

# The (Li, Ag, Na)NO<sub>3</sub> and (Li, Ag, K)NO<sub>3</sub> Ternary Systems \*

Giancarlo Gioia Lobbia and Augusto Cingolani

Istituto Chimico della Università di Camerino, Italy

(Z. Naturforsch. **28a**, 1228—1230 [1973]; received 23 March 1973)

Solid-liquid equilibria were studied by a visual method in order to draw the polythermal projections of the (Li, Ag, Na)NO<sub>3</sub> and (Li, Ag, K)NO<sub>3</sub> ternary systems. The five pertinent binaries are also discussed and data concerning the characteristic points and crystallization regions are given.

Among the ternaries (Li, Ag, Me)NO<sub>3</sub>, where Me = sodium, potassium, rubidium, caesium or thallium, only the (Li, Ag, Rb)NO<sub>3</sub> system was investigated previously<sup>1</sup>.

In this paper we report on the topology of the (Li, Ag, Na)NO<sub>3</sub> and (Li, Ag, K)NO<sub>3</sub> mixtures.

## Experimental

The solid-liquid equilibrium temperatures were mostly taken in the way described in<sup>2</sup>. Whenever

necessary to obtain more complete information a Perkin-Elmer differential scanning calorimeter (DSC-1B) was also used.

Carefully dried C. Erba RP NaNO<sub>3</sub> (m. p. 306.5 °C) and KNO<sub>3</sub> (m. p. 334.0 °C), and Schuchardt LiNO<sub>3</sub> (m. p. 253.0 °C) and AgNO<sub>3</sub> (m. p. 209.5 °C), whose purity was never less than 99.5% were employed.

## Pertinent binaries

a) (Li, Ag)NO<sub>3</sub> — As for this system, which exhibits a eutectic at 173.0 °C ( $X_{\text{LiNO}_3} = 0.240$ ), recent literature data<sup>3</sup> seem to be trustworthy and are confirmed by our control.

b) (Li, Na)NO<sub>3</sub> — This system, recently investigated by us, presents a eutectic at 193.0 °C ( $X_{\text{LiNO}_3} = 0.540$ )<sup>4</sup>.

c) (Li, K)NO<sub>3</sub> — Sinistri's data<sup>3</sup> are deemed as satisfactory.

d) (Ag, Na)NO<sub>3</sub> — This system investigated first by Hissink<sup>5</sup>, and later by other authors<sup>6,7</sup> exhibits a peritectic transition at 217.5 ( $X_{\text{NaNO}_3} = 0.210$ ).

Table 1. Sections in the (Li, Ag, Na)NO<sub>3</sub> system.

| Section | Composition of the starting mixtures, in mole |        | Added component ac | $X_{\text{ac}}$ mole fraction | Temp. °C | $X_{\text{ac}}$ mole fraction | Temp. °C |
|---------|-----------------------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| I       | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 0.49:1 | NaNO <sub>3</sub>  | 0.142                         | 169.5    | 0.170                         | 172.5    |
| II      | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 0.25:1 | NaNO <sub>3</sub>  | 0.187                         | 192.0    |                               |          |
| III     | AgNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>         | 9.00:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.264                         | 171.5    |                               |          |
| IV      | AgNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>         | 6.14:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.275                         | 170.0    |                               |          |
| V       | AgNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>         | 3.00:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.297                         | 169.0    |                               |          |
| VI      | AgNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>         | 1.78:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.350                         | 174.0    |                               |          |
| VII     | AgNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>         | 1.00:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.404                         | 179.0    |                               |          |
| VIII    | AgNO <sub>3</sub> + NaNO <sub>3</sub>         | 0.33:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.490                         | 188.0    |                               |          |

Table 2. Sections in the (Li, Ag, K)NO<sub>3</sub> system.

| Section | Composition of the starting mixtures, in mole |        | Added component ac | $X_{\text{ac}}$ mole fraction | Temp. °C | $X_{\text{ac}}$ mole fraction | Temp. °C |
|---------|-----------------------------------------------|--------|--------------------|-------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| I       | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 4.00:1 | KNO <sub>3</sub>   | 0.529                         | 123.0    | 0.562                         | 125.5    |
| II      | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 2.33:1 | KNO <sub>3</sub>   | 0.508                         | 120.0    | 0.558                         | 126.0    |
| III     | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 1.00:1 | KNO <sub>3</sub>   | 0.456                         | 112.5    | 0.528                         | 121.0    |
| IV      | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 0.64:1 | KNO <sub>3</sub>   | 0.405                         | 110.0    | 0.502                         | 116.0    |
| V       | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 0.45:1 | KNO <sub>3</sub>   | 0.388                         | 111.5    | 0.500                         | 120.0    |
| VI      | LiNO <sub>3</sub> + AgNO <sub>3</sub>         | 0.25:1 | KNO <sub>3</sub>   | 0.388                         | 119.0    | 0.482                         | 124.0    |
| VII     | AgNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>          | 4.00:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.236                         | 152.5    |                               |          |
| VIII    | AgNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>          | 1.86:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.238                         | 134.5    |                               |          |
| IX      | AgNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>          | 1.22:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.136                         | 117.0    | 0.228                         | 118.0    |
| X       | AgNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>          | 1.08:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.196                         | 111.0    | 0.226                         | 113.0    |
| XI      | AgNO <sub>3</sub> + KNO <sub>3</sub>          | 1.00:1 | LiNO <sub>3</sub>  | 0.058                         | 128.5    |                               |          |
| XII     | KNO <sub>3</sub> + LiNO <sub>3</sub>          | 9.00:1 | AgNO <sub>3</sub>  |                               |          |                               |          |
| XIII    | KNO <sub>3</sub> + LiNO <sub>3</sub>          | 4.00:1 | AgNO <sub>3</sub>  |                               |          |                               |          |

Reprint requests to Dr. Augusto Cingolani, Istituto Chimico della Università degli Studi, I-62032 Camerino (Italy).

\* Work carried out with financial aid of CNR (Rome).

e)  $(\text{Ag}, \text{K})\text{NO}_3$  — According to our measurements, two discontinuities are to be pointed out at  $131.5^\circ\text{C}$  ( $X_{\text{KNO}_3} = 0.380$ ) and  $134.5^\circ\text{C}$  ( $X_{\text{KNO}_3} = 0.465$ ), which seem to prove the existence of the incongruently melting compound  $\text{KNO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ . These results are in good agreement with recent literature data<sup>8</sup>.

### Topology of the liquidus areas

In order to give a picture of the simultaneous crystallization and isothermal curves, solid-liquid equilibria were measured along eight internal sections of the  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{Na})\text{NO}_3$  system and along thirteen sections of the  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{K})\text{NO}_3$  system. The results are summarized in Tables 1 and 2, while in Figures 1 and 2, the polythermal projections are shown.

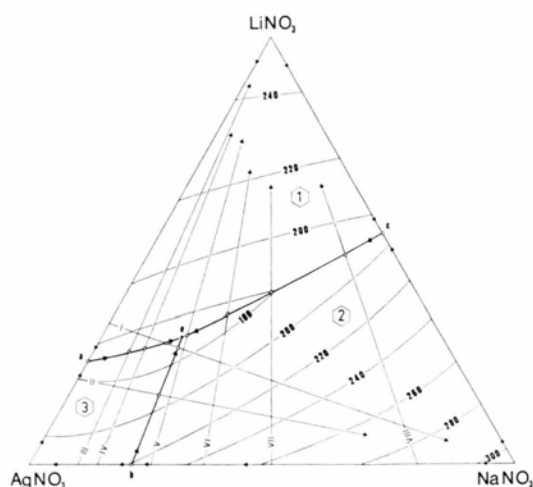


Fig. 1. Polythermal projection of the  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{Na})\text{NO}_3$  system.

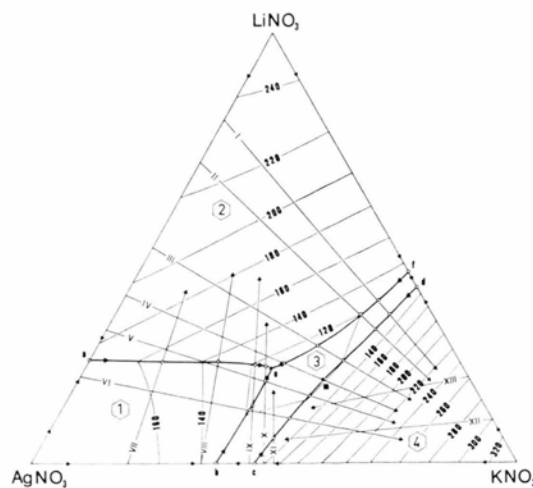
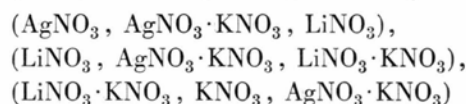


Fig. 2. Polythermal projection of the  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{K})\text{NO}_3$  system.

Three crystallization regions are evident in the  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{Na})\text{NO}_3$  ternary, belonging to  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3$  and  $\text{AgNO}_3$  respectively.

Four crystallization regions are apparent in the  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{K})\text{NO}_3$  system. These regions are to be referred to  $\text{AgNO}_3$ , to  $\text{LiNO}_3$ , to the continuous solid solutions between the intermediate incongruently melting compounds

$\text{LiNO}_3 \cdot \text{KNO}_3$  and  $\text{KNO}_3 \cdot \text{AgNO}_3$ , and to  $\text{KNO}_3$ . In this system, three compatibility sub-triangles



and three invariant points ought to be expected: however two invariants are obliterated by the presence of continuous solid solutions along the common side  $(\text{AgNO}_3 \cdot \text{KNO}_3, \text{LiNO}_3 \cdot \text{KNO}_3)$  of the last sub-triangles. The existence of a unique invariant thus appears to be justified.

Table 3. Co-ordinates of the characteristic point.

| System                                         | Point | $X_{\text{AgNO}_3}$<br>mole<br>fraction | $X_{\text{LiNO}_3}$<br>mole<br>fraction | $T^\circ\text{C}$ |
|------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|
| $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{Na})\text{NO}_3$ | e     | 0.534                                   | 0.300                                   | 168.0             |
| $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{K})\text{NO}_3$  | e     | 0.395                                   | 0.222                                   | 109.5             |
|                                                | m     | 0.304                                   | 0.194                                   | 116.0             |

Table 4. Areas of the crystallization regions.

| System                                         | Crystallization<br>region | % liquids<br>area |
|------------------------------------------------|---------------------------|-------------------|
| $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{Na})\text{NO}_3$ | 1                         | 38.1              |
|                                                | 2                         | 59.7              |
|                                                | 3                         | 10.2              |
| $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{K})\text{NO}_3$  | 1                         | 18.1              |
|                                                | 2                         | 51.9              |
|                                                | 3                         | 7.4               |
|                                                | 4                         | 22.6              |

Each ternary contains a simple eutectic, whose co-ordinates (see Table 3) were determined by projecting the co-crystallization curves a-e, b-e, and f-e in the case of  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{K})\text{NO}_3$  and a-e, b-e, and c-e in the case of  $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{Na})\text{NO}_3$ . The eutectic co-ordinates were then confirmed by measuring the melting temperatures of samples of the detected composition.

The areas of the different regions (expressed in percentages of each triangle total area) are reported in Table 4.

- <sup>1</sup> P. I. Protsenko and L. M. Kiparenko, Zhur. Obshchei Khim. **25**, 450 [1955].  
<sup>2</sup> M. Braghetti, D. Leonisi, and P. Franzosini, Ric. Sci. **38**, 116 [1968].  
<sup>3</sup> C. Sinistri and P. Franzosini, Ric. Sci. **33** (II-A), 419 [1963].  
<sup>4</sup> A. Cingolani, M. A. Berchiesi, G. Piantoni, and D. Leonisi, Z. Naturforsch. **27 a**, 159 [1972].

- <sup>5</sup> D. H. Hissink, Z. Physik. Chem. **32**, 545 [1900].  
<sup>6</sup> A. P. Palkin, S. D. Gromakov, P. F. Reshetnikov, N. I. Semenov, and M. G. Turusov, Tr. Voronezhsk. Gos. Univ. **10** (4), 23 [1938].  
<sup>7</sup> M. I. Prokof'ev, Uch. Zap. Kazansk. Gos. Univ. **101** (3), 69 [1941].  
<sup>8</sup> P. Franzosini and C. Sinistri, Ric. Sci. **33** (II-A), 439 [1963].

# Rotationskonstante und Kernquadrupolkopplungskonstante des Trimethylchlorosilans, bestimmt aus Mikrowellenspektren

Werner Zeil und Bernhard Haas

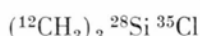
Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen

(Z. Naturforsch. **28 a**, 1230–1232 [1973]; eingegangen am 26. April 1973)

*Rotational Constant and Nuclear Quadrupole Coupling Constant of Trimethylchlorosilane, Determined by Microwave Spectrum*

The microwave spectrum of trimethylchlorosilane has been investigated between 8 and 20 GHz. The quadrupole splitting of the  $K=0$  lines of the transitions  $J=2 \rightarrow 3$  and  $3 \rightarrow 4$  have been determined. The quadrupole coupling constant of the Cl-35 atom is determined to  $-34.701$  MHz, and the rotational constant is determined to  $B_0=2197.382$  MHz.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Struktur und Bindungseigenschaften von Verbindungen des Typs  $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{SiH}_n\text{Cl}^1$  haben wir vor längerer Zeit auch die Kernquadrupolkopplungskonstante und Rotationskonstante des Trimethylchlorosilans mikrowellenspektroskopisch bestimmt<sup>2</sup>. Wir erhielten damals für die Verbindung



die Werte

$$eQq = -33,5 \pm 1,9 \text{ MHz}, \\ B_0 = 2197,387 \text{ MHz}.$$

Vor kurzem berichteten Durig und Mitarb.<sup>3</sup> über das Mikrowellenspektrum des Trimethylchlorosilans im Bereich zwischen 13 und 40 GHz. Sie bestimmten die Kernquadrupolkopplungskonstante

$$eQq = -46,9 \pm 1,5 \text{ MHz}$$

und die Rotationskonstante

$$B_0 = 2197,46 \text{ MHz}.$$

Aufgrund der großen Diskrepanz zwischen den früher von uns ermittelten Werten und den von Durig und Mitarb. berichteten, haben wir das Mikrowellenspektrum des Trimethylchlorosilans im Bereich zwischen 8 und 20 GHz erneut vermessen.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Zeil, Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen, D-7400 Tübingen, Wilhelmstraße 56.

Die Messungen wurden mit unserem mittels Prozeßrechner gesteuerten Mikrowellenspektrometer<sup>4,5</sup> bei einer Stark-Frequenz von 70 kHz durchgeführt\*. Der Druck in der Absorptionszelle betrug  $\approx 6 \cdot 10^{-3}$  Torr bei einer Temperatur von  $-76$  bis  $-78^\circ\text{C}$ .

Da das Spektrum durch eine große Zahl von Schwingungssatelliten sehr komplex ist, haben wir die Messungen bei verschiedenen, mit 70 kHz modulierten Stark-Feldspannungen (10 bis 1000 V) durchgeführt. Jedes Spektrum wurde zusätzlich unter Anlegung einer konstanten Gleichspannung von etwa 15 V mit den oben genannten Stark-Feldwechselspannungen vermessen. Es zeigte sich, daß bei Anlegung von 15 V Gleichspannung an die Starkelektrode alle Linien, die Übergängen  $K \neq 0$  entsprechen, aus dem interessierenden Frequenzbereich herausgeschoben werden und lediglich diejenigen Linien, die Übergängen  $K=0$  entsprechen, in diesem Frequenzbereich beobachtet werden können. Dabei tritt keine meßbare Frequenzverschiebung dieser Linien auf.

Abbildung 1 und 2 zeigen den Übergang  $J=3 \rightarrow 4$  (nur für diesen Übergang wurden von Durig und Mitarb.<sup>3</sup> die Frequenzen der Feinstrukturkompo-

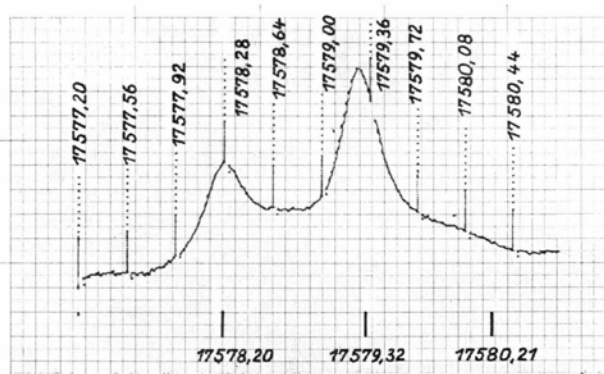


Abb. 1. Bereich der  $K=0$ -Linien des Grundzustandes des Rotationsübergangs  $J=3 \rightarrow 4$  bei 700 V Rechteckspannung mit 15 V Vorspannung; SRW=1000 Hz, SPZ=200, SCZ=500, WTZ=30 ms,  $\tau=10$  ms,  $t=-78^\circ\text{C}$ ,  $p=4,0 \cdot 10^{-3}$  Torr.

\* Wir danken Fräulein Elke Nowak für die Durchführung der mikrowellenspektroskopischen Messungen.

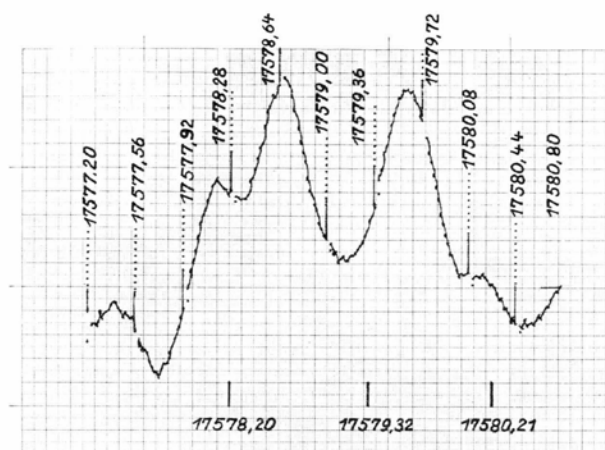


Abb. 2. Bereich der  $K=0$ -Linien des Grundzustandes des Rotationsübergangs  $J=3 \rightarrow 4$  bei 10 V Rechteckspannung ohne Vorspannung; SRW=1000 Hz, SPZ=200, SCZ=1089, WTZ=30 ms,  $\tau=10$  ms,  $t=-78^\circ\text{C}$ ,  $p=6,0 \cdot 10^{-3}$  Torr.

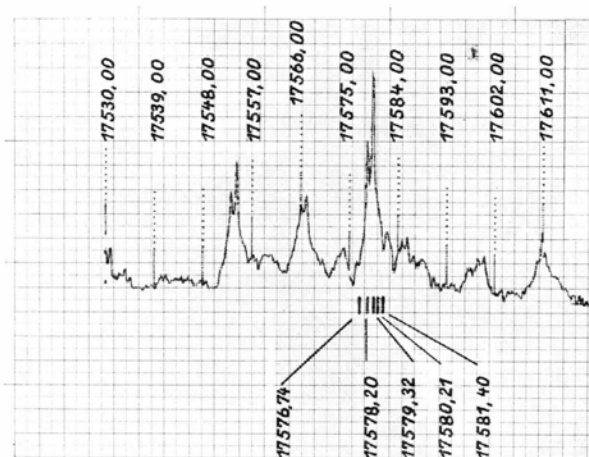


Abb. 3. Gesamter Bereich des Rotationsübergangs  $J=3 \rightarrow 4$  bei 700 V Rechteckspannung und 15 V Vorspannung; SRW=5000 Hz, SPZ=1000, SCZ=500, WTZ=30 ms,  $\tau=10$  ms,  $t=-76^\circ\text{C}$ ,  $p=6,0 \cdot 10^{-3}$  Torr.

Abb. 1–3. SRW = Schrittweite am Frequenzsynthesator. SPZ = Speicherzahl. SCZ = Anzahl der Frequenzdurchgänge. WTZ = Wartezeit zwischen Frequenzumschaltung und Meßwertaufnahme.  $\tau$  = Zeitkonstante des Verstärkertrakts.  $t$  = Meßtemperatur.  $p$  = Druck.

nenten angegeben) mit und ohne Gleichspannung. Der Unterschied ist signifikant.

Abbildung 3 zeigt den gesamten Frequenzbereich des Rotationsübergangs  $J=3 \rightarrow 4$  bei angelegter Vorspannung von 15 V.

Die Linien bei 17579 MHz entsprechen der Quadrupolfineinstruktur des Schwingungsgrundzustandes für den Übergang  $K=0$ . Die Identifizierung dieser Linien als Linien des Schwingungsgrundzustandes geschah über die Aufnahme von mehreren Spektren bei Temperaturen zwischen  $-80$  und  $-30^\circ\text{C}$ .

Tab. 1.  $(^{12}\text{CH}_3)_3^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}$ , Gemessene und berechnete  $K=0$ -Linien in MHz.

| $J$                            | $F$                    | gemessen           | berechnet  |
|--------------------------------|------------------------|--------------------|------------|
| $1 \rightarrow 2$              | $5/2 \rightarrow 7/2$  | 8 790,300          | 8 790,271  |
|                                | $3/2 \rightarrow 5/2$  |                    |            |
| $2 \rightarrow 3$              | $3/2 \rightarrow 5/2$  | 13 182,564         | 13 182,557 |
|                                | $1/2 \rightarrow 3/2$  | 13 184,679         | 13 184,705 |
|                                | $7/2 \rightarrow 9/2$  |                    |            |
|                                | $5/2 \rightarrow 7/2$  |                    |            |
| $3 \rightarrow 4$              | $5/2 \rightarrow 7/2$  | 17 578,280         | 17 578,312 |
|                                | $3/2 \rightarrow 5/2$  | 17 579,278         | 17 579,319 |
|                                | $9/2 \rightarrow 11/2$ |                    |            |
|                                | $7/2 \rightarrow 9/2$  |                    |            |
| Gemessene $K=1$ -Linien in MHz |                        |                    |            |
| $3 \rightarrow 4$              | $9/2 \rightarrow 11/2$ | 17 578,676         |            |
|                                | $7/2 \rightarrow 9/2$  | 17 579,585         |            |
| $B_0=2197,382$ MHz             |                        | $e Q q=-34,701$ MH |            |

In Tabelle 1 sind die von uns gemessenen Übergänge ( $K=0$ ) zusammengestellt und zugeordnet.

Aus der Aufspaltung errechnet sich eine Kernquadrupolkopplungskonstante

$$e Q q = -34,701 \text{ MHz}$$

und eine Rotationskonstante

$$B_0 = 2197,382 \text{ MHz.}$$

Diese Werte stimmen im Rahmen der Fehlergrenze mit den von uns früher<sup>2</sup> bestimmten Werten überein.

Aus den genannten Werten für  $B_0$  und  $e Q q$  haben wir die Frequenzen der beobachteten Linien ( $K=0$ ) berechnet; diese sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

Die Abbildungen 1 bis 3 enthalten – in Strichmarkierungen – die von Durig und Mitarb.<sup>3</sup> angegebenen Frequenzen. Sie entsprechen teilweise den  $K=0$ -Linien, wurden aber falsch zugeordnet oder müssen Überlagerungen von nicht ausmodulierten  $K=0$ - und  $K \neq 0$ -Linien sein. Eine Entscheidung hierüber ist nicht zu treffen, da die genannten Autoren keine Angaben über die verwendete Stark-Modulationsspannung machen.

Tab. 2. Kernquadrupolkopplungskonstanten von Verbindungen des Typs  $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{X}_n\text{Cl}$ ; X=C, Si.

|                                    |            |                                   |               |
|------------------------------------|------------|-----------------------------------|---------------|
| $\text{H}_3\text{SiCl}$            | $-40,0^6$  | $\text{H}_3\text{CCl}$            | $-74,77^9$    |
| $\text{CH}_3\text{H}_2\text{SiCl}$ | $-36,43^1$ | $\text{CH}_3\text{H}_2\text{CCl}$ | $-68,80^{10}$ |
| $(\text{CH}_3)_2\text{HSiCl}$      | $-35,84^7$ | $(\text{CH}_3)_2\text{HCCl}$      | $-67,82^{11}$ |
| $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$       | $-34,70^8$ | $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$       | $-67,56^{12}$ |

In Tab. 2 sind die Kernquadrupolkopplungskonstanten aller Methylchlorsilane vom Typ  $(\text{CH}_3)_{3-n}\text{SiH}_n\text{Cl}$  und der Kohlenstoff-analogen Verbindungen zusammengestellt.

In beiden Fällen beobachtet man das gleiche Verhalten: Bei zunehmender Substitution der H-Atome

durch Methylgruppen sinkt die Kernquadrupolkopplungskonstante.

- <sup>1</sup> W. Zeil, R. Gegenheimer, S. Pferrer u. M. Dakkouri, Z. Naturforsch. **27 a**, 1150 [1972].
- <sup>2</sup> W. Muhr, Diplomarbeit, T. H. Karlsruhe 1967. — H.-K. Bodensch, W. Muhr u. W. Zeil, unveröffentlicht.
- <sup>3</sup> J. R. Durig, R. O. Carter u. Y. S. Li, J. Molecular Spectroscopy **44**, 18 [1972].
- <sup>4</sup> W. Zeil, R. Gegenheimer, J. Mennicke, K.-H. Peting u. H.-J. Wolfsteller, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **75**, 1129 [1971].
- <sup>5</sup> W. Zeil, B. Haas, R. Gegenheimer u. K.-H. Peting, Z. Naturforsch. (im Druck).
- <sup>6</sup> A. H. Sharbaugh, Phys. Rev. **74**, 1870 [1948].
- <sup>7</sup> H. Jetter u. W. Zeil, unveröffentlicht.
- <sup>8</sup> Diese Arbeit.
- <sup>9</sup> J. Kraitchman u. B. P. Dailey, J. Chem. Phys. **22**, 1477 [1954].
- <sup>10</sup> R. H. Schwendeman u. G. D. Jacobs, J. Chem. Phys. **36**, 1245 [1962].
- <sup>11</sup> F. L. Tobiason u. R. H. Schwendeman, J. Chem. Phys. **40**, 1014 [1964].
- <sup>12</sup> W. Zeil, W. Hüttner u. W. Plein, Z. Naturforsch. **17 a**, 823 [1962].