

THERMODYNAMISCHE UNTERSUCHUNG DES SYSTEMS WISMUT- WISMUTTRIJODID

BRUNO PREDEL UND DIETER ROTHACKER

Institut für Metallforschung der Universität Münster, Münster, Westfalen (Deutschland)

(Eingegangen den 28. April, 1970)

ABSTRACT

The partial vapor pressures of BiI_3 over liquid Bi-BiI_3 solutions were determined in the temperature range from 400 to 540°C by a modified dew point method. The thermodynamic activities of BiI_3 show strong positive deviations from Raoult's law at high bismuth content and slight negative deviations at high BiI_3 concentrations. The enthalpies of mixing obtained calorimetrically show a tendency to compound formation at high salt contents (negative enthalpy of mixing up to -200 cal/mole) whereas a clearly defined tendency to demixing is expressed in the positive enthalpies of mixing (up to 1700 cal/mole) at high metal concentration. The entropies of mixing show an analogous dependence on the concentration. The heat contents and enthalpies of melting of BiI_3 and of bismuth, which are necessary for the determination of the enthalpies of mixing, were determined too.

ZUSAMMENFASSUNG

Nach einer modifizierten Taupunktmethode sind die Partialdampfdrucke des BiI_3 über flüssigen Bi-BiI_3 -Lösungen im Temperaturbereich zwischen 400 und 540°C bestimmt worden. Die thermodynamischen Aktivitäten des BiI_3 weisen bei hohen Wismutgehalten starke positive und bei hohen BiI_3 -Konzentrationen schwache negative Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz auf. Die kalorimetrisch ermittelten Mischungsenthalpien zeigen ebenfalls bei hohen Salzgehalten Verbindungstendenz an (negative Mischungsenthalpie bis zu -200 cal/Mol), während bei hohen Metallkonzentrationen in den positiven Mischungsenthalpien (bis zu 1700 cal/Mol) eine ausgeprägte Entmischungstendenz zum Ausdruck kommt. Auch die Mischungsentropien zeigen einen analogen Gang mit der Mischphasenkonzentration. Die zur Bestimmung der Mischungsenthalpien erforderlichen Wärmeinhalte und Schmelzenthalpien des BiI_3 und des Wismuts sind neu bestimmt worden.

EINFÜHRUNG

Obwohl die Existenz von flüssigen Lösungen aus Metallen und ihren Halogeniden seit langem bekannt ist und insbesondere in letzter Zeit eine Reihe verschieden-

artiger Untersuchungen an Metall-Salz-Systemen durchgeführt wurde, herrscht über die Natur dieser Mischphasen keine völlige Klarheit¹. Insbesondere Systeme, die als Metallkomponente ein Element enthalten, das im Periodensystem auf die Übergangsmetalle folgt, sind hinsichtlich der Bindungs- und Strukturverhältnisse recht unübersichtlich. Um einen Beitrag zur Erschliessung der energetischen Verhältnisse derartiger Mischphasen zu liefern, schien es nützlich, ihre thermodynamischen Eigenschaften zu untersuchen. Es lag nahe, die ersten Untersuchungen dieser Art am System Bi-BiJ₃ durchzuführen, das dafür insofern gut geeignet ist, als diese Metall-Salz-Gemische keine große Reaktivität gegenüber den üblichen Behältermaterialien besitzen und einen noch gut zu beherrschenden Dampfdruck in dem für eine Untersuchung interessierenden Temperaturbereich aufweisen. Zudem ist das für eine erste Orientierung nützliche Zustandsdiagramm vollständig bekannt.

Thermodynamische Überschussfunktionen des Systems Wismut-Wismuttrijodid waren unseres Wissens bisher noch nicht ermittelt worden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diese Daten experimentell zu erschliessen. Es ist bekanntlich prinzipiell möglich, alle zur thermodynamischen Beschreibung einer Mischphase erforderlichen Zustandsfunktionen durch Bestimmung der thermodynamischen Aktivitäten einer Komponente und deren Temperaturabhängigkeit zu ermitteln. Die freien Mischungsenthalpien, ΔG , die Mischungsenthalpien, ΔH , und die Mischungsentropien, ΔS , können dabei allerdings nicht mit gleich guter Genauigkeit gewonnen werden. Während die thermodynamischen Aktivitäten in der Regel recht präzise zu ermitteln sind, so dass auch genaue integrale freie Mischungsenthalpien resultieren, ist die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten naturgemäss oft mit einem beträchtlich grösseren Fehler behaftet. Es ist daher zweckmässig, Werte für ΔH in einem unabhängigen Experiment zu ermitteln. Durch Kombination der aus Aktivitätsmessungen erhaltenen ΔG - und anderweitig direkt gemessenen ΔH -Werte sind dann entsprechend zuverlässige Mischungsentropien zu erwarten.

Im Hinblick auf diese Gegebenheit wurden neben der Ermittlung thermodynamischer Aktivitäten auch kalorimetrische Bestimmungen der Mischungsenthalpien der flüssigen Mischphasen in Angriff genommen. Da für die Auswertung der kalorimetrischen Ergebnisse die Kenntnis der spezifischen Wärmen und der Schmelzenthalpien der Randkomponenten des Systems erforderlich ist, diesbezügliche Daten indessen noch nicht mit hinreichender Genauigkeit vorliegen, war ihre Bestimmung unentbehrlich.

EXPERIMENTELLE HINWEISE

Messung des Partialdampfdrucks des BiJ₃

Aufgrund des erheblichen Partialdampfdruckunterschiedes zwischen Wismut und Wismuttrijodid über flüssigen Bi-BiJ₃-Mischphasen erwies sich eine Variante der Taupunktmethode, die sich bereits früher bei der Untersuchung metallischer Systeme bewährt hatte², zur Bestimmung der BiJ₃-Partialdampfdrucke als besonders gut geeignet. Die Versuchsanordnung ist in der Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Im

evakuierten Reaktionsrohr wird bei L reines Wismut und auf der anderen Seite reines BiJ₃ vorgegeben und eine bestimmte Temperaturdifferenz ($T_L - T_{\text{BiJ}_3}$) zwischen den Enden des Reaktionsrohres eingestellt. Das leicht flüchtige BiJ₃ destilliert dabei so lange zum vorgegebenen Metall hin, bis dort eine dem Dampfdruckgleichgewicht

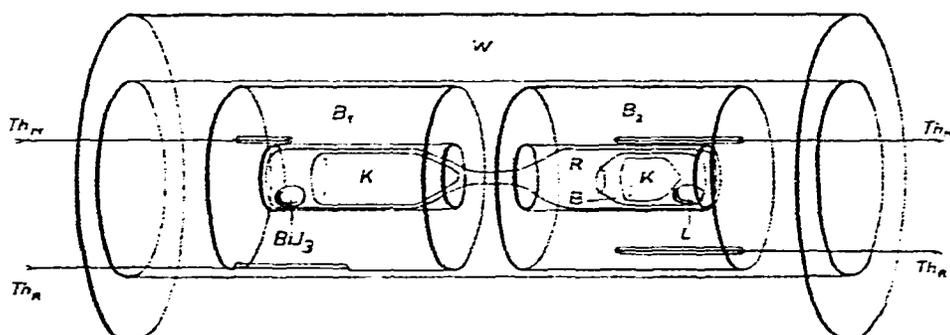


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Bestimmung der Partialdampfdrücke des BiJ₃ über flüssigen Bi-BiJ₃-Lösungen; W = Heizofen, B₁ und B₂ = Metallblöcke aus zunderfestem Stahl, R = Reaktionsrohr aus Duranglas, B = Behälter für Metall-Salz-Lösungen, L, K = Füllkörper aus Glas zur Abschirmung der Reaktionsräume, Th_M und Th_R = Mess- bzw. Regelthermoelemente.

entsprechende Metall-Salz-Konzentration erreicht ist. Diese wird nach dem Versuch analytisch oder im einfachsten Falle durch direktes Auswägen ermittelt. Die Dampfdruckkurve des BiJ₃ ist aus den Messungen von D. Cubicciotti und F. J. Keneshea³ bekannt. Damit ist auch der Partialdampfdruck p_{BiJ_3} über der eingestellten Mischphasenkonzentration für die vorgegebene Temperatur gegeben. Wie noch weiter unten gezeigt werden wird, ist der mögliche Anteil wismutreicher Molekelarten in der Dampfphase im System Bi-BiJ₃ so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

Um eine hinreichend lange temperaturkonstante Zone im Bereich der Mischphase bzw. des Trihalogenids im Reaktionsrohr aufrecht zu erhalten, wurden massive Zylinder aus zunderfestem Stahl über die Enden des Gefäßes geschoben. Mit geeichten Thermoelementen und einer geeigneten Regeleinrichtung gelang es, während des Versuches die Temperatur T_L und T_{BiJ_3} auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ einzuhalten und zu messen.

Um störende Rückdestillationen bei der Entnahme des Reaktionsrohres aus dem Ofen zu vermeiden, war das Gefäß in der Mitte zu einer Kapillare ausgezogen, die zudem abgeschmolzen werden konnte, um die von ihr verbundenen Reaktionsräume nach dem Versuch voneinander zu trennen. Bei Dampfdrücken oberhalb einer Atmosphäre musste naturgemäss abgekühlt werden, bis der Druck im Reaktionsgefäß hinreichend klein war. Währenddessen konnten in gewissen Umfang störende Hin- und Rückdestillationen auftreten, die im wesentlichen für die starke Streuung der Messergebnisse bei den höheren Versuchstemperaturen verantwortlich sind.

Kalorimetrische Untersuchungen

Zur kalorimetrischen Ermittlung von Mischungsenthalpien sind bekanntlich verschiedene Methoden entwickelt worden, von denen die Vermischung der beiden

flüssigen Komponenten in einem Kalorimeter eine unmittelbare Bestimmung von ΔH ermöglicht. Dieses Verfahren ist indessen im Falle der Wismut-Wismuthalogenid-Systeme experimentell kaum durchführbar, da die Wismuthalogenide bei den erforderlichen hohen Vermischungstemperaturen bereits einen erheblichen Dampfdruck haben. Selbst beim Bi-BiJ₃, das die günstigsten Verhältnisse aufweist, beträgt der Dampfdruck des Trihalogenids beim kritischen Entmischungspunkt der Mischungslücke des Systems ($t_k = 456^\circ\text{C}$) schon 0,4 Atm.

Für den vorliegenden Fall erschien die Bestimmung der Mischungsenthalpien aus den Wärmegehalten der flüssigen Mischphasen und denen ihrer Komponenten als am besten geeignet. Der einfachste Fall der Auswertung ergibt sich dabei, wenn die flüssige Mischphase nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur vollständig in Wismut und Trihalogenid zerfällt. Gemäss dem bisher bekannten Zustandsdiagramm Bi-BiJ₃ ist dies, sofern sich die Phasengleichgewichte einstellen, nicht der Fall (vgl. Abb. 6). Es ist die Bildung des Subjodids BiJ zu erwarten, das bei Zimmertemperatur beständig ist. Die effektive Bildungsgeschwindigkeit des Subhalogenids ist indessen sehr gering⁴, so dass sich in rasch abgekühlten Proben die Phasengleichgewichte nicht einstellen und das Subhalogenid nicht in beträchtlichem Umfang auftritt.

Zur Bestimmung der Wärmeinhalte diente ein adiabatisches Fallkalorimeter, das in Abb. 2 schematisch dargestellt ist. Es besteht aus 2 massiven Kupferblöcken, die thermisch voneinander isoliert in einem Dewargefäss untergebracht sind. Die in einer

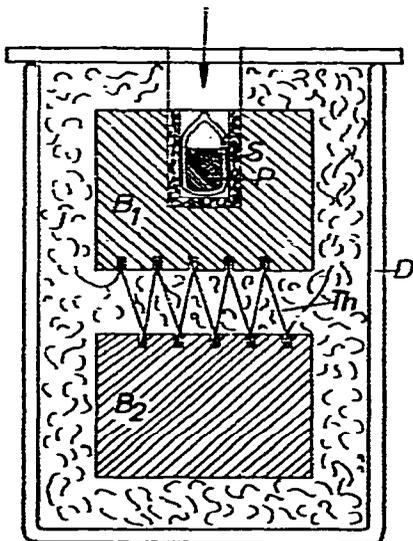


Abb. 2. Schematische Darstellung des adiabatischen Kalorimeters zur Bestimmung von Wärmegehalten; B₁ und B₂ = Kupferblöcke, D = Dewar-Gefäß, P = Probe in einer Glasampulle, S = Silberwolle zur mechanischen Dämpfung des Ampullenaufschlags, J = Isoliermaterial, Th = Thermosäule.

Glasampulle eingeschmolzene Probe fällt aus einem Ofen vorgegebener Temperatur in eine Bohrung des oberen der beiden Kupferblöcke. Die durch die von der Probe eingebrachte Wärmemenge erzeugte Temperaturerhöhung dieses Kupfer-

blocks gegenüber dem zweiten Kupferblock wird mit einer geeigneten Thermosäule als Funktion der Zeit registriert. Die Registrierkurve wurde in üblicher Weise ausgewertet. Zur Bestimmung der Mischungsenthalpie der flüssigen Mischphasen wurden die Wärmeinhaltsmessungen an den einzelnen Proben 4–6 mal wiederholt und aus den Einzelergebnissen der Mittelwert gebildet.

Eine Eichung des Kalorimeters durch Joulesche Wärme hat sich bei der angewandten Konstruktion der Versuchsanordnung nicht bewährt. Es wurde daher mit den bekannten Wärmeinhalten des Kupfers und mit der Schmelzwärme des Quecksilbers geeicht. Die anhand dieser beiden Eichmetalle erzielten Einzelwerte stimmen auf 0,3% miteinander überein. Der Wärmeinhalt des als Ampullenmaterial verwendeten Glases wurde getrennt bestimmt und bei der Auswertung jeweils entsprechend berücksichtigt.

Substanzen

Als Ausgangsmaterialien für die Untersuchungen dienten Wismut mit 99,9995% Bi und Wismuttrijodid, das aus diesem Metall und analysenreinem Jod von Merck hergestellt wurde.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von BiJ₃ angegeben^{5,6}. Sie sind indessen für die Darstellung grösserer Mengen des Salzes ungeeignet. Es ist zudem fraglich, ob man mittels dieser Methoden, die von der Reaktion des Wismuts mit Jod in organischen Lösungsmitteln ausgehen, überhaupt reines Trihalogenid erhalten kann, da die Gefahr von Nebenreaktionen erheblich ist. Das BiJ₃ wurde daher in unserem Falle unmittelbar aus den Elementen durch Erhitzen des entsprechenden Gemenges in einem evakuierten Glasrohr hergestellt. Nach der Reaktion wurde das Produkt 3 Tage lang wenig oberhalb seines Schmelzpunktes (407°C) zur restlosen Homogenisierung getempert und durch Sublimation im Vakuum gereinigt.

ERGEBNISSE

(1) Wärmeinhalte und Schmelzenthalpie des Wismuts

Die Schmelzenthalpie des reinen Wismuts ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Die Ergebnisse streuen indessen beträchtlich, wie aus Tabelle I ersichtlich ist.

Die von uns für eine Kalorimetertemperatur von 20°C ermittelten Wärmeinhalte des reinen Wismuts im Temperaturbereich zwischen 100 und 550°C sind in Abb. 3 als Funktion der Temperatur dargestellt. Die resultierenden mittleren spezifischen Wärmen für das flüssige und feste Wismut sowie die Schmelzenthalpie sind in Tabelle I angegeben und den vorliegenden Literaturdaten gegenübergestellt.

(2) Wärmeinhalte und Schmelzenthalpie des BiJ₃

Die gewonnenen Wärmeinhalte des BiJ₃ sind in Abb. 4 als Funktion der Temperatur wiedergegeben. Die Schmelzenthalpie der Verbindung ergibt sich

TABELLE I

SCHMELZENTHALPIE UND MITTLERE SPEZIFISCHE WÄRMEN DES WISMUTS

Autoren	Schmelzenthalpie (cal/g-Atom bei 271°C)	Spez. Wärmen (cal/g-Atom pro Grad bei 271°C)	
		Fest	Flüssig
O. Kubaschewski und G. Schrag ⁷	2630		
E. Pelzel ⁸	2700		
O. Kubaschewski und E. L. Evans ⁹	2600 ± 50		
W. Oelsen und Mitarb. ¹⁰⁻¹³	2720 ± 10		
	2690		
	2730		
	2680		
	2730 ± 5		
R. Hultgren und Mitarb. ¹⁴	2600 ± 100	6,8	7,6
Diese Arbeit	2665 ± 40	6,74	7,69

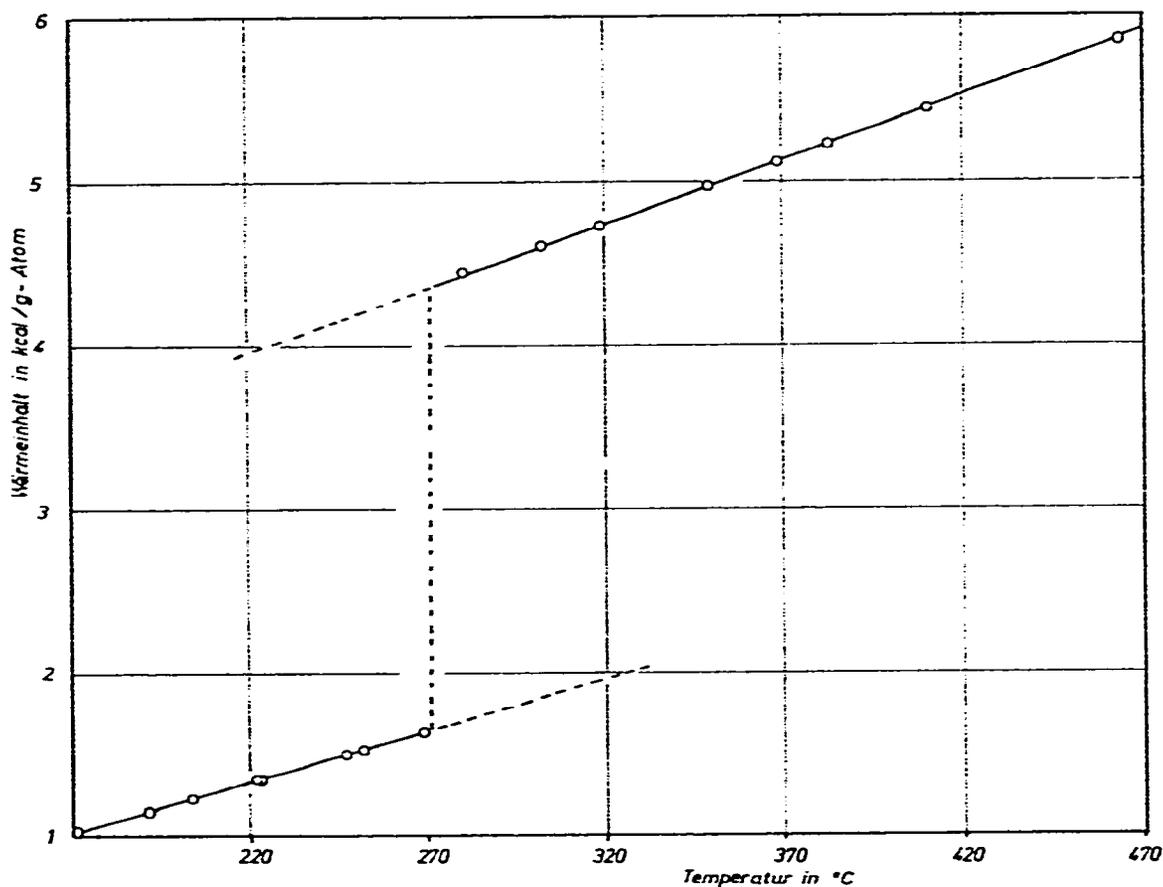


Abb. 3. Wärmeinhalte des Wismuts.

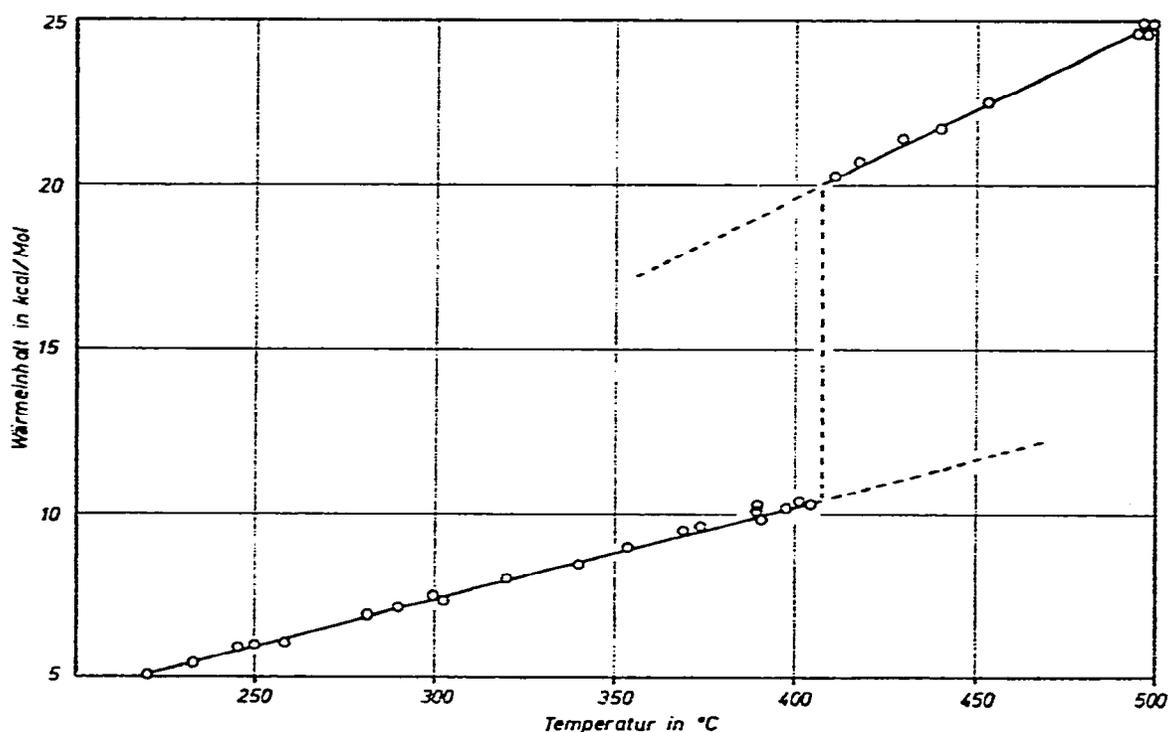


Abb. 4. Wärmeinhalte des Wismuttrijodids.

unmittelbar aus dem Wärmeinhaltssprung am Schmelzpunkt (407 °C). Der resultierende Wert ist gemeinsam mit den erhaltenen mittleren spezifischen Wärmen des Wismuttrijodids in Tabelle II wiedergegeben. Die Schmelzenthalpie stimmt innerhalb unserer Fehlergrenzen mit der von L. E. Topol und L. D. Ransom¹⁵ angegebenen

TABELLE II

SCHMELZENTHALPIE UND MITTLERE SPEZIFISCHE WÄRMEN DES WISMUTTRIJODIDS

Autoren	Schmelzenthalpie (cal/Mol)	Mittlere spez. Wärme (cal/Mol pro Grad)	
		Fest	Flussig
L. E. Topol und L. D. Ransom ¹⁵	9410		
W. Kurbatow ¹⁶		25,4	
Diese Arbeit	9550 ± 160	28,2	42,3

überein. Die spezifische Wärme des festen BiJ₃ finden wir deutlich höher als W. Kurbatow¹⁶. Für das flüssige BiJ₃ liegen in der Literatur keine Vergleichsdaten vor. Der von uns gefundene Wert ist fast um den Faktor 2 grösser als die spezifische Wärme der Verbindung im festen Zustand.

(3) *Thermodynamische Aktivitäten des Wismuttrijodids*

Für wismutreiche Mischphasen des Systems Bi-BiJ₃ liegen einige Ergebnisse von Partialdampfdruckmessungen vor, aus denen allerdings keine weitgehenden Schlüsse gezogen werden können. Die Messungen wurden von D. Cubicciotti und F. J. Keneshea³ nach der Mitführungsmethode durchgeführt. Es wird dort dargelegt, dass sich in dem untersuchten Bereich bis zu 30 At.-% Bi praktisch keine Abweichungen vom Raoultischen Gesetz andeuten. Eine eingehende Betrachtung der von D. Cubicciotti und F. J. Keneshea³ mitgeteilten Partialdampfdruckwerte für 470°C zeigt indessen, dass eine schwache negative Abweichung vorhanden zu sein scheint. Auf weitere Einzelheiten soll unten eingegangen werden. Für den Bereich von 40 bis 100 At.-% Bi lagen bisher keine thermodynamischen Daten vor.

Hinweise für merkliche Anteile an Molekeln, die mehr Wismut enthalten, als der Zusammensetzung BiJ₃ entspricht, sind nach D. Cubicciotti und F. J. Keneshea³ nicht vorhanden. Durch genaue Analysen des in unseren Experimenten am kälteren Ende des Reaktionsrohres nach Gleichgewichtseinstellung zurückgebliebenen BiJ₃ konnten wir dies bestätigen. Selbst bei der höchsten angewandten Temperatur von 542°C konnte kein Transport von Wismut neben der Überführung von BiJ₃ festgestellt werden. Auch ein störender Anteil von Dimeren oder Polymeren ist aufgrund diesbezüglicher, von D. Cubicciotti, F. J. Keneshea, und C. M. Kelley¹⁷ an BiCl₃-Dampf durchgeführter Untersuchungen nicht anzunehmen.

Die thermodynamischen Aktivitäten wurden berechnet gemäss

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^0} \quad (1)$$

wobei p_A den Partialdampfdruck des BiJ₃ über der Lösung und p_A^0 den Dampfdruck des reinen BiJ₃ bei der Versuchstemperatur bedeuten.

Die Ergebnisse unserer Partialdampfdruckmessungen bei 542, 482, und 405°C sind in Form von Aktivitätsisothermen in Abb. 5 wiedergegeben. Die beiden höheren Versuchstemperaturen liegen oberhalb der kritischen Temperatur der Mischungslücke (456°C) und zeigen daher bei kleinen bis mittleren Wismutkonzentrationen einen zunächst regelmässigen Verlauf. Die Isotherme bei 405°C liegt unterhalb der Temperatur der vollständigen Mischbarkeit und weist entsprechend im Koexistenzgebiet der beiden flüssigen Phasen von der Bruttozusammensetzung unabhängige Aktivitäten auf. Die aus der Aktivitätsisotherme für 405°C erhaltliche Grenzlöslichkeit stimmt mit dem Zustandsdiagramm (vgl. Abb. 6) überein.

Alle Aktivitätswerte wismutreicher Mischphasen weichen in positiver Richtung von der Raoultischen Geraden ab. Darin deutet sich bereits in den homogenen Lösungen dieses Konzentrationsbereichs eine ausgeprägte Entmischungstendenz an. Die Aktivitätskurven für 542 und 482°C nähern sich zu mittleren Wismutgehalten hin der Raoultischen Geraden und schneiden sie schliesslich. Im Bereich geringer Wismutgehalte scheint demnach eine schwache Verbindungstendenz vorzuliegen.

Es sei indessen einschränkend erwähnt, dass mit abnehmendem Wismutgehalt die im Reaktionsrohr einzustellende Temperaturdifferenz zwischen Lösung und BiJ₃-

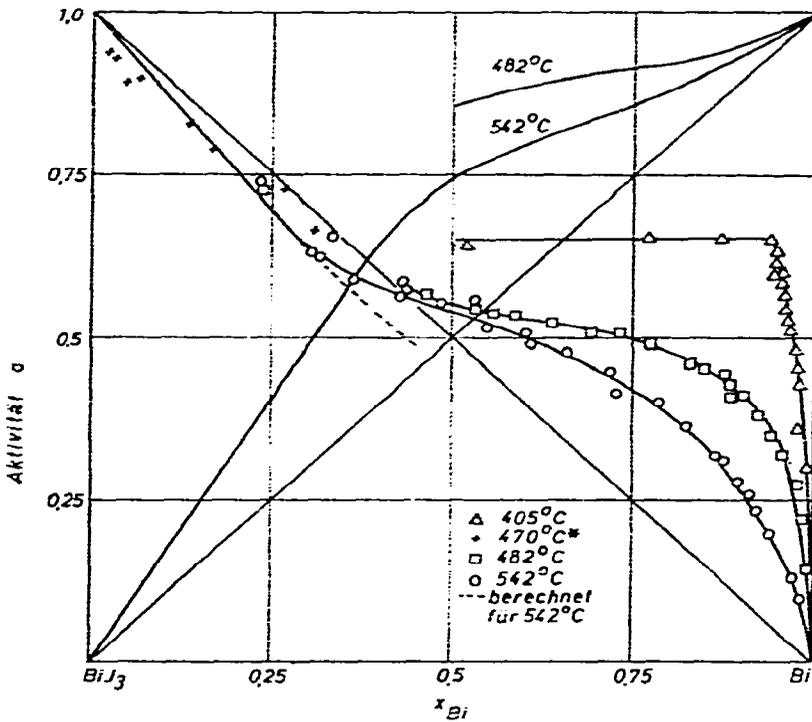


Abb. 5. Aktivitätsisothermen von Wismuttrijodid und Wismut im System Bi-BiJ₃ bei 405, 482, und 542°C; *nach Dampfdruckmessungen von D. Cubicciotti und F. J. Keneshea³, ---- aus dem Zustandsdiagramm berechnet gemäss Gl. (2).

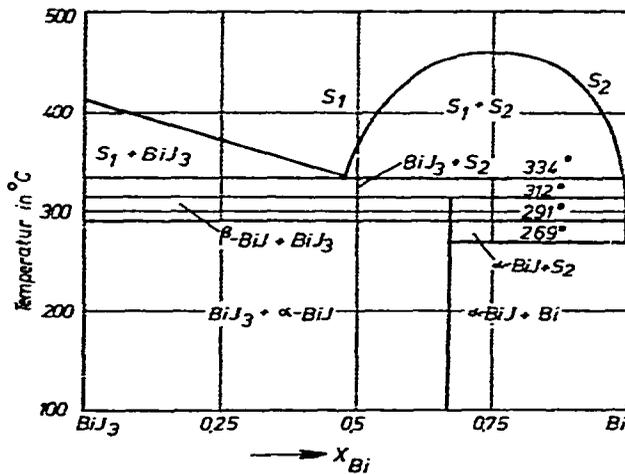


Abb. 6. Zustandsdiagramm Bi-BiJ₃ nach Lit. 4 und 18.

Probe zunehmend kleiner wird und damit der mit ihrer Bestimmung verbundene relative Fehler grösser. Entsprechend nimmt bei unserer Methode die Genauigkeit der Aktivitätsdaten mit steigendem Anteil der flüchtigen Komponente in der Mischphase ab. Ferner weist der Absolutwert des Partialdampfdrucks von BiJ₃ bei den hohen Versuchstemperaturen oberhalb der kritischen Temperatur bereits erhebliche

Beträge auf. Er nimmt naturgemäss mit steigender Konzentration der flüchtigen Komponente zu. Bei 542°C liegt er für BiJ₃-reiche Lösungen in der Grössenordnung von 0,4 Atm. Dadurch wird, wie bereits weiter oben erwähnt, die Durchführung der Experimente erheblich erschwert. Die starke Streuung der bei wismutarmen Mischphasen erzielten Ergebnisse lässt die hier auftretenden Unsicherheiten erkennen. An einer negativen Abweichung der Aktivitäten von der Raoult'schen Geraden bei Konzentrationen oberhalb 60 Mol-% BiJ₃ ist indessen aufgrund des Gesamtverlaufs der Isothermen bei 542 und 482°C kaum zu zweifeln. Dieser Befund ist auch mit den von D. Cubicciotti und F. J. Keneshea³ für 470°C erhaltenen Aktivitätsdaten vereinbar (vgl. Abb. 5). Es sei bemerkt, dass die von diesen Forschern angegebenen Fehlergrenzen bei mittleren Konzentrationen beträchtliche Beträge erreichen.

Eine weitere Stütze ergibt die Berechnung der Aktivitäten aus dem Zustandsdiagramm (vgl. Abb. 5^{18,4}). Unter Berücksichtigung der Gegebenheiten, dass keine merkliche Mischkristallbildung auftritt, ist die partielle freie Mischungsenthalpie der mit BiJ₃ im Gleichgewicht befindlichen Schmelze, $\overline{\Delta G}_{\text{BiJ}_3}^1$, gegeben durch

$$\overline{\Delta G}_{\text{BiJ}_3}^1 = -\frac{L^f}{T^f}(T^f - T) - T \int_T^{T^f} \frac{C_p^s - C_p^l}{T} dT + \int_T^{T^f} (C_p^s - C_p^l) dT \quad (2)$$

Dabei bedeuten L^f die molare Schmelzenthalpie, T^f die absolute Schmelztemperatur, C_p^s und C_p^l die Molwärmern für festes bzw. flüssiges BiJ₃.

Aus den für die Liquidustemperatur resultierenden $\overline{\Delta G}_{\text{BiJ}_3}^1$ -Werten können gemäss

$$\overline{\Delta G}_{\text{BiJ}_3}^1 = RT \ln a_{\text{BiJ}_3} \quad (3)$$

die zugehörigen Aktivitäten a_{BiJ_3} gewonnen und diese mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{d \ln a_{\text{BiJ}_3}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{\overline{\Delta H}_{\text{BiJ}_3}^1}{R} \quad (4)$$

auf eine gemeinsame Temperatur umgerechnet werden, um eine Aktivitätsisotherme zu erhalten. Die erforderlichen $\overline{\Delta H}_{\text{BiJ}_3}^1$ -Werte wurden unter Zugrundelegung des Modells der regulären Lösung gemäss

$$\overline{\Delta H}_{\text{BiJ}_3}^1 = RT \ln \frac{a_{\text{BiJ}_3}}{x_{\text{BiJ}_3}} \quad (5)$$

ermittelt. Die darin enthaltene Annahme, dass die Überschussentropien gleich null sind, ist allerdings eine grobe Näherung.

Die so für 542°C erhaltene Aktivitätsisotherme ordnet sich im Bereich hoher Wismutjodidkonzentrationen gut in den Verlauf der von uns gemessenen Werte ein, deutet aber die Überschneidung der Geraden des Raoult'schen Gesetzes zu hohen Wismutgehalten hin nicht an. Zu erkennen ist ferner, dass unsere Ergebnisse mit denen

von D. Cubicciotti und F. J. Keneshea³ gut übereinstimmen. Es sei bemerkt, dass dieser Vergleich trotz der Temperaturdifferenz von 72 °C unmittelbar durchführbar ist, weil die Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten infolge der geringen partiellen Mischungsenthalpien des BiJ₃ hier nur sehr klein ist.

(4) Thermodynamische Aktivitäten des Wismuts

Aus den thermodynamischen Aktivitäten der einen Komponente können in bekannter Weise durch Integration der Duhem-Margules-Gleichung die Aktivitäten der zweiten Komponente berechnet werden. Nach Einführung der Aktivitätskoeffizienten

$$f = \frac{a}{x} \quad (6)$$

wobei x den Molenbruch der betrachteten Komponente bedeutet, ergibt sich für unseren Fall folgende für die Auswertung geeignete Beziehung:

$$\log f_{\text{Bi}} = - \int_{\log f_{\text{BiJ}_3}^0}^{\log f_{\text{BiJ}_3}} \frac{x_{\text{BiJ}_3}}{x_{\text{Bi}}} d \log f_{\text{BiJ}_3} \quad (7)$$

Die Auswertung erfolgte zweckmässigerweise graphisch. Die erhaltenen thermodynamischen Aktivitäten des Wismuts sind in Abb. 5 mit eingezeichnet. Im gesamten Konzentrationsbereich treten merkliche positive Abweichungen von der Raoultischen Geraden auf.

(5) Partielle und integrale freie Mischungsenthalpien

Bei Kenntnis der thermodynamischen Aktivitäten sind bekanntlich gemäss Gl. (3) die partiellen und mit

$$\Delta G = x_A \overline{\Delta G}_A + x_B \overline{\Delta G}_B \quad (8)$$

auch die integralen freien Mischungsenthalpien der Mischphase gegeben. Die aus den gewonnenen Aktivitätsdaten für 542 °C erhaltenen freien Mischungsenthalpien sind in Abb. 7 als Funktion der Konzentration graphisch wiedergegeben.

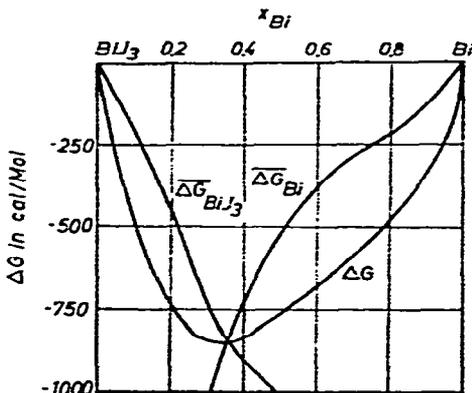


Abb. 7. Partielle und integrale freie Mischungsenthalpien flüssiger Bi-BiJ₃-Lösungen bei 542 °C.

(6) Partielle und integrale Mischungsenthalpien

Aus der Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Aktivitäten können gemäss Gl. (4) zunächst die partiellen und aus diesen die integralen Mischungsenthalpien berechnet werden. Die vorliegenden Aktivitätsdaten erlauben eine solche Auswertung bei mittleren und hohen Wismutgehalten. Die Ergebnisse sind in Abb. 8 in Abhängigkeit von der Mischphasenkonzentration dargestellt.

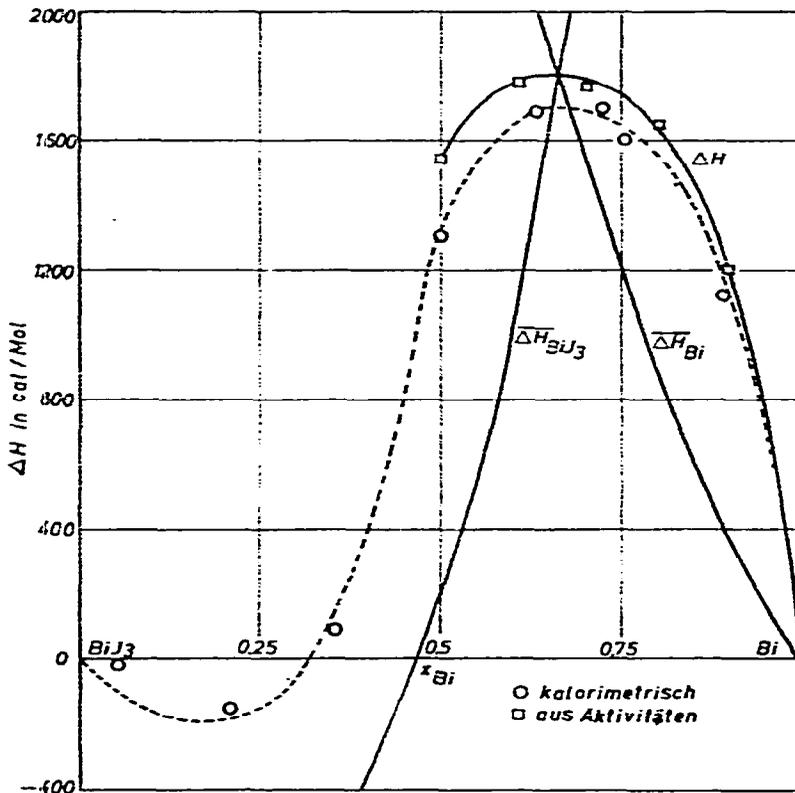


Abb. 8. Partielle und integrale Mischungsenthalpien flüssiger Bi-BiJ₃-Lösungen.

Um zu möglichst genauen Werten für die Mischungsentropien zu gelangen, ist es, wie bereits erwähnt, zweckmässig, die integralen Mischungsenthalpien in unabhängigen Experimenten zu bestimmen. Das erfolgte hier anhand von Wärmehaltmessungen mit dem eingangs beschriebenen adiabatischen Kalorimeter. Dabei wurden die Wärmehalte von in Duranglas eingeschlossenen Proben bestimmt, die von einer Temperatur, bei der die flüssige Lösung einphasig ist, in das Kalorimeter fielen und hier sehr rasch die Temperatur des Kalorimeters (20°C) annahmen.

Wie bereits erwähnt, trat bei dieser Abschreckbehandlung keine merkliche Bildung des Subhalogenids BiJ ein. In dem im Kalorimeter erreichten Endzustand bestand die Probe aus einem Gemenge von erstarrtem Trihalogenid und festem Wismut. Die vom Kalorimeter gemessene Wärmemenge setzt sich dementsprechend aus der bei der Entmischung der flüssigen Lösung in die geschmolzenen Komponenten auftretende Wärmetönung und der Summe der Wärmehalte (einschliesslich Schmelz-

wärme) der Komponenten zusammen. Naturgemäss ist auch der Wärmehalt des die Probe umschliessenden Ampullenmaterials zu berücksichtigen. Da die Wärmehalte samt der latenten Schmelzwärme für das Salz BiJ₃ einerseits und für das Wismut andererseits vorliegen, ist die Mischungsenthalpie unmittelbar zugänglich.

Es sei bemerkt, dass die so berechneten Mischungsenthalpien Differenzen zweier grosser Zahlen sind und damit bei kleinen Beträgen mit einem merklichen Fehler behaftet sein können. Die kalorimetrisch gemessenen Wärmemengen lagen in der Regel bei etwa 30 kcal/Mol, die Mischungsenthalpien betragen indessen weniger als 2 kcal/Mol. Dennoch ist, wie die erhaltenen Ergebnisse zeigen, die Streuung der Einzelwerte relativ gering.

Die für flüssige Bi-BiJ₃-Mischphasen ermittelten Mischungsenthalpien sind in Abb. 8 als Funktion der Lösungskonzentration dargestellt. Sie stimmen gut mit den aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivitäten erhaltenen integralen Mischungsenthalpiewerten überein.

Im wismutreichen Bereich treten erhebliche positive Mischungsenthalpien auf. Der Maximalwert von $\Delta H_{\max} = 1700 \text{ cal/g-At.}$ liegt bei 40 At.-% Bi. Auffällig ist, dass bei wismutarmen Lösungen negative ΔH -Werte gefunden werden. Dieser mit steigender BiJ₃-Konzentration eintretende Wechsel von der Entmischungs- zur Verbindungstendenz entspricht völlig dem Verhalten der thermodynamischen Aktivitäten des BiJ₃ hinsichtlich der Abweichung vom Raoult'schen Gesetz.

(7) Integrale Mischungsentropien

Nachdem die freien Mischungsenthalpien und die Mischungsenthalpien der flüssigen Bi-BiJ₃-Mischphasen erschlossen sind, ergeben sich auch die Mischungsentropien unmittelbar anhand der Helmholtz-Gibbschen Gleichung

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (9)$$

Die erhaltenen ΔS -Werte sind in der Abb. 9 als Funktion der Lösungskonzentration wiedergegeben. Sie weichen von den Mischungsentropiewerten, wie sie für eine ideale bzw. eine reguläre Lösung zu erwarten sind, erheblich ab.

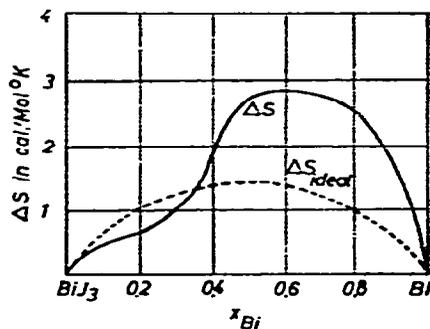


Abb. 9. Integrale Mischungsentropien flüssiger Bi-BiJ₃-Lösungen. Zum Vergleich sind die Mischungsentropien einer idealen Lösung mit eingezeichnet.

ERÖRTERUNG

Aus einer früheren Untersuchung ist bekannt⁴, dass die Bildung des Subhalogenids BiJ aus festem Wismut und festem Wismuttrijodid lediglich mit einer Enthalpieänderung von $\Delta H_{\text{BiJ}} = -1040 \text{ cal/Mol}$ verbunden ist. Die relativ geringe Stabilität des Wismutsubjodids gegenüber BiJ_3 und Wismut wirkt sich offenbar auch dahingehend aus, dass in der Schmelze im Bereich um 60 At.-% Bi keine Verbindungstendenz der Mischphase, sondern vielmehr eine deutlich ausgeprägte Entmischungstendenz vorhanden ist. Die speziellen Bindungsverhältnisse, die in dem noch unbekanntem Kristallgitter des BiJ wirksam sind, können sich in der lediglich nahgeordneten flüssigen Lösung offenbar nicht ausbilden, zumindest nicht in gleichem Ausmass wie im Festkörper. Wie bereits erwähnt, ist die Frage nach den tatsächlich vorliegenden Bindungsverhältnissen in flüssigen Bi-BiJ_3 -Lösungen noch offen.

Möglicherweise sind neben den zweifellos mit der Konzentration sich ändernden Bindungseigenarten in diesem System auch geometrische Faktoren von entscheidendem Einfluss auf die thermodynamischen Eigenschaften. In einfacheren Systemen, zum Beispiel in binären flüssigen Metall-Legierungen, ist bei nicht stark ausgeprägter Verbindungstendenz der Atomradienunterschied der Legierungspartner von erheblicher Bedeutung für das Vorzeichen und den Betrag der Überschussfunktionen¹⁹. Die Auswirkung einer atomaren Fehlpassung in der Legierungsschmelze ist bei vorgegebener Atomradiendifferenz lediglich etwa um den Faktor 2 kleiner als in einem gleichartig zusammengesetzten Mischkristall. Es liegt nahe, anzunehmen, dass auf der BiJ_3 -Seite des Systems die Flüssigkeitsstruktur sperriger ist als auf der Metallseite. Der Einbau zusätzlicher, relativ kleiner Teilchen in die salzreiche Schmelze dürfte dann keine starke Änderung ihrer Struktur zur Folge haben. Auf der Wismutseite wäre indessen zu erwarten, dass der Einbau grosser, jodhaltiger Teilchen in die noch weitgehend metallische und relativ dichtgepackte Struktur mit einem erheblichen Aufwand an Energie zur Störung der flüssigen Grundmatrix verbunden ist. Möglicherweise ist dies die Ursache dafür, dass die zweifellos vorhandene Verbindungstendenz des Systems nur bei hohen BiJ_3 -Konzentrationen in den negativen Mischungsenthalpien und Überschussentropien der flüssigen Lösungen zur Geltung kommt, hingegen bei hohen Wismutgehalten von einem beträchtlichen Fehlpassungseinfluss überdeckt wird, so dass hier, wie in einem solchen Falle zu erwarten, die Mischungsenthalpien und die Überschussentropien positives Vorzeichen haben. Eine nähere Klärung der atomistischen Gegebenheiten muss weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

DANK

Herrn Professor Dr. Th. Heumann danken wir für die wohlwollende Förderung dieser Arbeit. Desgleichen sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die zur Durchführung der Untersuchungen bereitgestellten Personal- und Sachmittel zu Dank verpflichtet.

LITERATUR

- 1 M. A. BREDIG, in M. BLANDER (Ed.), *Mixtures of Metals with Molten Salts in "Molten Salt Chemistry"*, Interscience, New York, 1964.
- 2 B. PREDEL UND D. ROTHACKER, *Acta Met.*, 15 (1967) 135.
- 3 D. CUBICCIOTTI UND F. J. KENESHEA, *J. Phys. Chem.*, 63 (1959) 295.
- 4 B. PREDEL UND D. ROTHACKER, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 477.
- 5 J. BACKER BEI L. VEGARD, *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo*, 2 (1947) 1-83.
- 6 G. W. WATT, W. W. HAKKI UND G. R. CHOPPIN, *Inorg. Syn.*, 4 (1953) 114.
- 7 O. KUBASCHEWSKI UND G. SCHRAG, *Z. Elektrochem.*, 46 (1940) 675.
- 8 E. PELZEL, *Z. Metallkunde*, 50 (1959) 392.
- 9 O. KUBASCHEWSKI UND E. L. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, 3rd Ed., Pergamon-Press, London, 1958, S. 289.
- 10 W. OELSEN, H. RIESKAMP UND O. OELSEN, *Arch. Eisenhuettenw.*, 26 (1955) 253.
- 11 W. OELSEN, O. OELSEN UND D. THIEL, *Z. Metallkunde*, 46 (1955) 555.
- 12 W. OELSEN, *Arch. Eisenhuettenw.*, 27 (1956) 607.
- 13 W. OELSEN, *Arch. Eisenhuettenw.*, 28 (1957) 1.
- 14 R. HULTGREN, R. L. ORR, P. D. ANDERSON UND K. K. KELLEY, *Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys*, Wiley, New York, 1963.
- 15 L. E. TOPOL UND L. D. RANSOM, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1339.
- 16 W. KURBATOW, *Zh. Obshch. Khim.*, 20 (1950) 958.
- 17 D. CUBICCIOTTI, J. J. KENESHEA UND C. M. KELLEY, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 463.
- 18 S. J. YOSIM, L. D. RANSOM, T. A. SALLACH UND L. E. TOPOL, *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 28.
- 19 B. PREDEL, *Acta Met.*, 14 (1966) 209.

Thermochim. Acta, 2 (1971) 25-39