

Experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtslagen im System $\text{NaCl}(l)\text{—KCl}(l)\text{—Na}(l)\text{—K}(l)$

Von

A. Neckel, R. Sponer und H. Nowotny

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 4. August 1965)

Ausgehend von nahezu äquivalenten Mengen an Na und KCl werden die Gleichgewichtszusammensetzungen der metallreichen und der salzreichen Phase des Systems NaCl—KCl—Na—K im Bereich von 1140 bis 1240° K ermittelt. Die Gleichgewichtskonzentrationen der Komponenten werden zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K_x in beiden Phasen herangezogen.

The equilibrium compositions of both metal-rich and salt-rich phases of the system NaCl—KCl—Na—K are investigated in the temperature range from 1140 to 1240° K, starting from nearly equivalent amounts of Na and KCl. From the experimentally determined concentrations the equilibrium constants K_x were calculated.

Einleitung

Reaktionsgleichgewichte zwischen flüssigen Legierungen und Schmelzen der Oxide, Sulfide oder Halogenide bilden die Grundlage für zahlreiche metallurgische Verfahren¹. Darüber hinaus gewähren Untersuchungen an solchen Systemen einen Einblick in die Natur der hier herrschenden Wechselwirkungskräfte und erlauben Schlüsse über die Art der in diesen Phasen auftretenden Spezies.

¹ Vgl. z. B. *F. Sauerwald*, Physikal. Chemie d. metallurg. Reaktionen, Berlin 1930; *H. Schenk*, Einf. in die physikal. Chem. d. Eisenhüttenprozesse, 1. Bd., Berlin 1932; *C. Wagner*, Thermodynamics of Alloys, Cambridge (Mass.), 1952.

Die Reaktion



kann als repräsentatives Beispiel für ein Schmelzgleichgewicht zwischen einer Legierung und einer Salzphase im flüssigen Zustand (*l*) angesehen werden.

Das vorliegende System ist dadurch gekennzeichnet, daß im untersuchten Temperaturbereich neben der in jeder Phase zwischen den Komponenten erfolgenden Reaktion ein Verteilungsgleichgewicht auftritt.

Obige Reaktion (1) ist erstmals von *Jellinek* und *Tomoff*² untersucht worden, wobei zu dem System Blei zugesetzt wurde. Nach Gleichgewichtseinstellung wurden die Konzentrationen der Chloride in der Salzphase und die Alkalimengen im geschmolzenen Blei bestimmt. Auch *Rinck*³, der das System (1) studierte, vernachlässigte die Alkalimetallkonzentrationen in der Salzphase und ebenso den Salzgehalt der metallreichen Phase.

In der vorliegenden Arbeit werden, ausgehend von annähernd äquivalenten Mengen an Na und KCl, die Gleichgewichtskonzentrationen aller vier Komponenten in der metallreichen und salzreichen Phase bei verschiedenen Versuchstemperaturen ermittelt.

Experimenteller Teil

A. Aufbau und Behandlung der Probengefäße

Als Gefäßmaterial wurde gewöhnlicher Kohlenstoffstahl verwendet, da er weder von oxidfreien Chloriden noch von Alkalimetallen gelöst wird, bei mittleren Temperaturen eine noch tragbare Verzunderung aufweist und sich bequem schweißen läßt.

Da gezeigt wurde^{4, 5}, daß bei hohen Temperaturen Gleichgewichte durch rasches Abschrecken nicht immer eingefroren werden können, wurde in Anlehnung an die Arbeiten von *Bredig* und Mitarbeitern⁴ ein Probengefäß benutzt, das es gestattet, die zur späteren Analyse erforderlichen Anteile beider Phasen bei der Versuchstemp. von der Hauptmenge abzutrennen und so eine Konzentrationsverschiebung während des Abkühlens zu vermeiden. Ein derartiges Gefäß ist in Abb. 1 schematisch dargestellt. Als Gefäßmaterial wurden nathlos gezogene Stahlrohre von 1,5 mm Wandstärke verwendet, die miteinander autogen verschweißt wurden. Im Rohr befindet sich eine Stahlkugel von 10 mm Durchmesser. Während der Gleichgewichtseinstellung befindet sich das Rohr in waagrecht Lage, wobei der seitliche Ansatz *a* nach oben weist. Die Stahlkugel *b* kann sich im Mittelteil des Rohres bis zu dem Stahlstift *c* frei bewegen. Richtet man nun das Gefäß auf, so bleibt die Stahlkugel auf dem Stahlstift liegen und die beiden flüssigen Phasen trennen sich entsprechend

² *K. Jellinek* und *G. Tomoff*, Z. physik. Chem. **111**, 234 (1924).

³ *E. Rinck*, Ann. Chim. [10] **18**, 395 (1932).

⁴ *M. A. Bredig*, *J. W. Johnson* und *Wm. T. Smith, Jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 307 (1955); *M. A. Bredig*, *H. R. Bronstein* und *Wm. T. Smith, Jr.*, l. c. **77**, 1454 (1955).

⁵ *H. Schäfer* und *A. Niklas*, Angew. Chem. **64**, 611 (1952).

ihrem spezif. Gewicht. Hierbei müssen die Einwaagen so bemessen sein, daß die schwere Salzphase mindestens bis in den weiten Mittelteil, womöglich aber bis über die Stahlkugel reicht. Die obere, metallreiche Phase reicht bis knapp unter die Unterkante des seitlichen Ansatzes. Nach erfolgter Phasentrennung wird das Gefäß nach der Seite des Ansatzes geneigt; dabei fällt die Kugel von dem Stahlstift und schließt den unteren, verjüngten Teil des Gefäßes ab. Gleichzeitig wird von der oberen Phase ein Anteil in den Seitenarm dekantiert. Der ganze Vorgang geschieht bei Gleichgewichtstemp. und wird durch entsprechende Bewegung und Fixierung des gesamten Ofenkörpers bewerkstelligt.

B. Beschicken und Verschließen des Probengefäßes

KCl (Merck, p. A.) wird getrocknet, gewogen und in einer Atmosphäre von getrocknetem N_2 in das Probengefäß eingefüllt. Sorgfältig von Oxidschichten befreites Na (Merck) wird in gewünschter Menge in ein kleines Gefäß mit eingeschlifffenerm Stopfen, das evakuierbar ist und in dem sich etwas n-Hexan befindet, gebracht. Beim nachfolgenden Evakuieren verdrängt der Hexandampf die Luft, noch ehe der Flüssigkeitsfilm auf der Metalloberfläche verdampft ist. In einer Atmosphäre von getrocknetem N_2 wird das Metall in das Probengefäß eingefüllt, dieses verschlossen, evakuiert und abgeschmolzen.

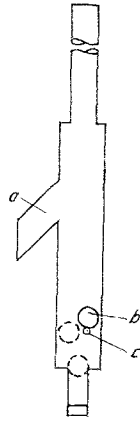


Abb. 1. Probengefäß

C. Versuchsofen und Temperaturmessung

Den Nutzraum des Ofens bildet ein Rohr aus Pythagorasmasse. Die Heizung erfolgt durch einen um das Rohr gewickelten Heizleiter. Die Heizleistung kann mit Hilfe eines Regeltransformators variiert werden. Der zylindrische Ofenkörper ist so aufgehängt, daß er um eine zur Mittellinie senkrechte Schwerpunktsachse gedreht werden kann. Während der Gleichgewichtseinstellung wird er ständig, innerhalb eines Winkels von 15° , um seine waagrechte Lage geschwenkt.

Die Temperaturmessung erfolgt mit Hilfe von drei Thermoelementen aus Nickel—Nickel/Chrom. Ihre heißen Lötstellen sind an verschiedenen Seiten und in verschiedener Höhe an dem Probengefäß isoliert festgeklemmt. Die Thermospannungen werden mit Hilfe eines Sechsfarbenschreibers mit einer Ablesegenauigkeit von $\pm 1,5^\circ$ fortlaufend registriert. Bedingt durch die hohe Wärmekapazität des Ofens in Verbindung mit dem geringen Wärmebedarf ist es möglich, nach 2stdg. Einstelldauer eine innerhalb der Meßgenauigkeit vollkommen konstante Temperatur während 4 Stdn. aufrecht zu erhalten.

D. Versuchsführung

Das gefüllte Probengefäß wird so in den Ofen eingebracht, daß der Seitenarm bei waagrechter Lage nach oben weist. Sodann wird der Ofen verschlossen und auf konstante Temp. gebracht (4 Stdn.). Die Trennung der beiden Phasen erfolgt, wie oben beschrieben, in senkrechter Stellung des Ofens ($\frac{1}{2}$ Stde.). Unmittelbar darauf entnimmt man das Probengefäß und schreckt es nach kurzer Abkühlung auf etwa $700^\circ C$ in Wasser ab.

E. Analyse der Schmelzproben

Die Konzentrationen aller vier Komponenten einer jeden Phase werden analytisch bestimmt, wobei für beide Phasen in grundsätzlich gleicher Weise vorgegangen wird. Zur Trennung der Alkalimetalle von den Chloriden werden deren stark verschiedene Löslichkeiten in *n*-Propanol benützt. Nach Abfiltrieren des in Alkohol unlöslichen Salzanteils wird dieser in H₂O gelöst und in aliquoten Teilen der Lösung Cl⁻-Ionen maßanalytisch, K⁺-Ionen gravimetrisch (als K₂PtCl₆) bestimmt. Die alkalische Lösung des Alkoholates wird im Platintiegel eingedampft, die entstandenen Oxide, Hydroxide und Carbonate werden in H₂O aufgenommen, die gebildeten OH⁻-Ionen maßanalytisch und K⁺-Ionen gravimetrisch bestimmt. Der Na⁺-Ionengehalt ergibt sich jeweils aus der Differenz.

Experimentelle Ergebnisse

In Tab. 1 sind die analytisch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen der metall- und salzreichen Phase, nach fallenden Versuchstemperaturen geordnet, zusammengestellt. Die einzelnen Analysendaten wurden unverändert eingetragen, auch wenn sie in Hinblick auf die bekannte Ausgangszusammensetzung den stöchiometrischen Forderungen nicht immer genügen.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonzentrationen beider Phasen

Versuchstemp., (°C)(°K) und γ'_{Na}	(Metallreiche Phase) [Salzreiche Phase]			
	Na	K	NaCl	KCl
(970) [1243] 0,471	(0,550) [0,155]	(0,159) [0,031]	(0,042) [0,158]	(0,249) [0,655]
(933) [1206] 0,478	(0,565) [0,142]	(0,182) (0,020)	(0,039) [0,155]	(0,214) [0,679]
(907) [1180] 0,490	(0,699) [0,106]	(0,153) [0,026]	(0,031) (0,156)	(0,117) [0,712]
(900) [1173] 0,460	(0,603) [0,105]	(0,190) [0,010]	(0,023) [0,186]	(0,104) [0,701]
(885) [1158] 0,501	(0,534) [0,174]	(0,159) [0,022]	(0,045) [0,156]	(0,262) [0,647]
(868) [1140] 0,467	(0,513) [0,137]	(0,133) [0,031]	(0,064) [0,190]	(0,291) [0,642]

Tab. 2 enthält die Gleichgewichtskonstanten K_x , die aus den Werten der Tab. 1 berechnet wurden.

Tabelle 2. Gleichgewichtskonstanten für die metallreiche und salzreiche Phase

Temp., °K	$K_x^M \cdot 10^2$	$K_x^S \cdot 10^2$
1243	4,9	4,8
1206	5,9	3,2
1180	5,8	5,4
1173	3,9	2,6
1158	5,1	3,1
1140	5,7	6,7

In Tab. 3 sind die auf das Gesamtsystem bezogenen Gleichgewichtskonzentrationen, die durch die unten angeführten Beziehungen bestimmt sind, angegeben.

Tabelle 3. Gleichgewichtskonzentrationen des Gesamtsystems

Temp., °K	y'_{Na}	$\frac{y_M}{1-y_M}$	y_{Na}	y_K	y_{NaCl}	y_{KCl}
1243	0,471	0,566 0,434	0,379	0,104	0,092	0,425
1206	0,478	0,590 0,410	0,392	0,116	0,087	0,405
1180	0,490	0,484 0,516	0,393	0,088	0,097	0,422
1173	0,460	0,507 0,493	0,357	0,101	0,103	0,439
1158	0,501	0,687 0,313	0,421	0,116	0,080	0,383
1140	0,467	0,425 0,575	0,350	0,096	0,117	0,437

Die Molbruch der Komponenten, bezogen auf das Gesamtsystem, werden mit y_i bezeichnet. Für y_i gilt die Beziehung

$$y_i = y^M \cdot x_i^M + (1 - y^M) x_i^S \tag{1}$$

Es bedeuten:

- x_i : Molbruch einer Komponente bezogen auf eine Phase,
- y_i : Molbruch einer Komponente bezogen auf das Gesamtsystem,
- M : metallreiche Phase,
- S : salzreiche Phase,

y^M, y^S : Molbruch einer Phase, bezogen auf das Gesamtsystem.

Geht man von *einem* Metall (z. B. Na) und *einem* Salz (z. B. KCl) aus und bezeichnet man die Molbruch der Ausgangszusammensetzung mit y' , so erhält man die Gleichungen:

$$y'_{Na} = y_{Na} + y_{NaCl} = y_{Na} + y_K \tag{2}$$

$$y'_{KCl} = y_K + y_{KCl} = y_{NaCl} + y_{KCl} \tag{3}$$

Die Gln. (1) und (2) erlauben, den Molenbruch einer Phase, bezogen auf das Gesamtsystem, zu berechnen:

$$y^M = \frac{y'_{\text{Na}} - (x_{\text{Na}}^S + x_{\text{NaCl}}^S)}{(x_{\text{Na}}^M + x_{\text{NaCl}}^M) - (x_{\text{Na}}^S + x_{\text{NaCl}}^S)} = \frac{y'_{\text{Na}} - (x_{\text{Na}}^S + x_{\text{K}}^S)}{(x_{\text{Na}}^M + x_{\text{K}}^M) - (x_{\text{Na}}^S + x_{\text{K}}^S)}. \quad (4)$$

Eliminiert man y^M aus Gl. (4), so gelangt man zu einer Beziehung zwischen y'_{Na} und den Molenbrüchen der Phasen:

$$y'_{\text{Na}} = \frac{x_{\text{K}}^M (x_{\text{Na}}^S + x_{\text{NaCl}}^S) + x_{\text{Na}}^M (x_{\text{NaCl}}^S - x_{\text{K}}^S) - x_{\text{NaCl}}^M (x_{\text{K}}^S + x_{\text{Na}}^S)}{(x_{\text{K}}^M - x_{\text{NaCl}}^M) - (x_{\text{K}}^S - x_{\text{NaCl}}^S)}. \quad (5)$$

Diese Beziehungen können zur Kontrolle der Analyseergebnisse herangezogen werden.

Aus den exper. Befunden, an die hinsichtlich Genauigkeit wegen der beträchtlichen exper. Schwierigkeiten keine allzu großen Anforderungen gestellt werden können, geht hervor, daß in Übereinstimmung mit Ergebnissen bei Zweistoffen vom Typ Metall—Metallchlorid⁴ auch bei komplexen Gleichgewichten zwischen Metall- und Salzschnmelzen eine beträchtliche gegenseitige Löslichkeit beobachtet wird. Das Zahlenmaterial erlaubt die Ermittlung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion (1) in der metallreichen und der salzreichen Phase, wobei sich eine nur mäßige Streuung von K_x ergibt. Bemerkenswert ist der geringe Unterschied zwischen K_x^M und K_x^S ; was jedoch nicht besagt, daß ideale Mischungsverhältnisse vorliegen. Die Temperaturabhängigkeit von K_x läßt sich wegen des kleinen Temperaturintervalls aus den vorliegenden Experimenten nicht ableiten.

Es ist daher von Bedeutung, derartige Messungen durch thermodynamische Betrachtungen unter Zuhilfenahme leistungsfähiger Ansätze zu ergänzen. Darüber wird in der folgenden Mitt. berichtet.