

# Phasendiagramm des Systems $\text{CaF}_2$ — $\text{AlF}_3$

<sup>a</sup>M. MALINOVSKÝ, <sup>b</sup>J. VRBENSKÁ und <sup>c</sup>I. ČAKAJDOVÁ

<sup>a</sup>Institut für anorganische Technologie und <sup>b</sup>Institut für Elektrotechnologie ]  
an der Slowakischen Technischen Hochschule,  
Bratislava 1

<sup>c</sup>Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava 9

Eingegangen am 15. August 1968

Das Phasendiagramm des binären Systems  $\text{CaF}_2$ — $\text{AlF}_3$  wurde mittels der Methode der Thermalanalyse sowie der Röntgenphasenanalyse untersucht. Es bestätigte sich, daß in diesem System die chemische Verbindung  $\text{CaAlF}_5$  mit inkongruentem Schmelzpunkt entsteht; die Temperatur der peritektischen Reaktion beträgt  $893^\circ\text{C}$ , die Zusammensetzung des peritektischen Punktes ist 52,5 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 47,5 Mol. %  $\text{AlF}_3$ . Die Verbindung  $\text{CaAlF}_5$  bildet mit  $\text{CaF}_2$  ein einfaches eutektisches System; der eutektische Punkt hat die Zusammensetzung 62,5 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 37,5 Mol. %  $\text{AlF}_3$ , die Temperatur der eutektischen Kristallisation beträgt  $829^\circ\text{C}$ .

The phase diagram of the binary system  $\text{CaF}_2$ — $\text{AlF}_3$  was investigated by thermal analysis method and by X-ray phase analysis. It was confirmed that the compound  $\text{CaAlF}_5$  with incongruent melting point was formed; the peritectic reaction takes place at  $893^\circ\text{C}$ , the peritectic point was determined to be at 52.5 mole %  $\text{CaF}_2$  and 47.5 mole %  $\text{AlF}_3$ . The compound  $\text{CaAlF}_5$  forms a simple eutectic system with  $\text{CaF}_2$ ; the eutectic point was found at 62.5 mole %  $\text{CaF}_2$  and 37.5 mole %  $\text{AlF}_3$ , the eutectic crystallization at  $829^\circ\text{C}$ .

Das Calciumfluorid kommt beinahe in allen Industrieelektrolyten für die Aluminiumerzeugung vor. Es ist daher sowohl vom praktischen als auch vom theoretischen Gesichtspunkt aus wichtig, die wechselseitige Wirkung von  $\text{CaF}_2$  und der anderen Elektrolytkomponenten zu untersuchen. Eine dieser Komponenten ist Aluminiumfluorid.

*Fedotieff* und *Iljinskij* [1] waren die ersten, die dieses System einem Studium unterwarfen. Mittels der Thermalanalyse von 11 Mischungen, deren  $\text{AlF}_3$ -Gehalt 20—58 Mol. % betrug, stellten sie fest, daß im System ein Eutektikum der Zusammensetzung 62,5 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 37,5 Mol. %  $\text{AlF}_3$  vorkommt; die Temperatur der eutektischen Kristallisation ermittelten sie bei  $820^\circ\text{C}$ . Schmelzen, deren  $\text{AlF}_3$ -Gehalt kleiner als 30 Mol. % und höher als 60 Mol. % war, konnten nicht realisiert werden, was offensichtlich durch die relativ hohe Temperatur der primären Kristallisation sowohl von  $\text{CaF}_2$  wie auch von  $\text{AlF}_3$  in diesem Konzentrationsbereich bedingt ist, infolgedessen  $\text{AlF}_3$  bei gegebenen Bedingungen stark aus der Schmelze entweicht. Bei der Arbeit wiesen die Schmelzen eine Tendenz zur Unterkühlung auf, die 50— $60^\circ\text{C}$  erreichte. Diese Erscheinung führte — zusammen mit einem geringen Temperatureinstieg bei der primären Kristallisation von Mischungen mit 50—58 Mol. %  $\text{AlF}_3$  — die beiden Autoren [1] zur Annahme der Existenz eines peritektischen Punktes,

oder eines flachen Maximums in diesem Konzentrationsintervall. Auf Grund weiterer Experimente kamen sie jedoch, wie sie ausdrücklich anführen, zur Schlußfolgerung, daß im System keine chemischen Verbindungen entstehen, sondern daß sich hier feste Lösungen von  $\text{CaF}_2$  mit  $\text{AlF}_3$  bilden. Röntgenographisch untersuchten sie das System nicht.\*

Im Jahre 1965 wurde dieses System neuerdings studiert. *Holm* [2] untersuchte es mittels Differential-Thermalanalyse kombiniert mit der Röntgenphasenanalyse und auch mikroskopisch. Zum Unterschied von den vorher genannten Autoren fand *Holm*, daß sich in diesem System eine bisher unbekannte chemische Verbindung bildet, die die Zusammensetzung von 50 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 50 Mol. %  $\text{AlF}_3$  aufweist und inkongruent bei  $881^\circ\text{C}$  schmilzt. Außerdem stellte dieser Autor fest, daß sich in der festen Phase im Temperaturintervall  $670\text{--}690^\circ\text{C}$  eine Änderung der Kristallmodifikation der Verbindung  $\text{CaAlF}_5$  vollzieht. Er unterscheidet daher zwei Modifikationen dieser Verbindung: die  $\alpha$ -Modifikation bei niedrigeren und die  $\beta$ -Modifikation bei höheren Temperaturen. Mit Calciumfluorid bildet die Verbindung  $\text{CaAlF}_5$  ein eutektisches System, mit der eutektischen Kristallisationstemperatur von  $828^\circ\text{C}$ , wobei der eutektische Punkt die Zusammensetzung 62,5 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 37,5 Mol. %  $\text{AlF}_3$  aufweist. Die dem peritektischen Punkt entsprechenden Werte gibt *Holm* nicht an, noch untersuchte er den Verlauf der Liquiduslinie von  $\text{CaAlF}_5$ .

Indirekt stellte *Vrbenská* beim Studium des primären Kristallisationsgebietes von Lithiumkryolith im System  $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{--CaF}_2\text{--AlF}_3$  die Existenz einer chemischen Verbindung im System  $\text{CaF}_2\text{--AlF}_3$  fest [3]. Es zeigte sich, daß der Verlauf der Liquidusflächen im gegebenen System nur unter der Voraussetzung befriedigend erklärt werden kann, wenn die Komponenten  $\text{CaF}_2$  und  $\text{AlF}_3$  unter Bildung einer Verbindung miteinander reagieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war, die Bildung der chemischen Verbindung  $\text{CaAlF}_5$  im gegebenen System nachzuprüfen, den Kurvenverlauf der primären Kristallisation festzustellen, sowie die Koordinaten des entsprechenden peritektischen Punktes zu bestimmen.

### Experimenteller Teil

Bei der experimentellen Untersuchung des Systems  $\text{CaF}_2\text{--AlF}_3$  wurde die Thermalanalyse kombiniert mit der Röntgenphasenanalyse angewandt. Die Beständigkeit der Probenzusammensetzung wurde im Verlauf der Experimente mittels chemischer Analyse unter Kontrolle gehalten.

Als Ausgangsmaterial wurden folgende Chemikalien verwendet: sublimiertes  $\text{AlF}_3$ , im Prinzip laut [4] bereitet, und  $\text{CaF}_2$  „für Einkristalle“, geglüht bei  $600^\circ\text{C}$  2 Stdn. hindurch. Die Salze wurden in einem Achat-Mörser verrieben. Um eine vollkommene Homogenisierung zu erreichen, wurden anfangs die Proben durch Schütteln in Benzol homogenisiert. Später wurde von dieser Art Homogenisierung Abstand genommen, da wir uns überzeugten, daß ein gründliches Vermischen der Proben im Platintiegel hinreichend ist. Die Thermalanalyse wurde in mit Deckeln versehenen Platintiegeln, im Silitheizofen durchgeführt; die Temperaturen wurden vom Thermolement Pt—Pt10% Rh mit einem Millivoltmeter angezeigt, der die Temperaturregistrierung mit einer Genauigkeit von  $\pm 1\text{--}2^\circ\text{C}$  ermöglichte. Die Schmelzdauer betrug 15—20 Minuten bei einer Tempera-

\* Die Arbeit wurde in den Jahren 1913—1914 durchgeführt.

tur, die etwa um 50°C höher war als die angenommene primäre Kristallisationstemperatur. Die Abkühlungsgeschwindigkeit überstieg nicht 4°C/min. Jede Abkühlungskurve wurde zweimal gemessen; die Reproduzierbarkeit wurde durch Messungen mit wiederholter Einwaage nachgeprüft. Insgesamt wurden 24 Mischungen der Komponenten des Systems  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$  der Thermalanalyse unterworfen.

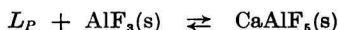
Einige Proben wurden nach dem Registrieren der Abkühlungskurven einer chemischen Analyse unterworfen (mit der Oxychinolin-Methode), um ihren Aluminiumgehalt festzustellen; die Konzentrationsänderung von Al-Gehalt ist ein verhältnismäßig empfindliches Kriterium für die Änderung der Zusammensetzung der Mischung  $\text{CaF}_2 + \text{AlF}_3$  im Verlauf des Experimentes. Auch eine Röntgenphasenanalyse derselben Proben wurde durchgeführt.

Tabelle 1

Registrierte Temperaturen der Phasenänderungen im System  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$ 

Zusammensetzung d. Mischung Mol. %		Kristallisationstemperatur °C		
$\text{CaF}_2$	$\text{AlF}_3$	primäre K.	peritektische K.	eutektische K.
70	30	1025	—	829
67,5	32,5	973	—	828
65	35	909	—	828
64	36	883	—	828
63	37	849	—	829
62,5	37,5	—	—	829
62	38	833	—	829
61	39	841	—	829
60	40	850	—	828
59	41	857	—	828
58	42	865	—	828
57	43	872	—	827
56	44	877	—	824
55	45	884	—	823
54	46	887	—	822
53	47	891	—	822
52,5	47,5	893	893	822
52	48	—	893	821
51	49	—	893	822
50	50	—	892	—
49	51	—	892	—
48	52	—	893	—
45	55	—	893	—
40	60	—	893	—

Die gemessenen Resultate sind in Tabelle 1 zusammengefaßt und auf Abb. 1 graphisch dargestellt. Der Gesamtcharakter des Systems bestätigt *Holms* Angaben. Im System  $\text{CaF}_2 - \text{AlF}_3$  existiert die chemische Verbindung  $\text{CaAlF}_5$ , mit inkongruentem Schmelzpunkt, die sich zufolge einer invarianten peritektischen Reaktion



bildet.  $L_P$  bezeichnet die Schmelze von der Zusammensetzung des peritektischen Punktes, d. h. 52,5 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 47,5 Mol. %  $\text{AlF}_3$ . Die Temperatur der peritektischen Reaktion

beträgt 893°C. Calciumfluorid bildet mit der Verbindung  $\text{CaAlF}_5$  ein einfaches eutektisches System; die Koordinaten des eutektischen Punktes sind 62,5 Mol. %  $\text{CaF}_2$ , 37,5 Mol. %  $\text{AlF}_3$ , seine Temperatur 829°C.

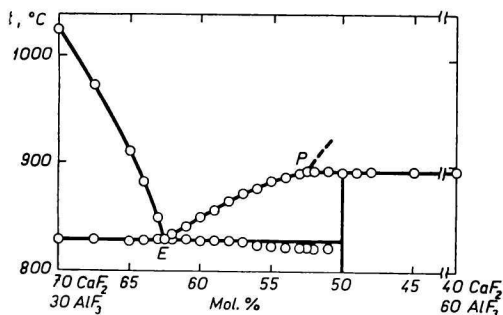


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Phasendiagramm des Systems  $\text{CaF}_2$ — $\text{AlF}_3$ ; die bestimmten figurativen Punkte wurden bezeichnet.

Im Bereich der Temperaturen 680–690°C wurde auf der Abkühlungskurve ein geringfügiger Knick registriert; er war jedoch viel zu wenig ausgeprägt, als daß er mit Bestimmtheit als Indikation einer polymorphen Umwandlung gewertet werden könnte.

Im Konzentrationsintervall von 37,5–50 Mol. %  $\text{AlF}_3$ , d. h. praktisch im Intervall der primären Kristallisation von  $\text{CaAlF}_5$ , wurde eine sehr starke Unterkühlung (bis um 80°C) beobachtet. Die Schmelztemperatur sank dabei um beinahe 20°C unter 829°C, d. h. unter die Temperatur der eutektischen Kristallisation im System  $\text{CaF}_2$ — $\text{CaAlF}_5$ . Diese außergewöhnliche Erscheinung dokumentiert Abb. 2, auf welcher die Abkühlungskurven der Mischung der Zusammensetzung 60 Mol. %  $\text{CaF}_2$ , 40 Mol. %  $\text{AlF}_3$  abgebildet sind. Die Unterkühlung wurde immer beim ersten Registrieren der Abkühlungskurve festgestellt sowie auch bei einer wiederholten Registrierung, wenn die Erwärmungstemperatur die Temperatur der peritektischen Reaktion (Kurve I und III auf Abb. 2) beträchtlich überstieg. Wenn beim zweiten Registrieren derselben Probe die Erwärmungstemperatur 893°C nicht überstieg, wurde bei der primären Kristallisation keine Unterkühlung beobachtet (Kurve II, Abb. 2). Dieser Verlauf der Abkühlungskurven kann mit der Annahme erklärt werden, daß für die Bildung des Kristallkeimes von  $\text{CaAlF}_5$  eine bestimmte gegenseitige Orientierung der Ionen  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  und  $\text{F}^-$  in der Schmelze notwendig ist. Beim ersten Abkühlen oder beim Abkühlen nach zu großer Erwärmung über

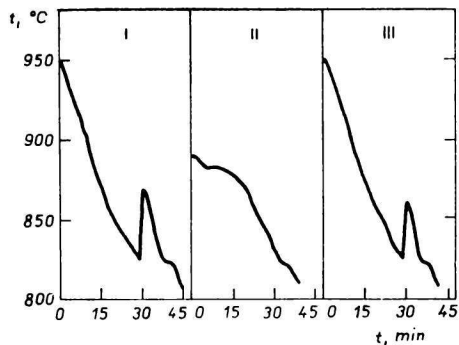


Abb. 2. Abkühlungskurven der geschmolzenen Mischung: 60 Mol. %  $\text{CaF}_2$ , 40 Mol. %  $\text{AlF}_3$ . I. Erste Registrierung der Abkühlungskurve. II. Zweite Registrierung der Abkühlungskurve derselben Mischung (beim Schmelzen wurde die Temperatur von 893°C nicht überschritten). III. Dritte Registrierung (die Schmelztemperatur überstieg beträchtlich den Wert von 893°C).

893°C, d. h. über die Temperatur der peritektischen Reaktion, enthält die Schmelze keine komplexen  $\text{AlF}_5^{2-}$ -Ionen und es kommt daher bei der Kristallisation zur Unterkühlung. Beim folgenden Erwärmen des Systems, in dem sich schon Kristalle von  $\text{CaAlF}_5$  gebildet hatten, wird wahrscheinlich in der Schmelze die nahe Ordnung bis zur Temperatur der peritektischen Reaktion beibehalten, wodurch beim nächsten Abkühlen die Bildung der Kristallkeime von  $\text{CaAlF}_5$  erleichtert wird und es daher zu keiner Unterkühlung kommt.

Diese Stabilität des Komplexes  $\text{AlF}_5^{2-}$  bis zur Temperatur von 890°C, könnte insofern eine praktische Bedeutung haben, daß in Elektrolyten mit genügend niedriger Arbeitstemperatur ein Zusatz von  $\text{CaF}_2$  das Entweichen von  $\text{AlF}_3$  durch Sublimation wirksam

Tabelle 2

Ergebnisse der Röntgenphasenanalyse der Probe 50 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 50 Mol. %  $\text{AlF}_3$

Langsames Abkühlen			Rasches Abkühlen		
$\Theta$ (Cu)	$I/I_0$	$d_{hkl}$ Å	$\Theta$ (Cu)	$I/I_0$	$d_{hkl}$ Å
10°00'	23	4,4268	11°22'	44	3,9506
11°11'	9	3,6641	12°44'	49	3,5684
12°49'	95	3,5544	14°08'	100	3,1598
13°00'	35	3,4172	18°34'	3	2,4430
13°50'	100	3,2928	19°41'	34	2,3154
14°10'	9	3,1554	20°02'	11	2,2454
15°59'	88	2,8637	21°11'	2	2,1361
16°06'	7	2,7787	21°22'	4	2,1238
18°00'	2	2,4876	21°40'	5	2,1067
19°00'	20	2,3539	22°18'	8	2,0362
20°16'		2,2304	22°36'	10	2,0206
20°31'	47	2,2168	23°05'	31	1,9649
20°53'		2,1939	23°36'	19	1,9387
22°00'	6	2,0520	24°09'	3	1,8847
22°40'	9	2,0172	24°58'	88	1,8480
22°50'	51	2,0087	25°54'		1,7829
25°00'	85	1,8189	26°00'	28	1,7535
26°05'	22	1,7504	26°05'		1,7516
26°20'	35	1,7411	27°00'	5	1,6932
27°02'	10	1,6920	27°28'		1,6771
27°49'	14	1,6664	27°41'	37	1,6709
28°25'	41	1,6251	27°55'		1,6630
29°00'	9	1,5856	28°45'	2	1,6146
29°52'		1,5601	29°05'	23	1,5841
29°56'	16	1,5582	29°09'		1,5821
31°28'	8	1,4805	29°36'	2	1,5678
33°00'	9	1,4114	30°11'	2	1,5333
34°59'	21	1,3547	30°55'	2	1,5222
36°27'	8	1,2999	31°45'	3	1,4741
37°33'	7	1,2682	32°49'	3	1,4318
38°54'	5	1,2337	34°23'		1,3673
			34°29'	5	1,3651
			35°07'	13	1,3385
			38°21'	12	1,2433
			39°32'	4	1,2131
			39°59'		1,2069
			40°07'	14	1,1947

unterdrücken, sowie den Verlauf der Pyrohydrolyse von  $\text{AlF}_3$  durch Wasserdampf günstig beeinflussen könnte.

Die chemische Analyse einiger Proben auf ihren Aluminiumgehalt in der Ausgangsmischung sowie der Mischung nach zweifachem Umschmelzen ergab, daß die gefundenen Unterschiede sich eben noch an der Grenze der Genauigkeit der Methode bewegen; man kann daher schließen, daß es bei den Experimenten zu keiner wesentlichen Änderung in der Zusammensetzung der Schmelze kam, die die Meßergebnisse beeinflussen könnte.

Für die Röntgenphasenanalyse wurden zwei Probetypen bereitet; die eine Art wurde nach dem Schmelzen und Verrühren mit einer Geschwindigkeit von weniger als  $4^\circ\text{C}/\text{min}$  auf Zimmertemperatur gekühlt, die andere wurde nach dem Verrühren in geschmolzenem Zustand rasch in einen großen Platintiegel geschüttet, wo sie praktisch augenblicklich erstarrte.

Bei der Analyse wurde ein „Müller Mikro 111“ Goniometer mit Generator verwendet ( $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung, Ni-Filter, Blenden:  $1^\circ$ ;  $0,2^\circ$ ;  $1^\circ$ ; Papiervorschub 20 mm/Std., Goniometer-Geschwindigkeit  $1^\circ/\text{min}$ ).

Die Analysenergebnisse der Proben der Zusammensetzung 50 Mol. %  $\text{CaF}_2$  und 50 Mol. %  $\text{AlF}_3$  sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

In beiden Fällen wurde die Anwesenheit einer neuen Verbindung konstatiert; Linien für  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wurden nicht gefunden.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß alle Linien bei beiden Probetypen verschoben sind; auch eine gewisse Änderung der Intensitäten ist vorhanden. Im Fall der langsam gekühlten Proben wurde eine neue starke Linie  $Q = 15^\circ 59'$  beobachtet.

Die Existenz der neuen Verbindung  $\text{CaAlF}_5$  sowie deren Modifikationen wurde demnach bestätigt.

### Literatur

1. Fedotieff P. P., Iljinskij W. P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **129**, 93 (1923).
2. Holm J. L., *Acta Chem. Scand.* **19**, 1512 (1965).
3. Vrbenská J., *Dissertation*. Elektrotechnische Fakultät, Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1966.
4. Matiašovský K., Malinovský M., Plško E., Kubík C., *Chem. Zvesti* **14**, 487 (1960).

Übersetzt von T. Guttmanová