

Zur Ermittlung komplexer Metall—Salz-Gleichgewichte (Das System: Na—K—NaCl—KCl)

Von

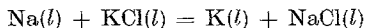
A. Neckel

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 4. August 1965)

Die thermodynamischen Funktionen der Reaktion



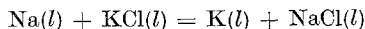
werden mit Hilfe von Literaturdaten berechnet.

Um die in dem System NaCl—KCl—Na—K auftretenden Gleichgewichtslagen abschätzen zu können, wird die freie Zusatzenthalpie der Mischung ΔG^E durch einen Ansatz nach *Redlich—Kister* unter der Annahme dargestellt, daß nur binäre Wechselwirkungsparameter auftreten. Die Wechselwirkungskonstanten der Zweistoffe, die das Gesamtsystem aufbauen, sind für die Mischungen Na—K, Na—NaCl, K—KCl und NaCl—KCl näherungsweise bekannt, für die nicht realisierbaren Systeme NaCl—K und KCl—Na müssen sie abgeschätzt werden.

Die thermodynamische Behandlung erlaubt

1. die Berechnung der Löslichkeitskurven und der Konoden in den hypothetischen Systemen NaCl—KCl—K, NaCl—KCl—Na, KCl—Na—K und NaCl—Na—K;
2. die Berechnung der Entmischungsfläche und der Lage der Konoden für das System NaCl—KCl—Na—K ohne Umsetzung;
3. die Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen in dem reagierenden System NaCl—KCl—Na—K.

From literature data the thermodynamic functions of the reaction



have been calculated.

A *Redlich—Kister* equation is used to represent the excess *Gibbs* free energy of mixing ΔG^E . It is assumed that, ΔG^E can be represented by using the interaction constants of the binary

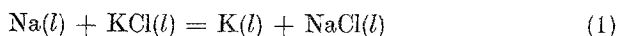
systems only. The parameters for the binary mixtures are approximately known for Na—K, NaCl—Na, KCl—K and NaCl—KCl; on the other hand one has to estimate the interaction constants for the hypothetical systems NaCl—K and KCl—Na.

The thermodynamic treatment allows

1. the calculation of the solubility curves and the tie-lines of the hypothetical systems NaCl—KCl—K, NaCl—KCl—Na, KCl—Na—K and NaCl—Na—K;
2. the calculation of the solubility surface and the tie-lines of the nonreacting system NaCl—KCl—Na—K;
3. the calculation of the equilibrium compositions of the reacting system NaCl—KCl—Na—K.

Einleitung

Die experimentellen Untersuchungen¹ über die Gleichgewichtslagen im System Na(l) — K(l) — NaCl(l) — KCl(l) können in mehrfacher Weise rechnerisch ergänzt und vervollständigt werden. Bekannte thermodynamische Daten erlauben, die Gleichgewichtskonstante K_a der Reaktion



zu ermitteln. Ferner kann die freie Zusatzenthalpie des Mischens ΔG^B für das System aus dem Mischungsverhalten der zugehörigen binären Systeme abgeschätzt und dadurch der grundsätzliche Verlauf der Mischungslücke im Gesamtsystem abgeleitet werden. Neben dem Phasengleichgewicht ist jedoch die gleichzeitig ablaufende Reaktion (1) zu berücksichtigen. Das System NaCl—KCl—Na—K ist im Dreistoff Natrium—Kalium—Chlor enthalten (Abb. 1). Diese Form der Darstellung ist jedoch wenig geeignet, da aus ihr die Konzentrationen an Metallatomen und Metallionen, die analytisch zugänglich sind, nicht abgelesen werden können.

Vom Standpunkt der Phasenlehre hat man es im vorliegenden Fall mit fünf Bestandteilen (Na, K, Na⁺, K⁺, Cl⁻), die durch die Elektroneutralitätsbedingung und eine Reaktionsgleichung miteinander verknüpft sind, also mit einem drei-komponentigen System, zu tun. Da es sich jedoch als zweckmäßig erweist, das Reaktionsgleichgewicht und das Phasengleichgewicht zunächst jeweils gesondert zu betrachten, ist es vorteilhaft, die Darstellung eines Vierstoffsystems (Tetraedermodell) zu benutzen.

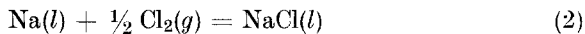
Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_a der Reaktion

$$\text{Na}(l) + \text{KCl}(l) = \text{K}(l) + \text{NaCl}(l)$$

Unter den in Zit.¹ angewandten experimentellen Bedingungen befinden sich alle Reaktionsteilnehmer im flüssigen Zustand. Der Dampf-

¹ A. Neckel, R. Spöner und H. Nowotny, Mh. Chem. **96**, 1633 (1965).

druck der Metalle liegt allerdings schon beträchtlich über 1 Atmosphäre. Für die nachfolgenden Berechnungen wurde die Zusammenstellung thermodynamischer Daten von *Wicks* und *Block*² benützt. Mit ihrer Hilfe erhält man für die Reaktion



im Temperaturbereich von 1073° K (Schmelzpunkt von NaCl) bis 1162° K (Siedepunkt von Na)

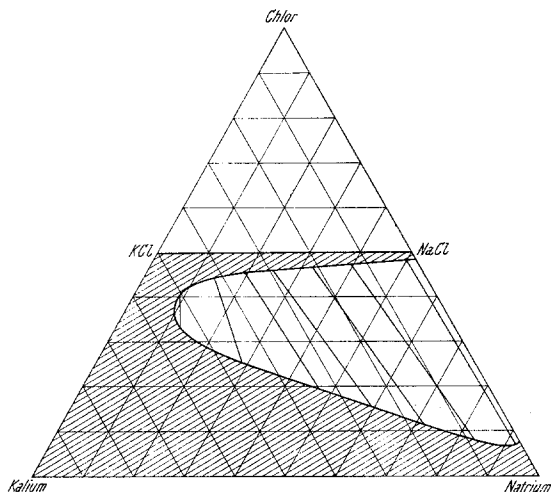
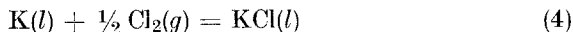


Abb. 1. Metallreicher Teil des Dreistoffes Chlor—Kalium—Natrium bei 1200° K (schematisch)

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & -94500 - 2,52 T \ln T - 2,27 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,42 \cdot 10^{-6} T^3 \\ & - 0,17 \cdot 10^5 T^{-1} + 38,02 T \text{ cal/Formelumsatz}^*. \end{aligned} \quad (3)$$

Für die Reaktion



gelangt man durch Extrapolation** zu

$$\begin{aligned} \Delta G_T = & -108607 + 64,995 T - 5,56 T \ln T + 0,511 \cdot 10^{-3} T^2 \\ & + 0,811 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ cal/Formelumsatz}. \end{aligned} \quad (5)$$

* Da die thermodynamischen Größen bei höheren Temperaturen (1200° K) wegen $p > 1$ Atm nicht mehr für den Standardzustand gelten, wird in der Folge ΔG_T statt ΔG_T^0 usw. geschrieben.

** Der Siedepunkt von Kalium (1030° K) liegt unterhalb des Schmelzpunktes von KCl (1043° K).

² C. E. Wicks und F. E. Block, Bull. 605, Bureau of Mines, 1963.

Mit diesen Beziehungen erhält man für die Reaktion (1)

$$\Delta G_T = 14107 - 26,935 T + 3,04 T \ln T - 2,78 \cdot 10^{-3} T^2 + 0,42 \cdot 10^{-6} T^3 - 0,98 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ cal/Formelumsatz,} \quad (6)$$

$$\Delta H_T = 14107 - 3,04 T + 2,78 \cdot 10^{-3} T^2 - 0,84 \cdot 10^{-6} T^3 - 1,96 \cdot 10^5 T^{-1} \text{ cal/Formelumsatz,} \quad (7)$$

$$\Delta S_T = 23,895 - 3,04 \ln T + 5,56 \cdot 10^{-3} T - 1,26 \cdot 10^{-6} T^2 - 0,98 \cdot 10^5 T^{-2} \text{ cal/Grad} \cdot \text{Formelumsatz,} \quad (8)$$

wobei die Druckabhängigkeit vernachlässigt wird.

Für 1200° K berechnet man:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1200^\circ \text{K}} &= 4\,300 \text{ cal} \\ K_{a,1200^\circ \text{K}} &= 0,1654 \\ \Delta H_{1200^\circ \text{K}} &= 12\,850 \text{ cal} \\ \Delta S_{1200^\circ \text{K}} &= 7,13 \text{ cal/Grad.} \end{aligned}$$

Berechnung des Phasen- und Reaktionsgleichgewichtes für 1200° K

Die freie Zusatzenthalpie des Mischens ΔG^E des vorliegenden Systems wird durch einen Ansatz nach *Redlich—Kister*³ beschrieben, wobei zusätzlich angenommen werden soll, daß sich ΔG^E durch die in den binären Systemen auftretenden Wechselwirkungsparameter wiedergeben läßt und daß ternäre und quartäre Konstanten⁴ zu vernachlässigen sind; d. h. man versucht ΔG^E durch die Wechselwirkung von je zwei Nachbarn unabhängig von jeweils dritten Nachbarn darzustellen.

$$\Delta G^E = Q_{12} + Q_{13} + Q_{14} + Q_{23} + Q_{24} + Q_{34}; \quad (9)$$

Q_{ij} ist hierbei gegeben durch

$$Q_{ij} = x_i x_j q_{ij} \quad (10)$$

und

$$q_{ij} = {}_0a_{ij} + {}_1a_{ij}(x_i - x_j) + {}_2a_{ij}(x_i - x_j)^2 + {}_3a_{ij}(x_i - x_j)^3, \quad (11)$$

wobei die Größen ${}_ka_{ij}$ die in dem binären System der Komponenten i und j auftretenden Wechselwirkungsparameter und x_i und x_j die Molenbrüche der betreffenden Komponenten bedeuten.

³ O. Redlich und A. T. Kister, Ind. Engng. Chem. **40**, 345 (1948).

⁴ Z. B. haben Redlich und Kister³ gezeigt, daß die genauen Messungen von M. Benedict, C. A. Johnson, E. Solomon und L. C. Rubin [Trans. Amer. Inst. Chem. Engrs. **41**, 371 (1945)] an dem ternären System n-Heptan—Methanol—Toluol mit Hilfe der binären Funktionen Q_{ij} sehr gut wiedergegeben werden können.

Das chemische Zusatzpotential μ_i^E der Komponente i erhält man nach:

$$\mu_i^E = \Delta G^E - \sum_{j \neq i} x_j \frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_j}. \quad (12)$$

So findet man für μ_1^E

$$\begin{aligned} \mu_1^E = & (1 - x_1) \{x_2 q_{12} + x_3 q_{13} + x_4 q_{14}\} - x_2 x_3 q_{23} - x_2 x_4 q_{24} - \\ & - x_3 x_4 q_{34} + (1 - x_1 + x_2) x_1 x_2 \bar{q}_{12} + (1 - x_1 + x_3) x_1 x_3 \bar{q}_{13} \\ & + (1 - x_1 + x_4) x_1 x_4 \bar{q}_{14} - (x_2 - x_3) x_2 x_3 \bar{q}_{23} \\ & - (x_2 - x_4) x_2 x_4 \bar{q}_{24} - (x_3 - x_4) x_3 x_4 \bar{q}_{34}. \end{aligned} \quad (13)$$

\bar{q}_{ij} ist hierbei als Abkürzung für

$$\bar{q}_{ij} = \frac{\partial q_{ij}}{\partial (x_i - x_j)} = {}_1 a_{ij} + 2 {}_2 a_{ij} (x_i - x_j) + 3 {}_3 a_{ij} (x_i - x_j)^2 \quad (14)$$

geschrieben.

Man erhält aus obiger Gleichung für μ_1^E sofort jene für μ_2^E , wenn man die Indizes 1 und 2 aller in (13) explizit auftretenden Molenbrüche und der Größen q_{ij} und \bar{q}_{ij} vertauscht und gleichzeitig $q_{ji} = q_{ij}$ und $\bar{q}_{ji} = -\bar{q}_{ij}$ setzt. In gleicher Weise kann man aus μ_1^E die Beziehungen für die chemischen Zusatzpotentiale der übrigen Komponenten erhalten.

Die Wechselwirkungskonstanten ${}_k a_{ij}$ für die binären Systeme Na—NaCl und K—KCl sind einer kürzlich erschienenen Arbeit entnommen⁵. Die flüssigen Zweistoffsysteme Na—KCl und K—NaCl treten in der Natur nicht auf, da sie vom Standpunkt der Reaktion (1) Nichtgleichgewichtszustände darstellen. Die Wechselwirkungskonstanten dieser beiden Systeme wurden als gleich angenommen und gleich dem Mittelwert der entsprechenden Parameter der Zweistoffe Na—NaCl und K—KCl gesetzt*.

Diese Wahl wird durch folgende Überlegungen nahegelegt. In der Reihe der Systeme Alkalimetall—Alkalihalogenid nimmt im flüssigen Zustand die kritische Lösungstemperatur mit zunehmendem Atomradius des Alkalimetalles ab. So beobachtet man im System Na—NaF eine kritische Entmischungstemperatur von 1180° C, im System K—KF von 904° C, während flüssiges Cs mit flüssigem CsF⁶ vollkommen mischbar ist. Die positiven Abweichungen vom idealen Mischungsverhalten sind offenbar umso geringer, je leichter das Metallatom unter Elektronenabgabe in das einwertige Ion übergeht und damit den Kationen des Salzes gleich bzw. ähnlich wird. In dem System Na—NaCl ist also bei Ersatz der Na-Atome durch K-Atome eine Abnahme des endergonen Charakters der Mischung zu erwarten, während umgekehrt im System K—KCl

* Bessere Wechselwirkungskonstanten für diese beiden hypothetischen Systeme ließen sich bei Vorliegen einer größeren Anzahl von Gleichgewichtsmessungen im Gesamtsystem bei konstanter Temperatur rückrechnen.

⁵ A. Neckel, Mh. Chem. **96**, 1617 (1965).

⁶ M. A. Bredig und H. R. Bronstein, J. Physic. Chem. **64**, 64 (1960).

der Ersatz von K durch Na zu einer Erhöhung des positiven Charakters von ΔG^E führen sollte.

Für das flüssige System NaCl—KCl ist von *Jellinek* u. Mitarb.^{7, 8} auf Grund von Partialdruckmessungen unmittelbar nachgewiesen worden, daß hier das *Raoult'sche* Gesetz über den gesamten Konzentrationsbereich gilt. Messungen der Mischungswärme ΔH^{M_i} an dem System Na—K⁹ haben gezeigt daß ΔH^{M_i} höchstens + 50 cal/Mol beträgt. Da die hier betrachteten Gleichgewichte bei wesentlich höheren Temperaturen untersucht werden, kann mit idealem Verhalten gerechnet werden. Auf Grund dieser Überlegungen wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Wechselwirkungskonstanten für die Berechnungen benützt.

Tabelle 1: Die für die Berechnungen benützten Wechselwirkungskonstanten $k_{a_{ij}}$ der binären Systeme (1200°K) in cal/Mol

Komponente i — Komponente j^*	$0^{a_{ij}}$	$1^{a_{ij}}$	$2^{a_{ij}}$	$3^{a_{ij}}$
Na—K	0	0	0	0
Na—NaCl	6670	— 210	1040	0
Na—KCl**	5505	— 595	530	— 520
K—NaCl**	5505	— 595	530	— 520
K—KCl	4340	— 980	20	— 1040
NaCl—KCl	0	0	0	0

* Vertauschung der Reihenfolge der Komponenten führt zu einer Vorzeichenumkehr für die Konstanten mit ungeradem k

** Dieser Wahl der Wechselwirkungskonstanten, die reine Rechengrößen darstellen, entspricht bei 1200°K eine Mischungslücke mit den Gleichgewichtskonzentrationen $x_{\text{Metall}}^I = 0,1315$ und $x_{\text{Metall}}^{II} = 0,7080$.

Bei der untersuchten Temperatur (1200° K) spaltet das System teilweise in zwei koexistente Phasen auf, nämlich in eine salzreiche und in eine metallreiche Phase, die mit I und II bezeichnet werden sollen. Das Phasengleichgewicht ist durch die Gleichheit der chemischen Potentiale μ_i der Komponenten in den beiden koexistenten Phasen bestimmt:

$$\mu_i^{II} - \mu_i^I = 0 \quad (i = 1, 2, 3, 4) \quad (15a, b, c, d)$$

$$\mu_i = RT \ln x_i + \mu_i^E. \quad (16)$$

Das in beiden Phasen eingestellte Reaktionsgleichgewicht ist durch die Bedingung

$$RT \ln \frac{x_K \cdot x_{\text{NaCl}}}{x_{\text{Na}} \cdot x_{\text{KCl}}} + \mu_K^E + \mu_{\text{NaCl}}^E - \mu_{\text{Na}}^E - \mu_{\text{KCl}}^E - RT \ln K_a = 0 \quad (17)$$

⁷ B. Greiner und K. Jellinek, Z. physik. Chem. **165**, 97 (1933).

⁸ H. Hintz und K. Jellinek, Z. Elektrochem. **42**, 187 (1936).

⁹ M. Kawakami, Z. anorgan. allgem. Chem. **167**, 345 (1927).

festgelegt. Berücksichtigt man ferner, daß die Summe der Molenbrüche in jeder Phase gleich 1 sein muß

$$\sum_i x_i^I = 1, \quad (18a) \quad \sum_i x_i^{II} = 1, \quad (18b)$$

so stehen den acht unbekanntem Molenbrüchen sieben Bestimmungsgleichungen gegenüber. Das System besitzt somit einen Freiheitsgrad, so daß ein Molenbruch frei vorgegeben werden kann.

Mit Hilfe der Beziehungen (18 a, b) wird für jede Phase ein Molenbruch durch die übrigen drei ausgedrückt und auf diese Weise aus den Gleichungen (15) und (17) eliminiert. Das verbleibende System von fünf simultanen Gleichungen mit sechs Unbekannten wird nach einem Iterationsverfahren gelöst. Man geht hierbei von der Gleichung (15 a)

$$\mu_1^{II} - \mu_1^I = 0 \quad (15 a)$$

aus, gibt eine Unbekannte, z. B. x_3^{II} , vor, und wählt Näherungswerte $[(^{(0)}x_1^I, ^{(0)}x_2^I, ^{(0)}x_3^I, ^{(0)}x_1^{II}, ^{(0)}x_2^{II})]$ für die zu bestimmenden Unbekannten. Mit Hilfe dieser Startwerte wird der Absolutbetrag der Differenz $(\mu_1^{II} - \mu_1^I)$ berechnet. Nun ändert man den Molenbruch x_1^I von $^{(0)}x_1^I$ auf x_1^I , indem man

$$x_1^I = ^{(0)}x_1^I + f ^{(0)}x_1^I$$

setzt (z. B. $f = 10^{-2}$) und prüft, ob der neue Wert x_1^I die Gl. (15 a) besser erfüllt als $^{(0)}x_1^I$; d. h. man untersucht, ob

$$\begin{aligned} & \left| \mu_1 (^{(0)}x_1^{II}, ^{(0)}x_2^{II}, x_3^{II}) - \mu_1 (x_1^I, ^{(0)}x_2^I, ^{(0)}x_3^I) \right| < \\ & \left| \mu_1 (^{(0)}x_1^{II}, ^{(0)}x_2^{II}, x_3^{II}) - \mu_1 (^{(0)}x_1^I, ^{(0)}x_2^I, ^{(0)}x_3^I) \right| \end{aligned}$$

ist.

Ist dies nicht der Fall, so wird nachgesehen, ob

$$x_1^I = ^{(0)}x_1^I - f ^{(0)}x_1^I$$

eine Verbesserung darstellt. Trifft dies auch nicht zu, so wählt man für f einen kleineren Wert und wiederholt dieses Verfahren so lange, bis man eine Verbesserung erzielt. Dieser erste Näherungswert $^{(1)}x_1^I$ für den Molenbruch x_1^I wird zur Berechnung eines ersten Näherungswertes für x_2^I herangezogen, wobei man von der Differenz

$$\mu_2 (^{(0)}x_1^{II}, ^{(0)}x_2^{II}, x_3^{II}) - \mu_2 (^{(1)}x_1^I, ^{(0)}x_2^I, ^{(0)}x_3^I)$$

ausgeht und einen Wert $^{(1)}x_2^I$ sucht, der den Absolutbetrag dieser Differenz verkleinert. $^{(1)}x_1^I$ und $^{(1)}x_2^I$ werden zur Berechnung von $^{(1)}x_3^I$ verwendet usf. Sind auf diese Weise Verbesserungen für alle Unbekannten bestimmt worden, so wird das Iterationsverfahren mit dem neuen Satz von Näherungswerten $(^{(1)}x_1^I, \dots, ^{(1)}x_2^{II})$ wiederholt. Die Iteration wird abge-

brochen, wenn für alle Molenbrüche eine relative Änderung von 10^{-3} Prozent (d. h. $f = 10^{-5}$), sowohl in positiver als auch in negativer Richtung, keine Verbesserung mehr bewirkt. Dies bedeutet, daß die Ungenauigkeit

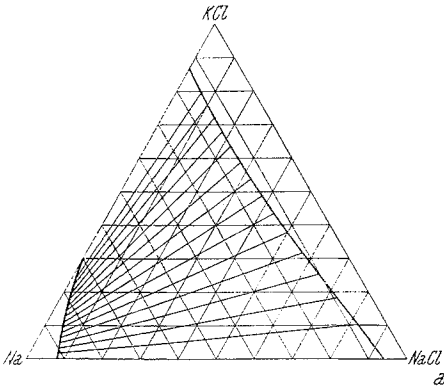


Abb. 2a

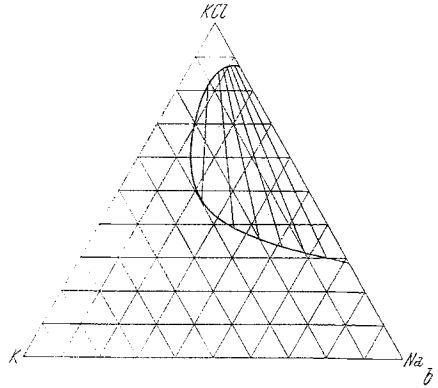


Abb. 2b

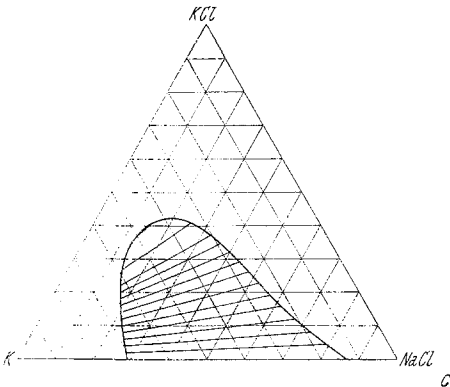


Abb. 2c

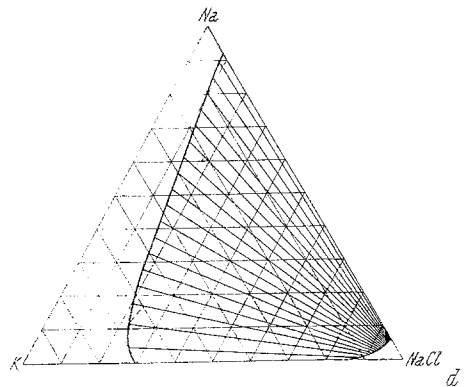


Abb. 2d

Abb. 2. Verlauf der Löslichkeitskurven und der Konoden der hypothet.

- Systeme (1200 °K):
 a) KCl—Na—NaCl,
 b) KCl—K—Na,
 c) KCl—K—NaCl,
 d) Na—K—NaCl

in den Molenbrüchen einige Einheiten der fünften Stelle nicht überschreiten wird.

Da dieses Verfahren einen großen Rechenaufwand erfordert, wurde es für eine elektronische Rechenanlage programmiert*.

* Herrn *Karlheinz Schwarz* danke ich für die Programmierung und die Durchführung der Rechnungen auf der Rechenanlage des Statistischen Institutes der Universität Wien (Burroughs Datatron 205).

Das Programm war weitgehend flexibel gestaltet, so daß es möglich war, zunächst unter Ausschaltung der Gleichgewichtsbedingung (17) und einer der Gln. (15) die Entmischungskurven der vier hypothetischen Dreistoffsysteme, die das Gesamtsystem aufbauen, zu berechnen. So sollte eine möglichst anschauliche Vorstellung von der Lage der Entmischungsfäche im Gesamtsystem gewonnen werden. Die berechneten Binodalkurven — sie stellen Schnitte der Binodalfäche des Gesamtsystems mit den Ebenen der hypo-

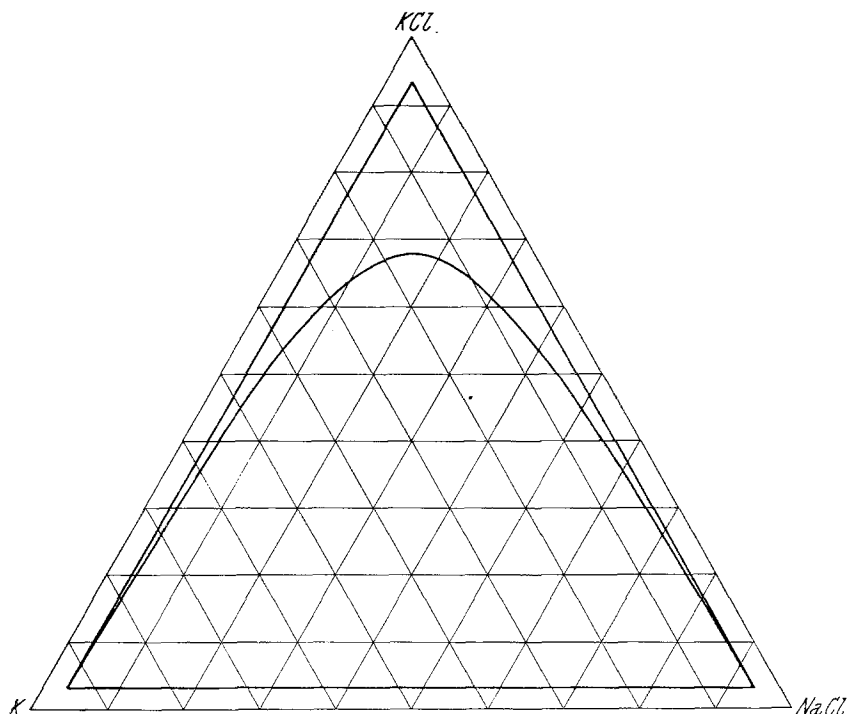


Abb. 3. Schnitt der Reaktionsfläche mit der Ebene $x_{Na} = 0,1$
(Projektion nach Schweinemarkers)

thetischen Dreistoffsysteme dar — und die Lagen der Konoden in den Dreistoffsystemen sind in den Abb. 2 a, b, c, d wiedergegeben.

Es sei darauf hingewiesen, daß diese Dreistoffsysteme die Bedingung für das Reaktionsgleichgewicht (17) nicht erfüllen und daher auch nicht realisiert werden können, da sofort die Reaktion (1) unter Bildung der vierten Komponente einsetzt.

Betrachtet man andererseits nur das Reaktionsgleichgewicht (1) ohne Berücksichtigung des Phasengleichgewichtes (15), so findet man, daß alle Konzentrationspunkte, die der Gleichgewichtsbedingung (17) genügen, im Tetraedermodell auf einer Fläche höherer Ordnung liegen, die „Reaktionsfläche“ genannt werden soll. Um eine Vorstellung von der Lage der Re-

aktionsfläche zu vermitteln, ist in Abb. 3 ihr Schnitt mit der Ebene $x_{Na} = 0,1$ dargestellt*.

Berücksichtigt man neben dem Reaktionsgleichgewicht zusätzlich das Phasengleichgewicht, so spalten alle Konzentrationspunkte der Reaktionsfläche, die innerhalb der Binodalfläche liegen, in zwei Phasen auf.

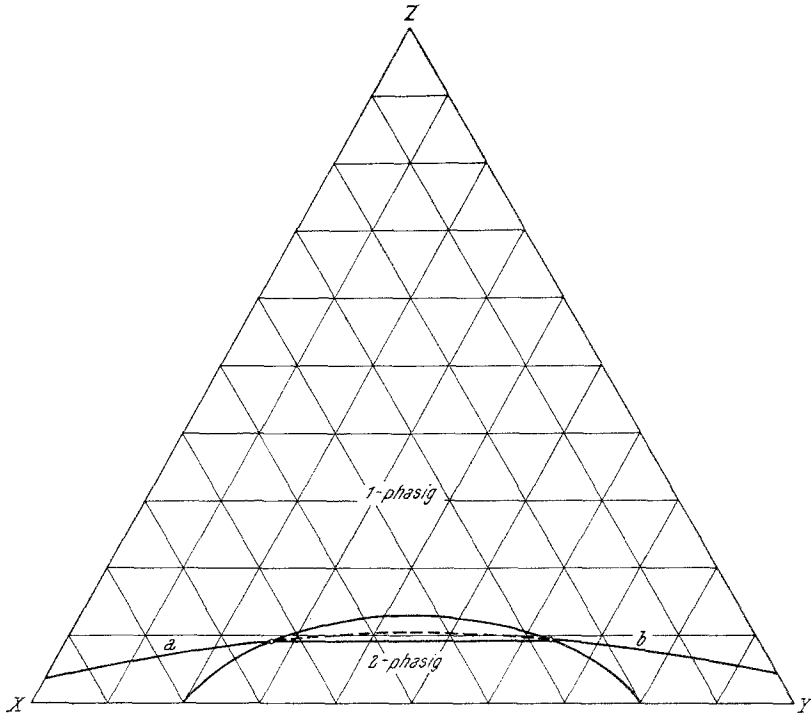


Abb. 4. Dreistoffsystem mit Reaktion $X + Y = Z$. Die Reaktionskurve entspricht einer Gleichgewichtskonstanten $K_a = 0,1$. Die Systeme $X - Z$ und $Y - Z$ verhalten

sich ideal, das System $X - Y$ regulär mit $\frac{a_{XY}}{RT} = 2,31$

* Für die Darstellung eines Konzentrationspunktes im Gesamtsystem ist in Abb. 3 und später in Abb. 5 von der Projektion nach *Schreinemakers* [Z. physik. Chem. **65**, 553 (1909)] Gebrauch gemacht. Bei dieser Darstellung projiziert man einen Konzentrationspunkt im Tetraedermodell senkrecht auf eine Basisfläche. Als Basisfläche wurde das System $K - NaCl - KCl$ gewählt. Um zu den ternären Koordinaten \bar{x}_K , \bar{x}_{NaCl} und \bar{x}_{KCl} zu gelangen, ist zu den Molbruch dieser Komponenten im Vierstoffsystem $\frac{x_{Na}}{3}$ zu addieren. Der Molbruch von Na wird zu dem Konzentrationspunkt im Basissystem hinzugeschrieben. Umgekehrt gewinnt man aus den ternären Koordinaten durch Subtraktion von $\frac{x_{Na}}{3}$ die Molbrüche im Vierstoffsystem.

Die *beiden* Bedingungen entsprechenden Konzentrationen liegen auf den Schnittlinien der Reaktionsfläche mit der Binodalfäche.

Um die Verhältnisse besser überblicken zu können, sei als einfaches Beispiel folgendes System betrachtet: Die Komponenten *X* und *Y* reagieren unter Bildung von *Z*



Tabelle 2. Berechnete Gleichgewichtskonzentrationen* im System Na—K—NaCl—KCl(1200° K)

Nr.	Salzreiche Phase				Metallreiche Phase			
	x_{Na}	x_{K}	x_{NaCl}	x_{KCl}	x_{Na}	x_{K}	x_{NaCl}	x_{KCl}
1	0,0737	0,0011	0,8581	0,0671	0,9200	0,0117	0,0575	0,0108
2	0,0829	0,0026	0,7917	0,1228	0,9000	0,0229	0,0568	0,0204
3	0,0908	0,0044	0,7318	0,1731	0,8800	0,0342	0,0561	0,0296
4	0,1002	0,0076	0,6532	0,2390	0,8500	0,0516	0,0553	0,0431
5	0,1100	0,0141	0,5470	0,3288	0,8000	0,0811	0,0543	0,0647
6	0,1148	0,0216	0,4637	0,3999	0,7500	0,1110	0,0533	0,0857
7	0,1163	0,0314	0,3851	0,4671	0,6900	0,1471	0,0521	0,1108
8	0,1149	0,0420	0,3230	0,5201	0,6300	0,1831	0,0508	0,1362
9	0,1117	0,0533	0,2727	0,5624	0,5700	0,2184	0,0494	0,1623
10	0,1072	0,0656	0,2307	0,5966	0,5100	0,2525	0,0478	0,1897
11	0,1018	0,0791	0,1949	0,6241	0,4500	0,2849	0,0462	0,2190
12	0,0961	0,0945	0,1636	0,6458	0,3900	0,3149	0,0444	0,2507
13	0,0904	0,1131	0,1354	0,6611	0,3300	0,3416	0,0424	0,2860
14	0,0854	0,1372	0,1094	0,6680	0,2700	0,3627	0,0403	0,3270
15	0,0830	0,1727	0,0849	0,6594	0,2100	0,3728	0,0387	0,3785
16	0,0883	0,2233	0,0644	0,6240	0,1600	0,3617	0,0389	0,4394

* Da für die Molenbrüche in dieser Tabelle gerundete Werte angegeben sind, ist ihre Summe nicht in allen Fällen gleich 1.

Die binären Systeme *X—Z* und *Y—Z* mögen sich ideal verhalten, während das System *X—Y* eine Mischungslücke aufweist. Die dem Reaktionsgleichgewicht gehorchenden Konzentrationspunkte liegen auf der in Abb. 4 dargestellten „Reaktionskurve“. Die Reaktionskurve schneidet die Binodalkurve in zwei Punkten, die koexistenten Punkten des Phasengleichgewichtes entsprechen und die durch eine Konode verbunden sind. Dieses Konzentrationspaar ist das einzige Zweiphasengleichgewicht, das bei vorgegebenem Druck und vorgegebener Temperatur in diesem System auftreten kann. Entlang der mit *a* und *b* bezeichneten Kurvenstücke ist das System einphasig.

Völlig analoge Verhältnisse liegen in einem System mit vier (abhängigen) Komponenten vor. Um die Konzentrationen der im Gleichgewicht auftretenden Zweiphasenpunkte zu ermitteln, sind neben dem Reaktionsgleichgewicht auch die Bedingungen für das Phasengleichgewicht zu berücksichtigen.

Das Ergebnis dieser Rechnungen für das untersuchte System zeigt Tab. 2 und Abb. 5, in der, unter Benützung der *Schreinemakers*schen Projektion, eine Auswahl jener Konzentrationspunkte und Konoden eingezeichnet ist, in denen das Reaktionsgleichgewicht in zwei Phasen aufspaltet*.

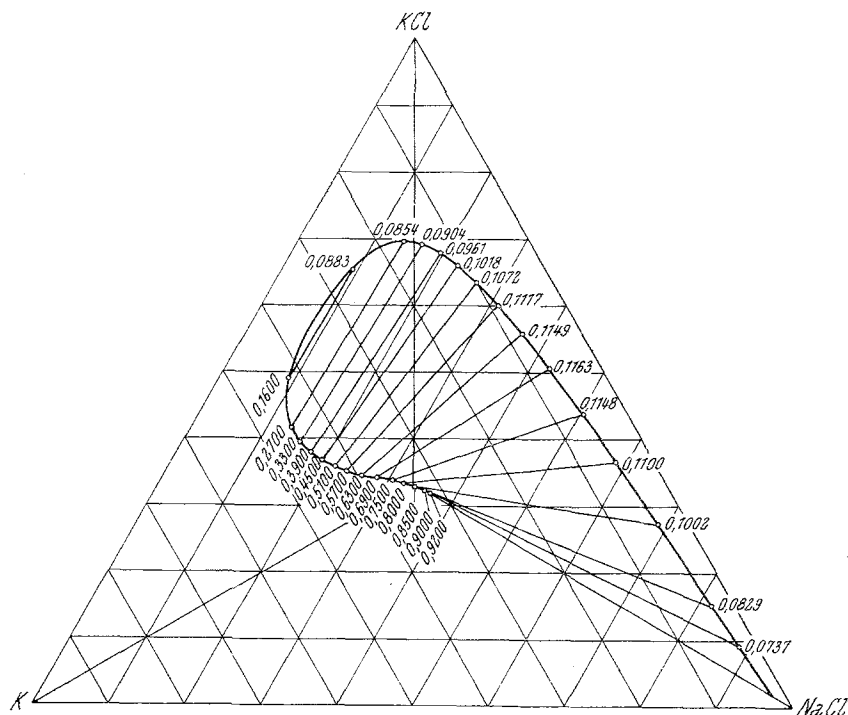


Abb. 5. Schnittlinie der Reaktionsfläche mit der Binodalfläche für das System NaCl—KCl—Na—K bei 1200 °K (Projektion nach *Schreinemakers*)

Berechnung der Gleichgewichtskonstante K_a auf Grund von experimentell bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen

Da man mit Hilfe der in Tab. 1 angegebenen Wechselwirkungskonstanten nach Gl. (13) die chemischen Zusatzpotentiale μ_i^B und damit die Aktivitätskoeffizienten der Komponenten berechnen kann, ist es nun möglich, experimentell bestimmte Gleichgewichtskonzentrationen in Aktivitäten umzurechnen.

Die chemischen Zusatzpotentiale μ_i^B , die man mit Hilfe der Wechselwirkungskonstanten der Tab. 1 berechnet, beziehen sich jedoch auf eine

* Eine nähere Betrachtung zeigt, daß bei der gewählten Temperatur in dem vorliegenden System keine Dreiphasengebiete auftreten.

Temperatur von 1200° K, während die in Tab. 1 einer vorhergehenden Arbeit¹ zusammengestellten Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1140° und 1243° K bestimmt wurden. Der dadurch in den Aktivitätskoeffizienten f_i bedingte Fehler sollte aber innerhalb der hier benützten Näherungen zu vernachlässigen sein. Die Aktivitätskoeffizienten werden nach

$$\ln f_i = \frac{\mu_i^E}{RT} \quad (19)$$

berechnet, wobei T die experimentelle Gleichgewichtstemperatur bedeutet.

Die berechneten Aktivitäten sind aus Tab. 3 zu entnehmen. Im Gleichgewicht sollten natürlich die Aktivitäten einer Komponente in beiden Phasen gleich sein. Diese Bedingung ist auch für KCl und NaCl weitgehend erfüllt. Die Aktivitäten von Na und K zeigen jedoch systematische Abweichungen. Die Aktivität von Na in der Metallphase ist in fast allen Fällen deutlich kleiner als jene in der Salzphase. Bei K hingegen beobachtet man das entgegengesetzte Verhalten. Die Aktivität in der metallreichen Phase ist stets größer als in der salzreichen Phase. Dieser Befund mag seine Ursache in Fehlern bei der experimentellen Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen haben. Ebenso ist es aber auch möglich, daß der benützte Ansatz und die näherungsweise Festlegung der Wechselwirkungskonstanten zu systematischen Fehlern in den berechneten Aktivitätskoeffizienten von Na und K führen, während die Aktivitätskoeffizienten von NaCl und KCl weitgehend richtig wiedergegeben werden.

In der vorletzten Spalte der Tab. 3 sind die aus den Aktivitäten berechneten Gleichgewichtskonstanten K_a angegeben, und in der letzten Spalte findet man zum Vergleich die Werte für K_a , die sich aus der Beziehung für ΔG_T (6) ergeben. Die aus den Aktivitäten der metallreichen Phasen ermittelten Werte für K_a sind im Mittel um etwa den Faktor 2 kleiner als die aus thermodynamischen Daten erhaltenen Konstanten. Die Ursache dafür, daß die K_a -Werte für die salzreiche Phase alle kleiner sind als jene für die metallreiche Phase mag wiederum in möglichen Fehlern bei der Bestimmung der experimentellen Gleichgewichtskonzentrationen bei den angewandten hohen Temperaturen zu suchen sein. Die Unterschiede gegenüber den aus thermodynamischen Daten bestimmten Gleichgewichtskonstanten können auch durch die Ungenauigkeit der thermodynamischen Funktionen in diesem Temperaturbereich bedingt sein.

Obwohl die Aktivitätskoeffizienten der einzelnen Komponenten deutlich von dem Wert Eins abweichen, ist erstaunlicherweise die Aktivitätskonstante K_a nur wenig von K_x verschieden, so daß sich das Reaktionsgleichgewicht quasi ideal verhält.

Geht man bei der Herstellung des Systems von *einem* Metall (z. B. Na) und *einem* Salz (z. B. KCl) aus, und bezeichnet man den Molenbruch der Ausgangszusammensetzung, bezogen auf das Gesamtsystem, mit y' , so gilt, wie in¹ gezeigt wurde, folgende Gleichung:

$$y'_{\text{Na}} = \frac{x_{\text{K}}^{\text{M}} (x_{\text{Na}}^{\text{S}} + x_{\text{NaCl}}^{\text{S}}) + x_{\text{Na}}^{\text{M}} (x_{\text{NaCl}}^{\text{S}} - x_{\text{K}}^{\text{S}}) - x_{\text{NaCl}}^{\text{M}} (x_{\text{K}}^{\text{S}} + x_{\text{Na}}^{\text{S}})}{(x_{\text{K}}^{\text{M}} - x_{\text{NaCl}}^{\text{M}}) - (x_{\text{K}}^{\text{S}} - x_{\text{NaCl}}^{\text{S}})} \quad (20)$$

Tabelle 3

Versuchs- temp., °K	(Metallreiche Phase) [Salzreiche Phase]										$K_E \cdot 10^3$	$K_a \cdot 10^3$	K_a , thermodyn. · 10 ²
	x_{Na}	a_{Na}	x_K	a_K	x_{NaCl}	a_{NaCl}	x_{KCl}	a_{KCl}	x_{KCl}	a_{KCl}			
1243	(0,550	0,67)	(0,159	0,17)	(0,042	0,18)	(0,249	0,73)	(0,249	0,73)	4,9	6,3	19,9
	[0,155	0,72]	[0,031	0,12]	[0,158	0,17]	[0,656	0,73]	[0,656	0,73]	4,8	3,7	
1206	(0,565	0,66)	(0,182	0,19)	(0,039	0,19)	(0,214	0,72)	(0,214	0,72)	5,9	8,0	17,0
	[0,143	0,78]	[0,020	0,09]	[0,155	0,16]	[0,682	0,75]	[0,682	0,75]	3,2	2,4	
1180	(0,699	0,74)	(0,153	0,15)	(0,031	0,27)	(0,117	0,57)	(0,117	0,57)	5,8	10,1	15,1
	[0,106	0,72]	[0,026	0,13]	[0,156	0,16]	[0,712	0,76]	[0,712	0,76]	5,4	3,9	
1173	(0,603	0,67)	(0,190	0,19)	(0,023	0,15)	(0,184	0,74)	(0,184	0,74)	3,9	5,8	14,6
	[0,103	0,77]	[0,010	0,06]	[0,186	0,18]	[0,701	0,74]	[0,701	0,74]	2,6	1,9	
1158	(0,534	0,67)	(0,159	0,17)	(0,045	0,19)	(0,262	0,79)	(0,262	0,79)	5,1	6,5	13,6
	[0,174	0,86]	[0,022	0,09]	[0,156	0,17]	[0,648	0,71]	[0,648	0,71]	3,1	2,5	
1140	(0,512	0,70)	(0,133	0,15)	(0,064	0,24)	(0,291	0,77)	(0,291	0,77)	5,7	6,9	12,5
	[0,137	0,82]	[0,031	0,14]	[0,190	0,20]	[0,642	0,71]	[0,642	0,71]	6,7	4,9	

Benützt man diese Beziehung zusätzlich zu den Gln. (15), (17) und (18), dann ist das System bei vorgegebener Temperatur und vorgegebenem Druck eindeutig bestimmt. Die Lösung liefert das im Gleichgewicht vorliegende Konzentrationspaar. Wählt man z. B. $y'_{\text{Na}} = 0,476$, so erhält man die in Tab. 4 angegebenen Gleichgewichtskonzentrationen. Zum Vergleich sind die experimentellen Ergebnisse für 1206°K und $y'_{\text{Na}} = 0,478$ angeführt*.

Tabelle 4

Komponente		Na	K	NaCl	KCl
Salzphase	berechn. ($y'_{\text{Na}} = 0,476$)	0,110	0,059	0,251	0,580
	exp. ($y'_{\text{Na}} = 0,478$)	0,142	0,020	0,155	0,679
Metallphase	berechn. ($y'_{\text{Na}} = 0,476$)	0,540	0,236	0,049	0,175
	exp. ($y'_{\text{Na}} = 0,478$)	0,565	0,182	0,039	0,214

Der Unterschied zwischen berechneten und experimentellen Werten beträgt maximal 0,1 Einheiten im Molenbruch. In Hinblick auf den Näherungscharakter der Rechnungen und die Fehlermöglichkeiten bei den experimentellen Untersuchungen ist diese Übereinstimmung als befriedigend zu bezeichnen.

In den vorliegenden Überlegungen wurde die Gasphase außer acht gelassen. Bei Kenntnis der Dampfdrucke der Reinstoffe kann man jedoch mit Hilfe der bekannten Aktivitäten die Partialdrucke der Komponenten in der Dampfphase sofort berechnen, sofern man ideales Verhalten der Dämpfe voraussetzt.

Die in dieser Arbeit ausgeführten Rechnungen, die als Modellbetrachtungen anzusehen sind, zeigen, daß man bei Kenntnis der thermodynamischen Eigenschaften der binären Mischungen zu weitgehenden Aussagen über die Gleichgewichtsverhältnisse in komplexen Metall—Salz-Systemen gelangen kann. Diese Möglichkeit ist besonders deswegen von großem Interesse, weil die Untersuchung derartiger Gleichgewichte überaus schwierig ist und einen hohen experimentellen Aufwand erfordert.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. H. Nowotny, bin ich für die stete Förderung, die er mir zuteil werden läßt, zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. G. Víněk danke ich für wertvolle Diskussionen.

Für die freundliche Überlassung von Rechenzeiten bin ich dem Vorstand des Institutes für Statistik der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. S. Sagoroff, sowie Herrn Dr. G. Derflinger sehr verbunden.

* Der geringfügige Unterschied in den Bedingungen sollte keinen wesentlichen Unterschied in den Gleichgewichtskonzentrationen zur Folge haben.