

# DISSOZIATION DES ANIONS $\text{AlF}_6^{3-}$ IN $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ENTHALTENDEN SYSTEMEN II.\*

## SYSTEM $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$

J. VRBENSKÁ und M. MALINOVSKÝ

*Institut für Elektrotechnologie und Institut für anorganische Technologie,  
Slowakische technische Hochschule, Bratislava*

Eingegangen am 3. Januar 1972

Die Grjotheimsche Methode zur Berechnung des beim Komplexanion  $\text{AlF}_6^{3-}$  herrschenden Dissoziationsgrades gelangte bei der Kurve des Liquids  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  im System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$  zur Anwendung. Wie sich zeigte, unterscheidet sich beim Dissoziationsgrad  $\beta = 0,40$  der berechnete Verlauf der Kurve des Liquids vom experimentell gewonnenen um maximal  $\pm 0,9^\circ\text{C}$ . Calciumfluorid gibt im gegebenen System überwiegend die Ionen  $\text{CaF}^+$  und  $\text{F}^-$ .

Das aktuelle Problem der Dissoziation des Komplexanions  $\text{AlF}_6^{3-}$  im System  $\text{NaF-AlF}_3$  wurde auf Grund des Vergleichs des theoretischen und experimentellen Verlaufs des Liquids  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  von Grjotheim<sup>1</sup> gelöst. Der analoge Vorgang wurde beim System  $\text{LiF-AlF}_3$  vor kurzem von Malinovský und Mitarbeitern<sup>2</sup> angewendet. In beiden Fällen wurde vorausgesetzt, daß in den geschmolzenen Gemischen von der angeführten Zusammensetzung nur eine einzige Kationenart ( $\text{Na}^+$ , bzw.  $\text{Li}^+$ ) existiert, insofern  $\text{AlF}_3$  im untersuchten Konzentrationsintervall nach dem Schema

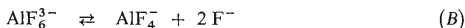


reagiert und demnach keine  $\text{Al}^{3+}$ -Kationen gibt. Weitere Informationen hinsichtlich der Dissoziation des  $\text{AlF}_6^{3-}$ -Komplexes kann das von Malinovský und Vrbenská<sup>3</sup> experimentell konstruierte System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{-CaF}_2$  liefern.

Wie von Malinovský<sup>4</sup> festgestellt wurde, gibt das in das geschmolzene  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  eingetragene Molekül  $\text{CaF}_2$  nur ein einziges neues Teilchen, das in reinem  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  nicht zugegen ist. Diese Tatsache kann mit Hilfe nachfolgender Voraussetzungen erklärt werden: a)  $\text{CaF}_2$  bildet im geschmolzenen  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  eine Molekularlösung; die Art der  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ -Dissoziation ist in diesem Fall unwesentlich. b) Bei der Dissoziation beider Substanzen,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{CaF}_2$ , entstehen  $\text{F}^-$ -Ionen. Dann ist als einziges Fremtteilchen, das von  $\text{CaF}_2$  in Lithiumkryolith eingetragen wird, im  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{CaF}^+$  zu erblicken. Wie von Arndt und Kalass<sup>5</sup>, sowie von Abramov und Mitarbeitern<sup>6</sup> indirekt festgestellt wurde, handelt es sich beim  $\text{CaF}_2$  um den Leiter von elektrischem Strom. Die direkte Messung der spezifischen  $\text{CaF}_2$ -Leitfähigkeit wurde von Bääk<sup>7</sup> durchgeführt, er fand beim Schmelzpunkt des  $\text{CaF}_2$ , daß dessen spezifische Leitfähigkeit gleich ist  $3,56 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , wobei dieser Wert mit dem der spezifischen Leitfähigkeit der Alkalifluoride bei den ihren Schmelzpunkten nahen Temperaturen vergleichbar ist.

\* I. Mitteilung: diese Zeitschrift 36, 567 (1971).

Wie alle diesen Angaben übereinstimmend zeigen, ist  $\text{CaF}_2$  im geschmolzenen Zustand ionisiert und die Voraussetzung a) entspricht demnach nicht der Tatsache. Auf Grund der Voraussetzung b) liefern beide Substanzen,  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  und  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{F}^-$ -Ionen und es kann daher erwartet werden, daß der teilweise Zerfall des Anions  $\text{AlF}_6^{3-}$  nach dem Schema



auch im System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ - $\text{CaF}_2$  verläuft. Die auf Grund des Verlaufs der Kurve des Liquids  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  in diesem System durchgeführte Analyse liefert Informationen nicht nur hinsichtlich der Reaktion (B) sondern auch bezüglich des Charakters der  $\text{CaF}_2$ -Dissoziation. Zum Unterschied von den von Malinovský und Vrbenská<sup>2</sup> abgeleiteten Beziehungen für das System  $\text{LiF}$ - $\text{AlF}_3$  tritt in den die Schmelzbarkeit im System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ - $\text{CaF}_2$  beschreibenden Relationen die Aktivität sowohl der  $\text{Li}^+$ -, als auch der  $\text{Ca}^{2+}$ -, bzw.  $\text{CaF}^+$ -Kationen in Erscheinung.

Bei der Berechnung wird vorausgesetzt, 1. daß das geschmolzene  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  vollständig zu  $3\text{Li}^+ + \text{AlF}_6^{3-}$  und das Komplexanion  $\text{AlF}_6^{3-}$  teilweise nach Gleichung (B) dissoziiert; 2. daß die Dissoziationskonstante der Reaktion (B) ebenso wie die Schmelzenthalpie des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ - von der Temperatur unabhängig sind; 3. daß bei den gegebenen Systemen das Temkinsche Modell der vollkommenen Ionenlösungen zur Anwendung gelangen kann, auf Grund dessen die Aktivität der Komponenten des geschmolzenen Ionensystems gleich ist dem Produkt der Molbrüche der Kationen und Anionen im gegebenen System. Angenommen,  $\beta$  ist der Dissoziationsgrad des Anions  $\text{AlF}_6^{3-}$  beim Zerfall in  $\text{AlF}_4^-$  und  $2\text{F}^-$ . Dann gilt für die Gleichgewichtskonstante der  $\text{AlF}_6^{3-}$ -Dissoziation im reinen  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  die Beziehung<sup>2</sup>

$$K_{\text{dis}}(\text{AlF}_6^{3-}) = 4\beta^3/(1 - \beta)(1 + 2\beta)^2 \quad (1)$$

und für den Schmelzpunkt  $T^f(\text{id})$  des absolut nichtdissoziierten  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$

$$\frac{1}{T^f(\text{id})} = \frac{1}{T^f(\text{exp})} + \frac{R}{\Delta H^f(\text{Li}_3\text{AlF}_6)} \ln \frac{1 - \beta}{1 + 2\beta}, \quad (2)$$

wo  $R$  die Gaskonstante,  $\Delta H^f(\text{Li}_3\text{AlF}_6)$  die Änderung der Enthalpie des  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ -Schmelzvorgangs und  $T^f(\text{exp})$  den experimentell gewonnenen Schmelzpunkt des reinen  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  bedeuten. Im weiteren werden zwei Eventualitäten in Betracht gezogen: a) Die  $\text{CaF}_2$ -Dissoziation verläuft unter Entstehen von  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ . Der Dissoziationsgrad des Anions  $\text{AlF}_6^{3-}$  in der Schmelze von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ - $\text{CaF}_2$  wird mit  $\delta$  bezeichnet. 1 mol Schmelze, in welcher der Molbruch von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$   $x$  ist, gibt  $3x$  mol  $\text{Li}^+$ ,  $(1 - x)$  mol  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(1 - \delta)x$  mol  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $x\delta$  mol  $\text{AlF}_4^-$  und  $[2x\delta + 2(1 - x)]$  mol  $\text{F}^-$ . Die Summe der Mole der Kationen beträgt  $(1 + 2x)$ , die der

Anionen  $(2 + 2x\delta - x)$ . Für die Aktivitäten der einzelnen Ionenarten gilt im Sinn der Theorie der vollkommenen Ionenlösungen:

$$\begin{aligned} a(\text{Li}^+) &= 3x/(1 + 2x), & a(\text{Ca}^{2+}) &= (1 - x)/(1 + 2x), \\ a(\text{AlF}_6^{3-}) &= (1 - \delta)x/(2 + 2x\delta - x), & a(\text{AlF}_4^-) &= x\delta/(2 + 2x\delta - x), \\ a(\text{F}^-) &= 2(1 + x\delta - x)/(2 + 2x\delta - x). \end{aligned}$$

Für die Dissoziationskonstante des Anions  $\text{AlF}_6^{3-}$  in der Schmelze von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ - $\text{CaF}_2$  gilt

$$K_{\text{dis}}(\text{AlF}_6^{3-}/\text{CaF}_2) = 4(1 + x\delta - x)^2 \delta / (1 - \delta)(2 + 2x\delta - x)^2 \quad (3)$$

und für die Aktivität von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$

$$a(\text{Li}_3\text{AlF}_6) = a^3(\text{Li}^+) a(\text{AlF}_6^{3-}) = 27x^4(1 - \delta)/(1 + 2x)^3(2 + 2x\delta - x). \quad (4)$$

Mit Rücksicht auf die gewählten Voraussetzungen gilt die Gleichung

$$K_{\text{dis}}(\text{AlF}_6^{3-}) = K_{\text{dis}}(\text{AlF}_6^{3-}/\text{CaF}_2).$$

Für die Temperatur der Primärkristallisation ( $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ) erhält man

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T^f(\text{id})} - \frac{R}{\Delta H^f(\text{Li}_3\text{AlF}_6)} \ln a(\text{Li}_3\text{AlF}_6). \quad (5)$$

b) Die  $\text{CaF}_2$ -Dissoziation verläuft unter Entstehen von  $\text{CaF}^+ + \text{F}^-$ . 1 mol Schmelze von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{CaF}_2$ , in der der Molbruch von  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$   $x$  beträgt, gibt  $3x$  mol  $\text{Li}^+$ ,  $(1 - x)$  mol  $\text{CaF}^+$ ,  $(1 - \delta)x$  mol  $\text{AlF}_6^{3-}$ ,  $x\delta$  mol  $\text{AlF}_4^-$  und  $(2x\delta + 1 - x)$  mol  $\text{F}^-$ . Die Mol-Summe der Kationen beträgt  $(1 + 2x)$ , die der Anionen  $(1 + 2x\delta)$ . Daraus ergibt sich, daß

$$K_{\text{dis}}(\text{AlF}_6^{3-}/\text{CaF}_2) = (1 - x + 2x\delta)^2 \delta / (1 - \delta)(1 + 2x\delta)^2, \quad (6)$$

$$a(\text{Li}_3\text{AlF}_6) = 27x^4(1 - \delta)/(1 + 2x)^3 \cdot (1 + 2x\delta), \quad (7)$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T^f(\text{id})} - \frac{R}{\Delta H^f(\text{Li}_3\text{AlF}_6)} \ln a(\text{Li}_3\text{AlF}_6). \quad (8)$$

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Beschreibung des rechnerischen Vorgangs wurde in Arbeit<sup>2</sup> angeführt. Die Berechnung wurde mit Hilfe des Zahlenrechners Minsk 22 vorgenommen. In Tabelle I werden die wichtigsten Ergebnisse mit den Experimentaldaten verglichen. Wenn man voraussetzt, daß  $\text{CaF}_2$  in der Schmelze  $\text{Ca}^{2+}$  und  $2\text{F}^-$ -Ionen gibt, stimmt die theoretische Kurve des Liquids  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  mit der experimentellen nur für den Fall überein, daß  $\beta = 0,95$ , daß also praktisch vollständige Dissoziation der  $\text{AlF}_6^{3-}$ -Anionen in  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  herrscht. Diese Vorstellung widerspricht jedoch allen bisher publizierten Ergebnissen<sup>2,8</sup> und ist offensichtlich wenig wahrscheinlich. Wenn man also voraussetzt, daß  $\text{CaF}_2$  in der Schmelze nach dem Schema



dissoziiert, kann eine befriedigende Übereinstimmung des experimentell ermittelten Verlaufs des Liquids  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  mit dem berechneten gefunden werden, falls der Dissoziationsgrad des Anions  $\text{AlF}_6^{3-}$  nach Gleichung (B), entsprechend der Dissoziationskonstante  $K = 0,13$ , gleich  $\beta = 0,40$  gewählt wird. Bei diesem Dissoziationsgrad stimmen die berechneten Werte mit den Versuchswerten bei einer Maximalabweichung von  $\pm 0,9^\circ\text{C}$  überein. Eine graphische Veranschaulichung dieser Übereinstimmung ist daher nicht zweckmäßig. Die erwähnte Tatsache kann als weiterer indirekter Beweis gelten, daß  $\text{CaF}_2$  in der Schmelze unter den gegebenen Bedingungen überwiegend nach der Gleichung (C) dissoziiert. Zu einer ähnlichen Schlußfolgerung gelangte Malinovský<sup>9</sup> bei der Untersuchung des Systems  $\text{NaCl}-\text{CaF}_2$ . Mit Rücksicht auf die bei der Berechnung verwendeten Vereinfachungen kann die Übereinstimmung des Grades der  $\text{AlF}_6^{3-}$ -Dissoziation in reinem  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ ,  $\beta = 0,40$ , mit dem bei der Untersuchung der Systeme  $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{LiF}$  und  $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$  ermittelten Wert  $\beta = 0,35$  als zufriedenstellend angesehen werden.

TABELLE I

Kurve des Liquids  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  im System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{CaF}_2$ 

Molbruch des $\text{Li}_3\text{AlF}_6$	Versuchs- werte $^\circ\text{C}$	Berechnete Werte, $^\circ\text{C}$				
		$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{CaF}^+ + \text{F}^-$			$\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$	
		$\beta = 0,05$	0,40	0,95	0,05	0,95
1	782	782	782	782	782	782
0,9	769	767,8	769,9	770,1	761,4	769,8
0,8	755	746,2	755,3	756,0	729,7	754,7
0,7	738	718,7	737,1	739,0	694,9	736,0
0,6	714	686,4	713,9	717,6	657,6	712,4

## LITERATUR

1. Grjotheim K.: *Contribution to the Theory of Aluminium Electrolysis*, Det. Kgl. Norske Vidensk., Skr. Nr. 5. F. Bruns Bokhl., Trondheim 1956.
2. Malinovský M., Vrbenská J.: diese Zeitschrift 36, 567 (1971).
3. Malinovský M., Vrbenská J.: Chem. zvesti 21, 806 (1967).
4. Malinovský M.: Chem. zvesti 21, 783 (1967).
5. Arndt K., Kalass W.: Z. Elektrochem. 30, 12 (1924).
6. Abramov G. A., Vefukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N.: *Teoretičeskije Osnovy Elektrometallurgii Aluminija*. S. 534. Metallurgizdat, Moskau 1953.
7. Bååk T.: Acta Chem. Scand. 8, 1727 (1954).
8. Paučířová M., Matiašovský K., Malinovský M.: Rev. Roumaine Chim. 15, 201 (1970).
9. Malinovský M.: *Thesis*. Slowakische technische Hochschule, Bratislava 1969.

Übersetzt von K. Grundfest.