

Enthalpie und Entropie des Schmelzens von Lithiumkryolith*

M. MALINOVSKÝ

*Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava*

Mit Hilfe verschiedener empirischen Regeln und einfacher Varianten der Methode der thermodynamischen Analogie wurde der Wert der Enthalpie des Schmelzens von Lithiumkryolith auf $21,3 \pm 1,0$ kcal Mol⁻¹ geschätzt. Auf Grund experimenteller Daten wurde mit der kryoskopischen Methode der Wert $21,1 \pm 1,1$ kcal Mol⁻¹ berechnet. In beiden Fällen bewegen sich die physikalisch wahrscheinlichsten Schmelzenthalpie-Werte von Lithiumkryolith in den Grenzen 20,4 — 20,8 kcal Mol⁻¹.

Das Studium der Eigenschaften eines gegebenen Stoffes erfordert häufig die Kenntnis seiner Schmelzenthalpie, bzw. -entropie. Im Falle von „Lithiumkryolith“ Li₃AlF₆ wurden diese Werte bisher nicht veröffentlicht.

Eine allgemein gültige Gesetzmäßigkeit, die die Berechnung der ungefähren Schmelzenthalpie- und -entropie-Werte ermöglichte, ist nicht bekannt [1]. Es gibt keine Analogie der Troutonschen Regel für den Schmelzprozeß, die Richardsche Regel [2] ist nicht genügend genau, noch waren die Versuche erfolgreich, z. B. die Schmelzenthalpie auf Grund des Theorems der übereinstimmenden Zustände mit Benützung reduzierter Temperatur- und Druckwerte [3] zu bestimmen. Für die ungefähre Berechnung der Schmelzenthalpie und -entropie kann man daher lediglich entweder empirische Beziehungen oder Methoden der thermodynamischen Analogie anwenden.

I. Prigogine und R. Defay [4] bringen empirische Regeln, laut welchen die Schmelzentropie ΔS^t der Elemente ungefähr der Gaskonstante R gleich ist, d. h. cca. 2 cal deg⁻¹ Grammatom⁻¹. M. Ch. Karapetjanc [3] bringt ungefähre Beziehungen für ΔS^t , und zwar 2—3 cal deg⁻¹ Grammatom⁻¹ für Elemente und 5—7 cal deg⁻¹ Grammatom⁻¹ für Verbindungen. Im weiteren werden wir die Applikationsmöglichkeit dieser empirischen Regeln für LiF, NaF, AlF₃ und Na₃AlF₆ sowie deren Anwendung für die Berechnung der gesuchten Werte $\Delta H_{Li_3AlF_6}^t$ und $\Delta S_{Li_3AlF_6}^t$ besprechen.

1. Die Applikation der empirischen Regeln

1.1. Nehmen wir an, daß für die Bestimmung ΔS_i^t das Gesetz der Additivität in dem Sinne gilt, daß die Schmelzentropie des aus n Atomen beste-

* Vorgetragen auf dem I. tschechoslowakischen Symposium über die Problematik der Aluminiumerzeugung, in Smolenice, ČSSR, am 7.—9. Juni 1966.

henden Stoffes gleich ist $n R \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$. Dann gelten annähernd die Beziehungen:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{LiF}}^t, \Delta S_{\text{NaF}}^t &= 4 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}, \\ \Delta S_{\text{AlF}_3}^t &= 8 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}, \\ \Delta S_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t &= 20 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}. \end{aligned}$$

Durch Vergleichen der Ergebnisse mit den Angaben der Tab. 1 geht hervor, daß bei dieser Art der Schmelzentropie-Bestimmung folgende Fehler vorkommen: bei LiF 30 %, NaF 36 %, AlF_3 20 % und Na_3AlF_6 4,2 %. Bei Anwendung dieser Regel zur Berechnung der unbekanntenen Schmelzenthalpie von Lithiumkryolith finden wir, daß $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 20 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1} \cdot 1055,2 \text{ deg} = 21,104 \text{ kcal Mol}^{-1}$.

Tabelle 1

Thermodynamische Parameter des Schmelzprozesses für die Verbindungen LiF, NaF, AlF_3 und Na_3AlF_6

	T_i^t °K	ΔH_i^t kcal Mol ⁻¹	ΔS_i^t cal deg ⁻¹ Mol ⁻¹	Literatur
LiF	1121,3	6,471	5,770	[5]
NaF	1264,3	7,920	6,264	[6]
AlF_3	(1600)	(16,0)	(10,0)	[7] II, 658
Na_3AlF_6	1279,0	26,710	20,884	[6]

Tabelle 2

Thermodynamische Parameter des Schmelzprozesses für die Elemente in Li_3AlF_6 und in Na_3AlF_6

	T_i^t °K	ΔH_i^t kcal Mol ⁻¹	ΔS_i^t cal deg ⁻¹ Mol ⁻¹	Literatur
Li	453,7	0,723	1,594	[7] II, 754
Na	370,97	0,622	1,677	[7] II, 784
Al	932	2,610	2,800	[7] II, 638
F_2	53,54	0,122	2,278	[8] 21

1.2. Man kann auch annehmen, daß die Schmelzentropie der Verbindungen additiv aus den Schmelzentropien der einzelnen Elemente, die die gegebene Verbindung bilden, zusammengesetzt wird. Dann gälte z. B. für die Schmelzentropie von Natriumkryolith folgende Beziehung:

$$\Delta S_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t = 3\Delta S_{\text{Na}}^t + \Delta S_{\text{Al}}^t + 3\Delta S_{\text{F}_2}^t. \quad (1)$$

Die nötigen Angaben sind in Tab. 2 verzeichnet. Bei LiF beträgt der Fehler 53 %, bei NaF 55 %, bei AlF_3 38 % und bei Na_3AlF_6 30 %. Die Voraussetzung, die zur Gleichung (1) geführt hat, ist offensichtlich von der Wirklichkeit weit entfernt.

2. Anwendung der Methode der thermodynamischen Analogie

Verschiedene erfolgreiche Applikationen dieser Methode behandelt z. B. die Monographie [9]. Hier fehlen jedoch Angaben über die Bestimmungsmethoden der thermodynamischen Parameter im Bezug auf den Schmelzprozeß.

2.1. Die einfachste Variante dieser Methode beruht auf der Voraussetzung über die Gleichheit der Zahlenwerte der thermodynamischen Parameter, die die physikalisch-chemisch ähnlichen Stoffe charakterisieren. Wenn es sich um den Schmelzprozeß handelt, ist es vorteilhaft, die Schmelzentropie ΔS^t als diesen Parameter zu wählen. Die Anwendbarkeit dieser Methode können wir folgend überprüfen: Nehmen wir an, daß LiF und NaF Stoffe darstellen, die in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften einander ähnlich sind. Dann ist es möglich auf Grund des bekannten Wertes ΔS_{NaF}^t den Wert von ΔH_{LiF}^t zu bestimmen. Mittels Berechnung finden wir, daß $\Delta H_{\text{LiF}}^t = 7,024$ kcal Mol⁻¹, was um 8,5 % höher ist als der kalorimetrisch bestimmte Wert (Tab. 1). Wenden wir diese Methode für die Berechnung von $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ an, wobei als ähnlicher Stoff Na_3AlF_6 gewählt wird.* Aus der annähernden Gleichheit $\Delta S_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = \Delta S_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t$ geht hervor, daß der gesuchte Wert $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 22,036$ kcal Mol⁻¹. Wenn auch in diesem Falle der richtige Wert um 8,5 % niedriger wäre, dann wäre $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ gleich 20,163 kcal Mol⁻¹.

2.2. Zur Bestimmung der Größen ΔH^t und ΔS^t kann man auch die kompliziertere Variante der Analogiemethode benützen. Die chemische Verbindung sei $M \equiv A_a B_b \equiv aA + bB$. Dann gilt für den ΔZ_M -Parameter dieser Verbindung folgende Beziehung:

$$\Delta Z_M = f(\Delta Z_A, \Delta Z_B, \Delta Z_{aA \leftrightarrow bB}). \quad (2)$$

Mit dem Symbol $\Delta Z_{aA \leftrightarrow bB}$ sei der Parameter, der alle Formen der Wech-

* Beide Kryolithe haben die gleiche stöchiometrische Zusammensetzung und kongruenten Schmelzpunkt; die Hochtemperatur-Modifikationen beider kristallisieren im kubischen System.

selwirkung der Elemente A und B in der chemischen Verbindung M charakterisiert, bezeichnet. Der einfachste Fall tritt ein, wenn die Funktion in der Gleichung (2) den Charakter der Additionsabhängigkeit

$$\Delta Z_M = a \Delta Z_A + b \Delta Z_B + \Delta Z_{aA \leftrightarrow bB} \quad (3)$$

aufweist. Für die Schmelzentropie des Natriumfluorids gilt daher:

$$\Delta S_{\text{NaF}}^t = \Delta S_{\text{Na}}^t + 1/2 \Delta S_{\text{F}_2}^t + \Delta S_{\text{Na} \leftrightarrow \text{F}}. \quad (4)$$

Durch Substitution erhalten wir $\Delta S_{\text{Na} \leftrightarrow \text{F}} = 3,448 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$. Unter der Voraussetzung, daß annähernd die Gleichheit $\Delta S_{\text{Li} \leftrightarrow \text{F}} = \Delta S_{\text{Na} \leftrightarrow \text{F}}$ gilt, erhalten wir $\Delta S_{\text{LiF}}^t = 6,181 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ und $\Delta H_{\text{LiF}}^t = 6,931 \text{ kcal Mol}^{-1}$, welche Werte um 7,1 % höher als die experimentellen Ergebnisse sind.*

Für die Schmelzentropie von Natriumkryolith gilt:

$$\Delta S_{\text{Na}_3\text{AlF}_6}^t = 3\Delta S_{\text{Na}}^t + \Delta S_{\text{Al}}^t + 3\Delta S_{\text{F}_2}^t + \Delta S_{\text{Bind.}}, \quad (5)$$

woraus man entnehmen kann, daß $\Delta S_{\text{Bind.}} = 6,218 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$. Vorausgesetzt, daß dieser Parameter auch für Lithiumkryolith der gleiche bleibt, finden wir, daß $\Delta S_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 20,635 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ und $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 21,774 \text{ kcal Mol}^{-1}$.

2.3. Die Funktionsabhängigkeit mit Additionscharakter nach Gl. (3) kann im Falle Li_3AlF_6 und Na_3AlF_6 im Hinblick auf die Synthese $3\text{LiF} + \text{AlF}_3 = \text{Li}_3\text{AlF}_6$ (dasselbe gilt für Na_3AlF_6) folgend modifiziert werden:

$$\Delta Z_{\text{M}_3\text{AlF}_6} = 3\Delta Z_{\text{MF}} + \Delta Z_{\text{AlF}_3} + \Delta Z_{3\text{MF} \leftrightarrow \text{AlF}_3}. \quad (6)$$

Applizieren wir nun die Beziehung (6) auf den Schmelzprozeß von Li_3AlF_6 und Na_3AlF_6 . Unter der Voraussetzung, daß der Ausdruck $\Delta S_{\text{AlF}_3}^t$ für beide Verbindungen gleich ist und daß die Beziehung $\Delta S_{3\text{LiF} \leftrightarrow \text{AlF}_3}^t = \Delta S_{3\text{NaF} \leftrightarrow \text{AlF}_3}^t$ gilt, erhalten wir $\Delta S_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 19,402 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$ und $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 20,473 \text{ kcal Mol}^{-1}$. Wenn wir den Wert $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ direkt aus einer Beziehung des Typs (6) und nicht mittels Entropie bestimmen, erhalten wir den Wert $22,360 \text{ kcal Mol}^{-1}$.

2.4. Außer der Funktionsabhängigkeit mit Additionscharakter wie Gl. (3), resp. Gl. (6), kann man für die annähernde Berechnung der gesuchten Parameter auch eine einfache proportionelle Abhängigkeit verwenden. Nehmen wir an, daß für zwei chemisch ähnliche Verbindungen $\text{M}_1 = a \text{A}_1 + b \text{B}$ und $\text{M}_2 = a \text{A}_2 + b \text{B}$ die Beziehung

$$\Delta Z_{\text{M}_1} : \Delta Z_{\text{A}_1} = \Delta Z_{\text{M}_2} : \Delta Z_{\text{A}_2} \quad (7)$$

* Durch Vergleichen der Ergebnisse, die laut Gl. (1) gewonnen wurden, wird ersichtlich, daß die Einführung des $\Delta S_{\text{Na} \leftrightarrow \text{F}}$ resp. $\Delta S_{\text{Li} \leftrightarrow \text{F}}$ Parameters wesentlich die Verwendbarkeit dieser Methode laut Gl. (3) erhöht hat.

gilt. Diese Beziehung (7) hat wohl einen vorwiegend formellen Charakter, ihre Verwendung ist jedoch bis zu einem gewissen Maße begründet und mathematisch einfach.*

Wenn $\Delta Z_i = \Delta S_i^t$, $M_1 = \text{Li}_3\text{AlF}_6$, $M_2 = \text{Na}_3\text{AlF}_6$, $A_1 = \text{LiF}$ und $A_2 = \text{NaF}$, erhalten wir für das gesuchte $\Delta S_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ den Wert $19,237 \text{ cal deg}^{-1} \text{ Mol}^{-1}$. Daraus folgt, daß $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 20,299 \text{ kcal Mol}^{-1}$. Wenn $\Delta Z_i = \Delta H_i^t$ usw., dann gilt $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 21,820 \text{ kcal Mol}^{-1}$.

Tabelle 3

Schmelzentropie und -enthalpie des Lithiumkryoliths, berechnet auf Grund der empirischen Beziehungen und der Methode der thermodynamischen Analogie

Berechnungsart	Berechnungsschema	$\Delta S_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ cal deg ⁻¹ Mol ⁻¹	$\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ kcal Mol ⁻¹
1.1.	$\Delta S = nR$	20,000	21,104
2.1.	$\Delta S_{M_1} = \Delta S_{M_2}$	20,884	22,036
2.2.	$\Delta S = \Sigma \Delta S_{\text{Elem.}}$	20,635	21,774
2.3.	$\Delta S = \Sigma \Delta S_{\text{verb.}}$	19,402	20,473
2.3.	$\Delta H = \Sigma \Delta H_{\text{verb.}}$	21,190	22,360
2.4.	$\Delta S_M = k \Delta S_A$	19,237	20,299
2.4.	$\Delta H_M = k \Delta H_A$	20,678	21,820

Die laut den beschriebenen Methoden ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 3 enthalten. Es zeigt sich, daß alle Schmelzenthalpie-Werte des Lithiumkryoliths im Intervall $20,299 - 22,360 \text{ kcal Mol}^{-1}$ liegen, so daß sie durch die Beziehung

$$\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 21,3 \pm 1,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$$

befriedigend ausgedrückt werden können. Die angenommene Abweichung $\pm 1,0 \text{ kcal Mol}^{-1}$ entspricht $\pm 4,7 \%$.

* Im Falle von Li_3AlF_6 und Na_3AlF_6 zeigt es sich, daß manche Eigenschaften des Kryoliths in entscheidender Weise von den Eigenschaften des entsprechenden alkalischen Fluorids beeinflußt sind. So z. B. unterscheiden sich die Schmelzpunkte von LiF und Li_3AlF_6 um $4,4 \%$, die von NaF und Na_3AlF_6 sogar nur um $1,1 \%$. Die Beziehung (7) stellt dann eine der Formen der mathematischen Ausdrucksweise dieser Tatsache dar.

Mit Rücksicht auf die physikalische Natur der einzelnen Voraussetzungen sind jedoch die wahrscheinlichsten Werte etwas niedriger: $20,8 \pm 0,5$ kcal Mol⁻¹.

Bestimmung der Schmelzenthalpie von Lithiumkryolith mit der kryoskopischen Methode

Das Prinzip besteht darin, daß wir experimentell die Temperatursenkung bestimmen, die bei der primären Kristallisation ΔT_A der Verbindung A durch Zugabe von m_B Molen der Verbindung B bewirkt wird. Durch Extrapolation der Funktionsabhängigkeit $\Delta T_A/m_B = f(m_B)$ auf den Konzentrationswert Null der Verbindung B erhalten wir die kryoskopische Konstante K . Wenn die Verbindung B in der Schmelze nicht dissoziiert, so ist die Konstante K der echten kryoskopischen Konstante K_0 direkt gleich. Wenn bei der Dissoziation eines Moleküls der Verbindung B r_B Teilchen entstehen, die in der Schmelze der Verbindung A nicht vorkommen, gilt die Beziehung $K_0 = K/r_B$ [10]. Die gesuchte Schmelzenthalpie der Verbindung A wird dann nach der bekannten Gleichung

$$\Delta H'_A = \frac{R (T'_A)^2}{1000 K_0} M_A = \frac{R (T'_A)^2}{1000 K} r_B M_A \quad (8)$$

bestimmt. Diese Beziehung gilt unter der Voraussetzung, daß sich im System A—B keine festen Lösungen bilden. Die Verbindung B ist so zu wählen, daß keine Zweifel über den Zahlenwert r_B aufkommen. In unserem Falle A = Li_3AlF_6 ; als Verbindung B wurde KCl gewählt, bei welchem $r_B = 2$.

Realisation der Experimente

Der Lithiumkryolith wurde aus LiF „für Monokristalle“ und AlF_3 , gewonnen durch Sublimation im Pt-Gefäß laut [11], bereitet. Das KCl war p. a. Die Mischungen wurden in geschlossenen Pt-Tiegeln geschmolzen; die Überheizung betrug dabei maximal 30 °C über die primäre Kristallisationstemperatur. Zur Temperaturmessung diente ein Pt/Pt—Rh Thermoelement; seine Kaltlötstelle wurde im Ultrathermostat auf konstanter Temperatur von ungefähr 25 °C gehalten, wobei die Abweichung weniger als $\pm 0,01$ °C betrug. Die Röntgenphasenanalyse trüber Mischungen des Systems Li_3AlF_6 —KCl erbrachte den Beweis, daß sich unter den gegebenen Bedingungen im System keine festen Lösungen bilden. Das Fehlen der charakteristischen Linien von LiCl beweist weiter, daß das Verhalten des Systems Li_3AlF_6 —KCl nicht reversibel reziprok ist.

In der ersten Versuchsreihe wurden die Temperaturen der primären Kristallisation der Gemische $\text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{KCl}$ gemessen, und zwar mit 5, 10, 15 und 20 Mol% KCl (Abb. 1). Automatische Registrierung der Abkühlungskurve wurde angewandt, die Temperaturangaben konnten mit einer relativen Genauigkeit von $\pm 0,3$ °C abgelesen werden. Beim Aufarbeiten der Ergebnisse wurde festgestellt, daß $K = 33,50$ (Abb. 2). Dann wurde nach Gl. (8) $\Delta H'_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = 21,355$ kcal Mol⁻¹ bestimmt. Die Bestimmung von K wurde in der Weise verfeinert, daß in den Punkten $m_B = 0,5; 1,0; 1,5; 2,0$; Kurventangenten

$\Delta T_A/m_B = f(m_B)$ konstruiert wurden und für jede dieser Tangenten der Schnittpunkt mit der Ordinatenachse bestimmt wurde ($K = f(m_B)$). Durch Extrapolation der Funktion $K = f(m_B)$ auf den Konzentrationswert Null der Verbindung B wurde gefunden, daß $K = 33,87$ (Abb. 3); dann gilt $\Delta H_{Li_3AlF_6}^L = 21,122 \text{ kcal Mol}^{-1}$.

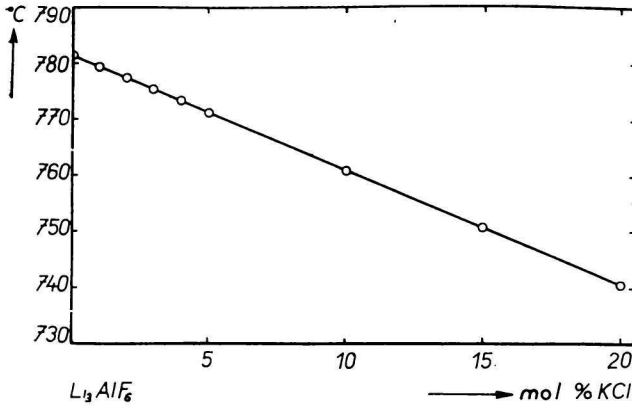


Abb. 1. Liquidusdiagramm des Systems Li_3AlF_6 —KCl. Temperatur der primären Kristallisation als Funktion des KCl-Gehaltes.

Abb. 2. Verhältnis $\frac{\Delta T_{Li_3AlF_6}}{m_{KCl}}$ als Funktion des KCl-Gehaltes. Konzentration des Li_3AlF_6 in Molen pro 1000 g.

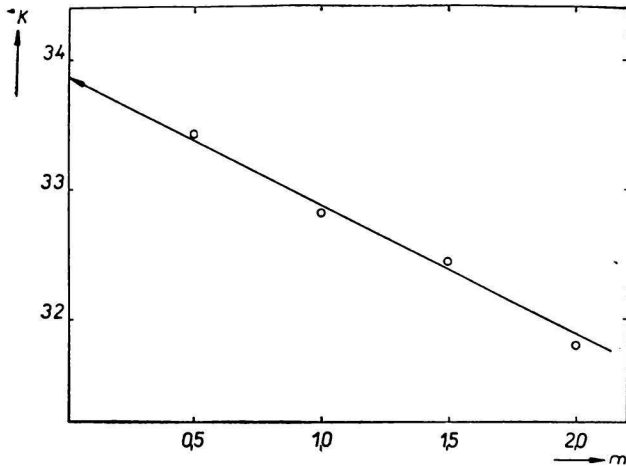
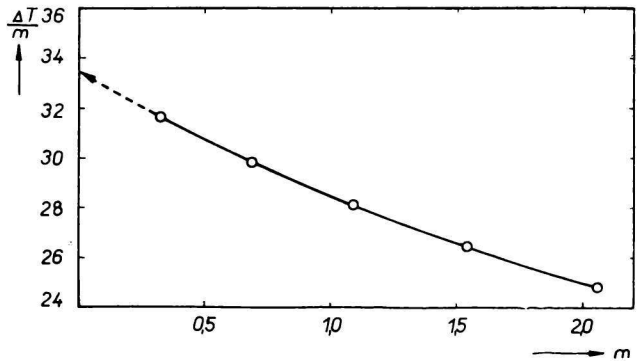
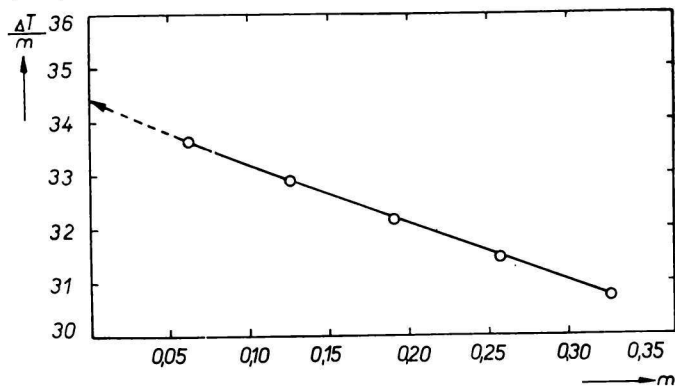


Abb. 3. Kryoskopische Konstante des Li_3AlF_6 als Funktion des KCl-Gehaltes in der Schmelze Li_3AlF_6 —KCl. Konzentration des KCl in Molen pro 1000 g.

In der zweiten Versuchsreihe wurden die primären Kristallisationstemperaturen der Gemische $\text{Li}_3\text{AlF}_6 + \text{KCl}$ mit 1, 2, 3, 4 und 5 Mol% KCl bestimmt [12]. Die Kompensationseinrichtung ermöglichte die Bestimmung der primären Kristallisationstemperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Beim Aufarbeiten der Ergebnisse wurde gefunden, daß $K = 34,40$ (Abb. 4), daher $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 20,796 \text{ kcal Mol}^{-1}$. Dieser Wert scheint wahrscheinlicher zu sein.

Abb. 4. Verhältnis $\frac{\Delta T_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}}{m_{\text{KCl}}}$ als Funktion vom KCl-Gehalt in der Schmelze (Bereich der niedrigen Konzentrationen).
Der Gehalt von KCl in Molen pro 1000 g.



Die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe wurden auch auf „nicht-kryoskopische“ Weise verarbeitet, und zwar so, daß sie in den Koordinaten $\ln x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = f(T^{-1})$ dargestellt wurden ($x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}$ ist der Molenbruch des Lithiumkryoliths in der Mischung mit KCl). Für die Richtlinie dieser Abhängigkeit gilt:

$$k = \frac{d \ln x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}}{d(T^{-1})}. \quad (9)$$

Mit Hilfe des bekannten k bestimmen wir die gesuchte Schmelzenthalpie:

$$\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = -R^{-1} r_B^{-1} \lim_{(x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} \rightarrow 1)} k. \quad (10)$$

r_B bedeutet wieder Anzahl der neuen Teilchen, die bei Zugabe eines Moleküls der Verbindung B zum Lithiumkryolith entstehen. In unserem Fall $B = \text{KCl}$, $r_B = 2$; dann wurde aus Gl. (10) berechnet, daß $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t = 20,794 \text{ kcal Mol}^{-1}$.

Falls die Dissoziation $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \rightleftharpoons 3\text{Li}^+ + \text{AlF}_6^{3-}$ und $\text{KCl} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ angenommen wird, gilt für die Ionenbrüche Li^+ und AlF_6^{3-} :

$$x_{\text{Li}^+} = \frac{3x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}}{3x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} + x_{\text{KCl}}}; \quad x_{\text{AlF}_6^{3-}} = \frac{x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}}{x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} + x_{\text{KCl}}},$$

wobei $x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} + x_{\text{KCl}} = 1$. Dann kann man die Aktivität Li_3AlF_6 laut Temkin [13] folgend ausdrücken:

$$a_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = x_{\text{Li}^+}^3 \cdot x_{\text{AlF}_6^{3-}} \quad (11)$$

oder

$$a_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} = \left(\frac{3x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}}{3x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} + x_{\text{KCl}}} \right)^3 \cdot \left(\frac{x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}}{x_{\text{Li}_3\text{AlF}_6} + x_{\text{KCl}}} \right). \quad (12)$$

Tabelle 4

Schmelzenthalpie-Werte des Lithiumkryoliths, ermittelt mit der kryoskopischen Methode

Verbindung B	Anzahl der neuen Teilchen r_B	Konzentra- tionsbereich (Konz. B Mol%)	Kryoskopische Konstante K	$\Delta H_{Li_3AlF_6}^t$ kcal Mol ⁻¹
KCl	2	0—20	33,50	21,355
KCl	2	0—20	33,87	21,122
KCl	2	0—5	34,40	20,796
Na ₂ SO ₄	3	0—25	48,25	22,223
MgF ₂	1	0—5	16,175	20,074
CaF ₂	1	0—5	16,170	20,08

Die Richtlinie k wird aus der Beziehung

$$k = \frac{d \ln a_{Li_3AlF_6}}{d(T^{-1})} \quad (13)$$

und die Schmelzenthalpie des Lithiumkryoliths nach

$$\Delta H_{Li_3AlF_6}^t = -R^{-1} \lim_{(x_{Li_3AlF_6} \rightarrow 1)} k \quad (14)$$

bestimmt. In diesem Falle kommt in der Gl. (14) — zum Unterschied von der Gl. (10) — die Anzahl der neuen Teilchen r_B nicht mehr vor.

Die Ergebnisse der Berechnungen laut [14] ergeben den Wert $\Delta H_{Li_3AlF_6}^t = 20,824$ kcal Mol⁻¹.*

Zum Vergleich wurde die Schmelzenthalpie von Lithiumkryolith aus den Temperaturangaben der primären Kristallisation der Li₃AlF₆ + Na₂SO₄-Gemische [14] berechnet, wobei die Temperatur mit einer Genauigkeit von $\pm 0,3$ °C abgelesen wurde. Zur Bestim-

**Nachträgliche Bemerkung:* Definieren wir die Aktivität des Lithiumkryoliths in der Mischung mit KCl durch die Beziehung

$$a_{Li_3AlF_6} = \frac{x_{Li_3AlF_6}}{x_{Li_3AlF_6} + 2x_{KCl}},$$

wo $x_{Li_3AlF_6} + x_{KCl} = 1$. Durch Substitution dieser Aktivität in Gl. (13) bestimmen wir k , das zum Berechnen von $\Delta H_{Li_3AlF_6}^t$ benützt werden kann, wobei zur Kalkulation die Gleichung (14) und nicht Gl. (10) angewendet werden muß; auf diese Weise wurde ermittelt, daß $\Delta H_{Li_3AlF_6}^t = 20,848$ kcal Mol⁻¹.

mung von $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ wurden auch die beim Studium der Systeme $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—MgF}_2$ und $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—CaF}_2$ gewonnenen Ergebnisse [15] verwendet; in diesem Falle war die Ablesegenauigkeit $\pm 1,0^\circ\text{C}$. Tab. 4 enthält die Zusammenfassung aller ermittelten Ergebnisse. Experimentelle Messungen zeigen, daß im Falle von Na_2SO_4 die Anzahl der neuen Teilchen $r_B = 3$ ist, während bei MgF_2 und CaF_2 $r_B = 1$. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß Li_3AlF_6 in der Schmelze außer den Ionen AlF_6^{3-} auch F^- -Ionen bildet.

Wie aus Tab. 4 ersichtlich ist, können alle Werte $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ in das Intervall $21,1 \pm \pm 1,1 \text{ kcal Mol}^{-1}$ eingereiht werden. Der wahrscheinlichste Wert ist — im Hinblick auf die Technik des Experimentes — $20,8 \text{ kcal Mol}^{-1}$. Zwischen den laut empirischen Regeln berechneten und den kryoskopisch bestimmten Werten besteht eine sehr gute Übereinstimmung.*

Der Autor dankt Frau RNDr. I. Čakajdová, CSc., Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Bratislava, für die freundliche Auswertung der Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse.

ENTALPIA A ENTROPIA TAVENIA LÍTNEHO KRYOLITU

M. Malinovský

Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava

Na základe rozličných empirických pravidiel a jednoduchých variantov metódy termodynamickej analógie odhadla sa hodnota entalpie topenia lítneho kryolitu na $21,3 \pm \pm 1,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Z experimentálnych údajov sa pomocou kryoskopickej metódy vypočítala hodnota $21,1 \pm 1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. V obidvoch prípadoch sa fyzikálne najpravdepodobnejšie hodnoty entalpie topenia pohybujú v medziach 20,4 až 20,8 kcal mol^{-1} .

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ЛИТИЕВОГО КРИОЛИТА

М. Малиновский

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института,
Братислава

На основании различных эмпирических правил и при помощи простых вариантов метода термодинамической аналогии была рассчитана величина энтальпии плавления литиевого криолита равная $21,3 \pm 1,0 \text{ ккал моль}^{-1}$. На основании экспериментальных данных была криоскопическим методом найдена величина $21,1 \pm 1,1 \text{ ккал моль}^{-1}$.

Preložil M. Malinovský

* Vorangegangene kalorimetrische Messungen ergaben für $\Delta H_{\text{Li}_3\text{AlF}_6}^t$ den Wert $20,2 \pm \pm 0,5 \text{ kcal Mol}^{-1}$ [16].

LITERATUR

1. Kubaševskij O., Evans E., *Termochimija v metallurgii*, 201 (Übersetzung aus dem Englischen). Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskva 1954.
2. Eucken A., Wicke E., *Grundriß der physikalischen Chemie*, 154. 8. Ausg. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1956.
3. Karapetjanc M. Ch., *Chimičeskaja termodinamika*, 225. Goschimizdat, Moskva 1953.
4. Prigogine I., Defay R., *Chemische Thermodynamik*, 225 (Übersetzung aus dem Französischen). VEB, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1962.
5. Douglas T. B., Dever J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4826 (1954).
6. Frank W. B., *J. Phys. Chem.* **65**, 2081 (1961).
7. *Termodinamičeskije svojstva individualnych veščestv I, II*. Red. V. P. Gluško. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1962.
8. Ryss I. G., *Chimija flora i jeho neorganičeskich soedinenij*. Goschimizdat, Moskva 1956.
9. Karapetjanc M. Ch., *Metody sravnitel'nogo rasčeta fiziko-chimičeskich svojstv*. Nauka, Moskva 1965.
10. Petit G., *La cryométrie a haute température et ses applications*, 17. Masson et Cie, Paris 1965.
11. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. zvesti* **14**, 487 (1960).
12. Grusková A., *Kryoskopie der Fluoridschmelzen*. Diplomarbeit (M. Malinovský). Fakultät f. chem. Technologie, STH, Bratislava 1966.
13. Myslivec T., *Fyzikálně chemické základy ocelářství*, 161. Státní nakladatelství technické literatury, Praha 1965.
14. Malinovský M., Lubyová Ž., Vorläufige Ergebnisse.
15. Zbihlejová A., *Liquidusdiagramme der Systeme die Lithiumfluoraluminate enthalten*. Diplomarbeit (M. Malinovský). Fakultät f. chemische Technologie, STH, Bratislava 1966.
16. Grjotheim K., Privatmitteilung.

Adresse des Autors:

Doz. Ing. Milan Malinovský, CSc., Katedra anorganické technologie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.