Das Gleichgewicht in binären Systemen einiger Fluorverbindungen.

Von

N. PUSCHIN und A. BASKOW.¹

Mit 10 Figuren im Text.

Die Arbeiten über Aluminiumdarstellung führten uns auf den Gedanken, die Natur der Gemische aus Fluornatrium und Fluoraluminium näher zu untersuchen. Nebenbei wurden die Gemische von Fluoraluminium mit den Fluorverbindungen der übrigen Alkalimetalle, sowie einige andere Fluorverbindungen wie $\text{NaF} + \text{PbF}_2$, $\text{NaF} + \text{CdF}_2$, $\text{KF} + \text{BaF}_2$ u. a. studiert.

Fluoraluminium, sowie die anderen Halogenverbindungen des Aluminiums, lassen sich nicht nur als Salze auffassen, sondern auch als Halogenanhydride, d. h. als Halogenverbindungen von saurem Charakter betrachten. Dieser Auffassung entsprechend müssen die Alkalihalogenide, welche als Halogenverbindungen von basischem Charakter angesehen werden, mit den Halogenverbindungen des Aluminiums mehr oder minder stabile chemische Verbindungen von salzartigem Charakter geben, die ihrer Natur nach den Aluminaten ähnlich sind, bei denen aber der Sauerstoff durch Halogen ersetzt ist.

In der Tat finden wir eine ganze Reihe Angaben über derartige Verbindungen. Bis jetzt sind auf verschiedenem Wege² folgende Verbindungen erhalten worden:

Indessen ist das Gleichgewicht zwischen den Halogenverbindungen des Aluminiums und der Alkalimetalle bisher noch nicht

¹ Aus dem Bericht d. Elektrotechn. Instituts Kaiser Alexander III. (1912), Heft 7, ins Deutsche übertragen von I. PINSKER-Berlin.

² BAUD, *Compt. rend.* 135 (1902), 1337; *Ann. chim. phys.* [8] 1 (1904), 65.
— GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., II, 2, S. 665—66. 674. 676.

systematisch untersucht worden. Die vorliegende Arbeit beabsichtigt diese Lücke für die Fluorverbindungen auszufüllen.

Als Untersuchungsmethode wählten wir die der Bestimmung der Schmelzkurven. Eine gewogene Menge der Salze (etwa 20—25 g) wurde in einen ebenfalls gewogenen Platintiegel eingetragen und nach dem Zusammenschmelzen des Gemisches die Abkühlungskurve entweder mit Hilfe des Registrierapparates von N. S. KURNAKOW oder nach den Angaben des Galvanometers aufgenommen.

Nach dem Erkalten wurde die Schmelze samt dem Tiegel wiederum gewogen. Infolge der Flüchtigkeit des Fluoraluminiums verdampfte stets ein Teil desselben beim Schmelzen. Wiederholte Wägungen ermöglichten eine entsprechende Korrektur anzubringen und die Zusammensetzung der Schmelze mit ziemlich hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Dagegen war die Herstellung von Gemischen mit mehr als 40 Molprozenten Fluoraluminium mit großen Schwierigkeiten verbunden: Fluoraluminium verdampfte so stark, daß man nicht mehr mit Sicherheit die Zusammensetzung der Schmelze feststellen konnte. Aus diesem Grunde haben wir die Schmelzdiagramme der Gemische aus Fluoraluminium und den Alkalifluoriden nicht über 40—42 Molprocente AlF_3 hinaus verfolgt.

Bei der Bestimmung der Kristallisationstemperatur war die Lötstelle des Thermoelementes direkt ohne jegliche Schutzhülle in die geschmolzene Masse eingetaucht.

1. Das System $\text{NaF} + \text{AlF}_3$.

Verbindungen von Fluornatrium mit Fluoraluminium kommen in der Natur in einigen Kombinationen vor. So sind bekannt: Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$, Chodnewit $\text{AlF}_3 \cdot 2\text{NaF}$ und Chiolith $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$.

Kryolith läßt sich auch künstlich darstellen, sowohl aus wässrigen Lösungen, aus denen er als Heptahydrat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{NaF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ auskristallisiert,¹ wie auch durch direktes Zusammenschmelzen der Komponenten.² Ein systematisches Zustandsdiagramm des Systems $\text{AlF}_3 + \text{NaF}$ liegt bis jetzt nicht vor. In Tabelle 1 sind die von uns erhaltenen Resultate wiedergegeben und in Fig. 1 graphisch dargestellt.

Den Schmelzpunkt von NaF fanden RUFF und PLATO³ bei

¹ BAUD, *Ann. chim. phys.* [8] 1 (1904), 65.

² S. C. DEVILLE, *Ann. chim. phys.* [3] 61 (1861), 309.

³ RUFF und PLATO, *Ber.* 36 (1903), 2363.

Tabelle 1.
NaF + AlF₃.

Gehalt der Schmelze an AlF ₃ in Mol-%	Temp. d. Ausscheidg. der primär. Kristalle in °	Eutekt. Temp. in °	Dauer d. eutekt. Kristallisation in Sek. auf 1 g Schmelze	Temp. d. 2. Haltepunktes in °	Dauer des 2. Haltep. in Sek. auf 1 g Schmelze
0	1040	—	—	—	—
2.5	1030	930	0.6	—	—
7	1000	935	2.6	600	0.7
11	978	932	3.8	—	—
14.5	948	935	7.5	—	—
18.5	973	920	4.9	603	3.3
19	990	923	4.4	600	3.9
21	1005	910	—	602	—
23.5	1017	—	—	600	—
25	1023	—	—	600	4.1
natürlicher Kryolith	1020	—	—	602	—
28	1010	742	0.5	—	—
30	995	740	5.8	603	1.0
30.5	985	740	4.1	600	—
31.5	950	743	—	—	—
32	945	740	7.4	—	—
35	860	740	1.12	—	—
40	—	737	—	—	—

980°; später ermittelte ihn PLATO¹ bei 992.2°, KURNAKOW und ŽEMČUŽNY² bei 997°. Beide Zahlen sind nicht ganz richtig. Nach unseren Bestimmungen schmilzt NaF bei 1040°.

Ein Zusatz von Fluoraluminium erniedrigt den Schmelzpunkt des Fluornatriums bis dicht an den eutektischen Punkt, der einem Gehalt von 16.5 Molprozenten AlF₃ und 935° entspricht. Die eutektische Kristallisation bei 935° ist in dem ganzen Gebiete von 0 bis zu 16.5 Molprozenten AlF₃ bemerkbar, woraus man auf die Abwesenheit fester Lösungen von Fluoraluminium in Fluornatrium schließen muß. Die Dauer dieser Kristallisation, bezogen auf 1 g der Schmelze nimmt von 0 bis zu 16.5 Molprozenten AlF₃, d. i. bis zum eutektischen Punkte, fortwährend zu, und hierauf nimmt sie ab. Bei 23.5 Molprozenten AlF₃ ließ sie sich schon nicht mehr beobachten.

Von 16.5 Molprozenten AlF₃ ab beginnt die Schmelzkurve mit zunehmendem Gehalt an AlF₃ zu steigen und erreicht ihr Maximum bei 25 Molprozenten AlF₃ und 1023°. Dieses Maximum entspricht somit einer bestimmten Verbindung AlF₃·3NaF, die bekanntlich in der Natur als Kryolith vorkommt.

¹ PLATO, *Zeitschr. phys. Chem.* 58 (1907), 364.

² *Z. anorg. Chem.* 52 (1907), 186.

Bei weiterer Zunahme des Gehaltes der Schmelze an Fluoraluminium, beginnt die Schmelzkurve wiederum zu fallen; die vollständige Erstarrung der Schmelze vollzieht sich bei einer Temperatur von 740° , die auf der Schmelzkurve einem Gehalt von 40 Molprozent AlF_3 entspricht. Der Verlauf der Schmelzkurve, sowie die

Fig. 1.

Dauer der Kristallisation bei 740° , die bis zu 40 Molprozenten AlF_3 anwächst, macht die Existenz einer zweiten Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ sehr wahrscheinlich; diese Verbindung kommt ebenfalls in der Natur unter dem Namen Chiolith vor.

Auf dem Schmelzdiagramme tritt außer den beiden Halte-

punkten bei 935° und 740° noch ein dritter bei 600° auf; er wurde bei fast sämtlichen Gemischen von 0 bis zu 30.5 Molprozenten AlF_3 beobachtet, und bezieht sich offenbar auf eine zweite Modifikation des Kryoliths, welche unterhalb 600° stabil ist. Hierfür spricht auch die Dauer der Haltepunkte bei dieser Temperatur, die gerade bei 25 Molprozenten AlF_3 ein Maximum aufweist. Es ist interessant hervorzuheben, daß die Abkühlungskurve des natürlichen Kryoliths sich als vollkommen identisch mit der Abkühlungskurve des künstlich erhaltenen erweist: so ist seine Schmelztemperatur 1020° (die des künstlichen 1023°) und seine Umwandlungstemperatur 602° (anstatt 600° beim künstlichen).

Der Schmelzpunkt des natürlichen Kryoliths wurde von PYNE und HARDCASTLE¹ bei 1000° ermittelt; MOLDENHAUER² gibt 985° an. Die Abweichung von dem von uns gefundenen Werte (1020°) läßt sich wohl u. a. auf die Verunreinigungen des Minerals zurückführen.

2. Das System $\text{KF} + \text{AlF}_3$.

Von den Verbindungen des Fluoraluminiums mit Fluorkalium sind in der Literatur $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 2\text{KF}$ beschrieben. Sie bilden sich aus wässrigen Lösungen der Komponenten,³ und zwar kristallisiert die Verbindung des Kryolithtypus als Heptahydrat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{F}_6 \cdot 6\text{KF} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ aus.⁴ Das Schmelzdiagramm dieses Systems ist bis jetzt noch nicht untersucht worden. In Tabelle 2 und Fig. 2 sind die von uns erhaltenen Resultate wiedergegeben.

Die Schmelztemperatur von reinem KF wurde wie von RUFF und PLATO⁵ bei 885° gefunden. Ein Zusatz von Fluoraluminium erniedrigt den Kristallisationspunkt fast bis zum Eutektikum, das 837° und einem Gehalte von 7.5 Molprozenten AlF_3 entspricht. Von dem eutektischen Punkte ab steigt die Schmelzkurve aufwärts, wobei sie bei 25 Molprozenten Fluoraluminium und 1035° ein scharfes Maximum aufweist. Dieses Maximum entspricht zweifellos der Verbindung von der Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ (Kryolithtypus). Die Dauer der Kristallisation bei der eutektischen Temperatur, welche

¹ PYNE und HARDCASTLE, *Trans of americ. elektrochem. Soc.* 10 (1905), 64.

² MOLDENHAUER, *Metallurgie* 6 (1909), 19.

³ BERZELIUS, *Pogg. Ann.* 1, 43; 4 (1825), 130.

⁴ BAUD, *Ann. chim. phys.* [8] 1 (1904), 66.

⁵ l. c.

Tabelle 2.
KF + AlF₃.

Gehalt der Schmelze an AlF ₃ an in Mol-%	Temperatur		Dauer d. eutekt. Kristallisation in Sek. bezogen auf 1 g der Schmelze	Temperatur des 2. Haltepunktes in °
	der primären Kristallisat. in °	des Eutektikums in °		
0		885	—	—
4	856	838	1.7	—
5	850	837	2.8	—
10	885	837	3.8	—
13	939	845	2.8	302
18	987	835	—	302
20	998	835	0.5	302
28.5	1020	835	0.3	305
24.3	1027	—	—	300
24.5	1033	—	—	300
25.5	1028	500	0.7	—
28.5	1010	545	2.4	—
35	980	572	8.6	—
37	870	560	9.5	—
39	—	565	18.8	—
40	—	570	19.6	—
41	—	568	13.1	—
42.5	—	568	8.3	—

Fig. 2.

bei 7.5 Molprozenten am längsten ist und bei 25 Molprozenten AlF₃ sich auf Null reduziert, bestätigt die oben angegebene Lage des eutektischen Punktes und zugleich das Entstehen der Verbindung AlF₃.3KF.

Das Vorhandensein einer eutektischen Kristallisation bei sämtlichen Schmelzen im Intervalle 0—25 Molprozenten AlF₃ deutet darauf hin, daß Fluorkalium im kristallinen Zustande Fluoraluminium (oder die Verbindung AlF₃.3KF) nicht zu lösen vermag, genau so wie AlF₃.3KF Fluorkalium nicht löst.

Eine weitere Zugabe von Fluoraluminium zur Schmelze hat eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur zur Folge und die vollständige Erstarrung des Gemisches bei etwa 570°.

Der Umstand, daß die Schmelzkurve die Abszisse schneidet, die 570° entspricht, und zwar bei der Ordinate 40 Molprozent AlF_3 , ferner die maximale Dauer der Kristallisation bei 570° — bei demselben Gehalt von 40 Molprozent Fluoraluminium —, deuten auf die Existenz einer zweiten Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ (Chiolithtypus) hin. Das Vorliegen eines Haltepunktes auf der Abkühlungskurve bei 570° , der im ganzen Gebiete von 25—40 Molprozent AlF_3 auftritt, deutet darauf hin, daß die Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ im festen Zustande Fluoraluminium nicht zu lösen vermag.

Auf den Abkühlungskurven unterhalb 570° läßt sich noch ein Haltepunkt bei 302° beobachten. Letzterer entspricht der Umwandlung von $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ in eine polymorphe Modifikation, die unterhalb 302° beständig ist. Wir begegnen also hier derselben Eigentümlichkeit, die wir beim Kryolith beobachtet hatten.

Es ist nicht uninteressant hervorzuheben, daß die Gemische aus Fluorkalium und Fluoraluminium, die etwa 35 Molprozent AlF_3 enthalten, rosa gefärbt sind.

3. Das System $\text{LiF} + \text{AlF}_3$.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 3 wiedergegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Tabelle 3.

$\text{LiF} + \text{AlF}_3$.

Gehalt d. Schmelze an AlF_3 in Mol-%	Temperatur		Dauer der eutekt. Krist. in Sek. bezog. auf 1 g der Schmelze
	d. Ausscheidung d. primär. Krist. in $^{\circ}$	d. Eutektikums in $^{\circ}$	
0	870		—
5	828	710	—
8	790	703	3.0
12.5	730	700	4.6
14.5	706	706	11.4
19.0	750	700	2.2
22.5	783	690	0.6
27	780	661	1.2
30.5	737	689	4.3
32.5	728	689	7.4
37	—	691	8.7

Reines Fluorlithium schmilzt bei 870° ; ein Zusatz von Fluoraluminium erniedrigt die Kristallisationstemperatur bis zum Eutektikum, welches bei 14.5 Molprozent AlF_3 und bei 705° beobachtet wird. Der weitere Verlauf der Schmelzkurve führt zu einem

scharfen Maximum, das 25 Molprozenten AlF_3 und 800° entspricht. Wir haben also hier mit einer bestimmten chemischen Verbindung von der Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{LiF}$ (Kryolithtypus) zu tun. Im vollen Einklang mit der oben angegebenen Lage des eutektischen Punktes und der Zusammensetzung der Verbindung steht auch die Dauer der Kristallisation bei 705° ; sie ist am längsten bei 14.5 Mol-

Fig. 3.

prozenten AlF_3 und sinkt auf Null bei 25 Molprozenten. Das Vorhandensein von Haltepunkten im ganzen Bereiche von 0 bis zu 25 Molprozenten AlF_3 weist auf das Fehlen fester Lösungen von Fluoraluminium (oder $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$) in Fluorlithium hin.

Ein Zusatz von AlF_3 zu der Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ hat eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur der Schmelzen und die vollständige Erstarrung derselben bei 690° zur Folge. Das Anwachsen der Dauer der Kristallisation bei dieser Temperatur mit steigender Konzentration des Fluoraluminiums und ferner die Lage des Umwandlungspunktes in der Nähe von 40 Molprozenten AlF_3 zwingen uns auch hier, analog mit $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ und $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$, eine bestimmte Verbindung von Chiolithtypus zu vermuten; allein die geringe Anzahl Punkte, die in diesem Teile des Diagramms aufgetragen sind, gestattet noch nicht die Existenz dieser Verbindung mit voller Sicherheit anzuerkennen.

4. Das System $\text{RbF} + \text{AlF}_3$.

Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 4 und Fig. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4.
 $\text{RbF} + \text{AlF}_3$.

Gehalt der Schmelze an AlF_3 in Mol-%	Temperatur d. Ausscheid. d. primären Krist. in °	Temperatur des Eutektikums in °	Dauer der eutekt. Kristallisation bezogen auf 1 g der Schmelze in Sek.	Temperatur des 2. Haltepunktes in °
0	833		—	—
3	813	790	0.5	—
4.5	805	792	1.6	320
7	798	795	3.8	—
11.5	845	790	2.5	354
18	900	790	0.51	353
23	964	790	0.2	348
26.5	967	437	—	323
29	930	505	3.6	322
31	900	515	5.9	—
35	735	530	10.5	—
36.5	602	527	12.5	—
39.5	—	542	16.7	—
39.7	—	560	15.6	—
40.9	—	560	13.8	—
41.5	—	560	10.2	—

Der Schmelzpunkt des reinen Fluorrubidiums ergab sich $= 833^\circ$. Durch Zusatz von Fluoraluminium sinkt die Kristallisationstemperatur des RbF fortwährend bis zum eutektischen Punkte, der bei 6.5 Molprozent AlF_3 und 790° liegt. In dem weiteren Verlaufe der Abkühlungskurve läßt sich ein deutlich ausgesprochenes Maximum bei 25 Molprozenten AlF_3 und 985° beobachten.

Dieses Maximum entspricht der Bildung einer chemischen Verbindung von der Zusammensetzung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{RbF}$. Die Kristallisationsdauer bei der eutektischen Temperatur hat ihren Maximalwert bei 6.5 Molprozenten AlF_3 und fällt auf Null bei 25 Molprozenten AlF_3 . Dieses Verhalten bestätigt die oben erwähnte Lage des eutektischen Punktes und die angegebene Zusammensetzung der Verbindung. Das Vorhandensein einer eutektischen Kristallisation bei 790° bei sämtlichen Gemischen von 0 und 25 Molprozenten AlF_3 spricht dafür, daß RbF und $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{RbF}$ in kristallinischem Zustande sich gegenseitig nicht zu lösen vermögen.

Oberhalb 25 Molprozenten beginnt die Kristallisationsdauer mit steigendem Gehalt von AlF_3 von neuem zu sinken und bei 560° erfolgt die vollständige Erstarrung der Schmelze. (Bei den Ge-

mischen mit 26.5–36.5 Molprozenten AlF_3 , ließ sich eine beträchtliche Unterkühlung beobachten.) Die Kristallisationsdauer bei dieser Temperatur erreicht ein Maximum bei etwa 40 Molprozenten AlF_3 , woraus zu schließen ist, daß Fluorrubidium und Aluminiumfluorid eine zweite Verbindung von der Zusammensetzung $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{RbF}$,

Fig. 4.

imum gerade bei 25 Molprozenten AlF_3 besitzt, hinweist.

Es sei noch hinzugefügt, daß die Gemische aus Fluorrubidium und Fluoraluminium mit einem Gehalt von 35 Molprozenten AlF_3 schön rosa gefärbt sind.

5. Das System $\text{CsF} + \text{AlF}_3$.

Zur Herstellung von Fluorcäsium behandelten wir das Karbonat mit Flußsäure. Das entstandene saure Salz wurde bis zur Verjagung der überschüssigen Flußsäure geglüht.

Die von uns erhaltenen Resultate sind in Tabelle 5 und Fig. 5 wiedergegeben.

(Chiolithtypus) bilden. Auch diese Verbindung besitzt nicht die Fähigkeit Fluoraluminium in festem Zustande aufzulösen, was aus dem Vorhandensein eines Haltepunktes bei 600° im ganzen Gebiete von 25 bis 41.5 Molprozenten AlF_3 hervorgeht.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit einem Gehalt von 0 bis 29 Molprozenten Fluoraluminium wurde noch ein Haltepunkt bei 350° beobachtet. Dieser Punkt entspricht der Umwandlung der Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{RbF}$ in eine polymorphe Modifikation, worauf auch die Dauer der Umwandlung (auf dem Diagramm nicht angegeben), die ein Maxi-

Tabelle 5.

CsF + AlF₃.

Gehalt d. Schmelze an AlF ₃ in Mol-%	Temperatur		Farbe der Kristalle
	d. Ausscheidg. d. prim. Krist. in °	des Eutektikums in °	
0	715		
2	702	670	
5.5	—	685	grün
9	718	672	"
15	785	675	"
22.5	820	—	blau
25	823	—	"
28.5	755	488	rosarot
31.5	725	490	"
ca. 40	—	—	blau

Reines Fluorcäsium schmilzt bei 715°. Durch allmählichen Zusatz von AlF₃ entsteht bei 5.5 Molprozenten AlF₃ und bei 685° das Eutektikum; bei weiterem Zusatz von Fluoraluminium tritt auf der Schmelzkurve bei 25 Molprozenten AlF₃ und 823° ein Maximum auf. Letzteres deutet zweifellos auf die Existenz einer chemischen Verbindung von der Zusammensetzung AlF₃·3CsF hin. Bei noch weiterer Zugabe von Fluoraluminium sinkt die Kristallisationstemperatur der Schmelzen und bei 490° erfolgt die vollständige Erstarrung derselben.

Das Erstarrungsbild der Schmelzen, die mehr als 25 Molprocente Fluoraluminium enthalten, deutet unzweifelhaft auf die Existenz einer zweiten Verbindung von Fluorcäsium mit Fluoraluminium; die Zusammensetzung dieser Verbindung konnte jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt werden; daher sind die Ergebnisse, die sich auf diesen Teil des Diagramms beziehen, in Tabelle 5 und Fig. 5 nicht eingetragen.

Die Gemische aus Fluoraluminium und Fluorcäsium sind gefärbt und zwar hängt die Farbe von der Zusammensetzung ab. So

Fig. 5.

sind Gemische mit einem geringen Gehalt an Fluoraluminium (2 bis 3 Molprozenten) grünlich gefärbt. Bei zunehmendem AlF_3 -Gehalt wird die grüne Farbe intensiver und bei 10—15 Molprozenten sind die Schmelzen vollkommen grün. Die Verbindung $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{CsF}$ ist farblos. Bei einem Gehalt von 30—35 Molprozenten AlF_3 bekommt das Gemisch eine rosarote Farbe und bei 40 Molprozenten verblaßt es wieder.

6. Das System $\text{NaF} + \text{PbF}_2$.

Der Schmelzpunkt von Fluorblei ergab sich zu 855° .

Wie aus Tabelle 6 und Fig. 6 ersichtlich, hat das Schmelzdiagramm des Systems $\text{NaF} + \text{PbF}_2$ ein einfaches Aussehen und

Tabelle 6.
 $\text{NaF} + \text{PbF}_2$.

Gehalt der Schmelze an PbF_2 in Mol-%	Temperatur		Dauer der eutektischen Kristallisation in Sek. bezogen auf 1 g der Schmelze
	der Ausscheidg. der primären Kristallis. in $^\circ$	des Eutektikums in $^\circ$	
0	1040		—
10	990	540	1.7
20	930	542	2.3
30	872	545	3.4
40	825	538	—
50	740	540	—
60	628	538	—
66.5	560	540	—
69.5	575	540	5.0
76.5	648	540	3.5
85	710	531	1.9
100	855		—

ist durch zwei schwach gekrümmte Linien charakterisiert, die sich im eutektischen Punkte, der 67.5 Molprozenten PbF_2 und 540° entspricht, schneiden. Die bei sämtlichen Schmelzen von reinem Fluornatrium ab bis zu reinem PbF_2 deutlich ausgesprochene eutektische Kristallisation beweist, daß diese Komponenten in festem Zustande gegenseitig sich nicht lösen.

7. Das System $\text{NaF} + \text{CdF}_2$.

Den Schmelzpunkt von Fluorcadmium fand CARNELLEY¹ bei 520° . RUFF und PLATO² geben an, daß CdF_2 „oberhalb 1000° “ schmilzt. In der Tat liegt dieser Punkt, nach unseren Untersuchungen bei 1100° .

¹ Journ. Chem. Soc. 33 (1878), 278.

² l. c.

Tabelle 7.
NaF + CdF₂.

Gehalt der Schmelze an CdF ₂ in Mol-%	Temperatur der Ausscheidg. der primären Kristallis. in °	der Eutektikums in °	Dauer der eutektischen Kristallisation in Sek. bezogen auf 1 g der Schmelze
0	1040		—
9	995	645	3.1
13.5	970	650	4.6
23	895	655	5.5
34.5	770	655	7.8
45	678	660	9.3
54.5	746	660	5.6
65	885	655	2.4
90	1040	640	1.0
100	1110		—

Das Schmelzdiagramm des Systems NaF + CdF₂ ist ebenso einfach, wie das des Systems NaF + PbF₂. Dasselbe ist durch

Fig. 6.

Fig. 7.

zwei schwach gekrümmte Linien charakterisiert, die sich im eutektischen Punkte schneiden, der 47.5 Molprozenten Fluorcadmium und 660° entspricht. Die Lage des eutektischen Punktes wird auch durch die Dauer der Kristallisation bei der eutektischen Temperatur bestätigt.

Das Vorhandensein einer eutektischen Kristallisation bei jeder Konzentration von Fluorcadmium in der Schmelze deutet auf das Fehlen fester Lösungen von einigermaßen erheblicher Konzentration in diesem Systeme hin.

8. Das System KF + BaF₂.

Das Schmelzdiagramm ist durch zwei schwach gekrümmte Linien charakterisiert, die sich im eutektischen Punkte schneiden, der einem Gehalt von 56% BaF₂ und einer Schmelztemperatur von 750° entspricht. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 8 wieder gegeben und in Fig. 8 graphisch dargestellt.

Tabelle 8.
KF + BaF₂.

Gehalt an BaF ₂ in der Schmelze in Mol-%	Temperatur der Ausscheidg. der primären Kristallis. in °	Temperatur des Eutektikums in °	Dauer der eutektischen Kristallisation in Sek. bezogen auf 1 g der Schmelze
0		885	—
7	870	735	—
13	865	735	2.6
23.5	840	740	3.0
35	807	745	5.0
50	775	750	10.6
60	780	750	8.0
70	885	750	5.5
80	1005	750	2.4
90	1105	735	1.2
100		1280 ¹	—

Fig. 8.

Die deutlich ausgesprochene eutektische Kristallisation bei allen untersuchten Gemischen weist darauf hin, daß in diesem Systeme keine feste Lösungen von erheblicher Konzentration vorkommen. Die Dauer der eutektischen Kristallisation bei verschiedenem Gehalte an Fluorbarium bestätigt die oben angenommene Lage des eutektischen Punktes.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse einiger Löslichkeitsbestimmungen von Fluorcer in Fluorkalium (Tabelle 9, Fig. 9), ferner die Löslichkeit von Fluor-

¹ Nach RUFF und PLATO, *Ber.* 36 (1903), 2357.

eisen (Tabelle 10, Fig. 10) und Fluorzink (Tabelle 11) in Fluornatrium angeführt.

Tabelle 9.

KF + CeF_3 .

Gehalt der Schmelze an CeF_3 in Mol-%	Temperatur		Dauer der eutektischen Kristallisation in Sek. bezogen auf 1 g der Schmelze
	der Ausscheidg. der primären Kristallis. in °	des Eutektikums in °	
0		885	—
3	860	640	0.3
6	838	643	0.6
9.5	809	643	1.0
19.5	708	648	3.4
21.5	692	650	3.8
24.5	—	660	6.1

Aus dem Löslichkeitsdiagramm von Fluorcer in Fluorkalium läßt sich der Schluß ziehen, daß CeF_3 keine feste Lösungen mit KF zu bilden vermag, da die eutektische Kristallisation bei sämt-

Fig. 9.

Fig. 10.

Tabelle 10.

NaF + FeF_3 .

Gehalt der Schmelze an FeF_3 in Mol-%	Temperatur	
	der Ausscheidg. d. primär. Kristallisation in °	des Eutektikums in °
0		1040
10	1025	885
15	1005	890
25	975	895
30	945	890
35	—	892

Tabelle 11.

NaF + ZnF₂.

Gehalt der Schmelze an ZnF ₂ in Mol-%	Temperatur		Dauer der eutektischen Kristallisation in Sek. bezogen auf 1 g der Schmelze
	der Ausscheidg. der primären Kristallis. in °	des Eutektikums in °	
0		1040	—
5.5	983	660	2.1
13.5	940	665	4.3
23.0	905	682	5.8
100		872	—

lichen untersuchten Gemischen dieses Systems deutlich bemerkbar ist. Der eutektische Punkt liegt bei 24 Molprozenten Fluorcer und 660°.

Der eutektische Punkt des Systems NaF + FeF₃ liegt bei 35 Molprozenten Fluoreisen und 892°.

Die Schmelztemperatur des reinen Fluorzinks ergab sich zu 872°, die des eutektischen Gemisches aus Fluornatrium und Fluorzink zu 682°.

Aus dem Umstande, daß bei allen untersuchten Gemischen aus Fluoreisen und Fluorzink mit Fluornatrium die eutektische Kristallisation ganz deutlich auftritt, kann gefolgert werden, daß weder Fluoreisen noch Fluorzink feste Lösungen von erheblicher Konzentration in Fluornatrium bilden.

Zum Schlusse sei noch hervorgehoben, daß äquimolekulare Mengen PbF₂ und CdF₂ im Intervalle von 0—20 Molprozenten die gleiche Erniedrigung der Kristallisationstemperatur des geschmolzenen Fluornatriums hervorrufen, wie es aus Tabelle 12 ersichtlich ist.

Tabelle 12.

Lösungsmittel — NaF.

Gelöste Substanz	Konzentration der Lösung in Mol-%	Kristallisa- tionstemp. in °	Erniedrigung d. Kristallisations- temp. Δt in °	Molare Depression K auf 100 g Lösungsmittel	
PbF ₂	10	990	50	189	} Mittel
	20	930	110	185	
CdF ₂	9	995	45	191	} Mittel
	13.5	970	70	188	
AlF ₃	7	1000	40	223	} Mittel
	11	978	62	211	
	14.5	948	92	228	

Die molare Depression K berechnet auf 100 g Lösungsmittel ist bei PbF_2 und CdF_2 fast die gleiche: 187 für das erste Salz, 189.5 für das zweite. Für AlF_3 ist der Wert von K etwas größer und beträgt im Mittel 221° .

Schlußfolgerungen.

1. Fluoraluminium bildet mit sämtlichen Alkalifluoriden bestimmte Verbindungen, die ähnlich dem Kryolith zusammengesetzt sind: $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{MF}$, wo $M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$ ist.

2. Bei den Verbindungen von Fluoraluminium mit den Fluoriden des Na, K und Rb existiert zweifellos noch eine, analog dem Chiolith zusammengesetzte Verbindung $2\text{AlF}_3 \cdot 3\text{MF}$, wo $M = \text{Na, K, Rb}$ ist.

3. Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ und die Verbindungen $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{KF}$ und $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{RbF}$ weisen polymorphe Modifikationen auf, von denen die erste unterhalb 600° , die zweite unterhalb 300° und die dritte unterhalb 350° stabil ist.

4. Einige Gemische aus Fluoraluminium und KF , RbF sind rosa gefärbt; von den Gemischen mit CsF sind die einen rosarot, die anderen grün gefärbt.

5. Das Schmelzdiagramm der Systeme $\text{NaF} + \text{PbF}_2$, $\text{NaF} + \text{CdF}_2$ und $\text{KF} + \text{BaF}_2$ besteht aus zwei schwach gekrümmten Linien, die sich im eutektischen Punkte schneiden.

6. Für die Systeme $\text{NaF} + \text{FeF}_3$ und $\text{KF} + \text{CeF}_3$ wurde die Lage des eutektischen Punktes festgestellt.

7. Die Bildung fester Lösungen ließ sich bei keinem der untersuchten Systeme beobachten.

St. Petersburg, Elektrotechnisches Institut Kaiser Alexander III.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. März 1913.