelzen C'—B'.
- e = Mischungslücke.

Strontiumchlorid bildet mit Calciumchlorid im kristallisierten Zustande eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen mit einem Temperaturminimum bei der Konzentration mit ca. 66 Mol.-% CaCl₂. Die Mischkristalle sind indessen bei niederen Temperaturen nicht beständig. Ihre

Entmischung erfolgt bei den Temperaturen der Kurve EDF (Fig. 2). Die Dauer der Entmischung wird dargestellt durch die an GH angetragenen Vertikalen. Daraus ist ersichtlich, daß die Dauer des Vorganges mit der Annäherung an das Minimum zunimmt. Die Entmischung läßt sich bis zu Konzentrationen mit ca. 25 und 85 Mol.-% CaCl_2 verfolgen. C. SANDONNINI stellte sie nur im Intervall von 50 bis 80 Mol.-% CaCl_2 fest.

Das Temperaturminimum der Mischkristallbildung liegt bei 658° , 10° höher, als C. SANDONNINI angibt. Das Temperaturmaximum der Entmischung fand ich jedoch 17° tiefer, nämlich bei 543° . Für das Existenzgebiet der kontinuierlichen Mischkristalle ermittelte ich demnach bei der ausgezeichneten Konzentration mit ca. 66 Mol.-% CaCl_2 ein um ca. 30° größeres Temperaturintervall.

Der Verlauf der Soliduskurve ACB wurde durch graphische Extrapolation aus den Abkühlungskurven ermittelt. Wegen der unvollständigen Umsetzung zwischen Schmelze und ausgeschiedenen Kristallen, die durch zu geringe Diffusionsgeschwindigkeit oder durch zu schnelle Abkühlung bedingt ist, sind die Felder b und c wahrscheinlich etwas zu breit angegeben.

Die Struktur der Dünnschliffe deutet auf eine derartige Verzögerung der Umsetzung hin, denn zwischen den ausgeschiedenen Mischkristallarten kristallisierte jedesmal pseudo-eutektisch eine Restschmelze¹, die bei einer vollständigen Umsetzung nicht auftreten dürfte. In den Kristallisationsprodukten der Schmelzen von der Calciumchloridseite des Diagramms ist die Ausfüllung zwischen den Mischkristallkomplexen schwächer doppeltbrechend als bei denen von der Strontiumchloridseite (Taf. II Fig. 5, 6). Einzelne Kristalle lassen zonaren Bau erkennen (Taf. II Fig. 5).

Der Entmischungsvorgang äußert sich in einem körnigen Zerfall der ausgeschiedenen Kristallaggregate. Daneben treten auch zahlreiche unregelmäßig verlaufende Spaltrisse auf.

¹ Vergl. W. GUERTLER, Metallographie. I. 209. 1910. (Anomales Kleingefüge fester Lösungen etc.)

Von analog zusammengesetzten Hydraten der Komponenten der behandelten Systeme sind bekannt: Calciumchlorid-Hexahydrat und Strontiumchlorid-Hexahydrat, die trigonal kristallisieren¹. Untersuchungen darüber, ob sie Mischkristalle bilden, wie die aus Schmelzfluß kristallisierenden wasserfreien Chloride, sind noch nicht ausgeführt worden.

Zusammenfassung.

Calciumchlorid und Bariumchlorid sind im kristallisierten Zustande nicht mischbar. Dagegen bilden sie ein bei 631° inkongruent schmelzendes, reguläres Doppelsalz $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$. Der Kristallisationsverlauf des Systems CaCl_2 — BaCl_2 erfolgt nach einer Kombination der teilweise überlagerten Erstarrungstypen IV und V nach H. W. B. ROOZEBOOM.

Calciumchlorid und Strontiumchlorid bilden beim Kristallisieren aus dem Schmelzfluß eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen mit einem Temperaturminimum (658°) bei einer Konzentration mit ca. 66 Mol.-% CaCl_2 (Typus III nach H. W. B. ROOZEBOOM). Bei niederen Temperaturen sind diese Mischkristalle nicht bestandfähig. Die Entmischung erfolgt bei den Temperaturen der Kurve ED (Fig. 2).

Berlin, Mineralogisch-petrographisches Institut der Universität,
Juli 1913.

Tafel-Erklärung.

Taf. II.

- Fig. 1. Randlich in reguläres Doppelsalz $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ umgewandelte monokline α -Bariumchloridkristalle in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Verbindung und CaCl_2 . 50 Mol.-% BaCl_2 . Die Hauptschnitte der Nicols bilden einen Winkel von 55°. Lin. Vergr. 45.
- „ 2. Derselbe Dünnschliff bei gekreuzten Nicols. Lin. Vergr. 45.

¹ P. GROTH, Chem. Krist. I. 248. 1906.

- Fig. 3. Reguläres Doppelsalz $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Verbindung und doppelbreichendem Calciumchlorid. 45 Mol.-% BaCl_2 . Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50.
- „ 4. Doppelbreichende Calciumchloridkristalle in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Doppelsalz $\text{CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$. 30 Mol.-% BaCl_2 . Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 75.
- „ 5. Doppelbreichende Mischkristalle aus isotropem SrCl_2 und anisotropem CaCl_2 . 40 Mol.-% CaCl_2 . Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 75.
- „ 6. Mischkristalle aus CaCl_2 und SrCl_2 in einer Grundmasse aus kristallisierter Restschmelze. 80 Mol.-% CaCl_2 . Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 75.



1.



2.



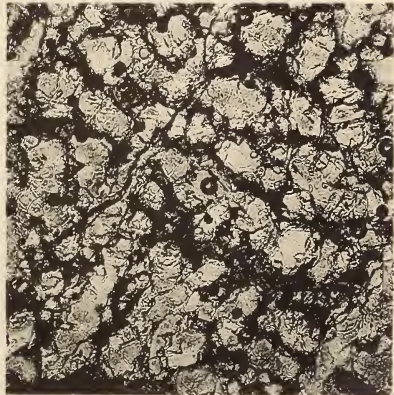
3.



4.



5.



6.

Lichtdruck der Hofkunstanstalt von Martin Rommel & Co., Stuttgart

W. Schaefer: Die binären Systeme aus Calciumchlorid mit Barium- und Strontiumchlorid.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

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

Jahr/Year: 1914

Band/Volume: [1914](#)

Autor(en)/Author(s): Schaefer Walter

Artikel/Article: [Die binären Systeme aus Calciumchlorid mit Barium- und Strontiumchlorid. 15-24](#)