

Die Mischungslücke im System Barium-Bariumchlorid

Von Dozent Dr. HARALD SCHÄFER und
Dr. ANDREAS NIKLAS

Aus dem Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie der
Metalle, Stuttgart

Cubicciotti und Thurmond¹⁾ haben die Systeme Ba—BaCl₂, Ba—BaBr₂, Sr—SrBr₂, Sr—SrJ₂ und Ca—CaCl₂ untersucht. Die Aufnahme der Liquiduskurven und der Dreiphasenpunkte geschah durch thermische Analyse. Die hier besonders interessierende Zusammensetzung der beiden nebeneinander auftretenden, flüssigen Phasen wurde dagegen durch chemische Analyse von abgeschreckten Proben ermittelt. Dabei wurde angenommen, daß sich die Zusammensetzung der beiden Phasen beim Abschrecken nicht verändert. In allen Fällen beobachteten Cubicciotti und Thurmond so eine ausgedehnte Mischungslücke im flüssigen Zustand, die bei den gewählten Höchsttemperaturen (1000–1100° C) in keinem Falle geschlossen war (Bild 1).

Bei den eigenen Untersuchungen mit Barium-Bariumchlorid-Schmelzen wurde mit Molybdän-Tiegeln und in Argon-Atmosphäre gearbeitet. Die Anordnung zur thermischen Analyse war so empfindlich, daß die Entmischung der homogenen Schmelze in zwei flüssige Phasen gut erfaßt werden konnte. Diese Ergebnisse wurden noch dadurch überprüft, daß bei der Gleichgewichtstemperatur entnommene Schöpfproben analysiert wurden. Dadurch ergab sich eine vollständige Bestätigung der durch thermische Analyse gefundenen Entmischungslinie. Bild 2 bringt diese Ergebnisse. Hiernach reicht die Mischungslücke bei der Dreiphasentemperatur (878° C) von 15 bis 93 Mol-% Barium (Rest BaCl₂). Die Mischungslücke ist bereits bei 1010° geschlossen.

Bemerkenswert ist auch die erhebliche Löslichkeit von Barium im festen Bariumchlorid.

Auf weitere Einzelheiten soll erst später eingegangen werden, weil — z. B. im Gebiet der α - β -Umwandlung des Bariumchlorids — noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

Eigene Abschreckversuche haben gezeigt, daß es nicht gelingt, die Gleichgewichtszusammensetzung des flüssigen Zweiphasengebiets einzufrieren. Es liegt die Vermutung nahe, daß die Mischungslücke nicht nur im System Ba—BaCl₂, sondern auch

¹⁾ D. D. Cubicciotti u. C. D. Thurmond, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2149 [1949].

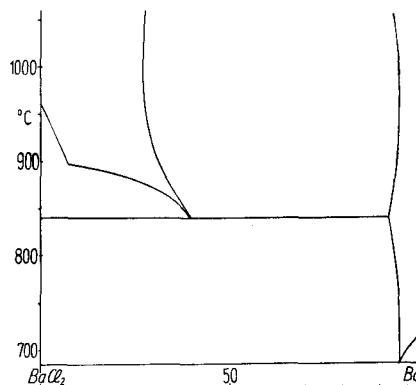


Bild 1

Das binäre System Ba/BaCl₂ nach Cubicciotti und Thurmond

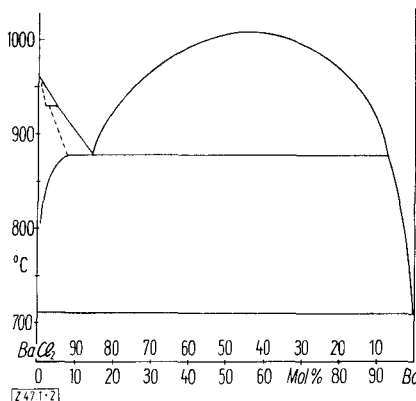


Bild 2

Das binäre System Ba/BaCl₂ nach eigenen Messungen

bei den anderen eingangs genannten Systemen durch die Arbeitsweise von Cubicciotti und Thurmond nicht richtig erfaßt worden ist.
Eingeg. am 18. Oktober 1952 [Z 47]

Versamlungsberichte

Südwestdeutsche Dozententagung in Freiburg/Br.

vom 5. - 9. Oktober 1952

Die von etwa 300 Teilnehmern besuchte Tagung wurde am 6. Oktober mit der Einweihung des ersten Neubaus des chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg eröffnet. Der Direktor des Freiburger Chemischen Instituts, Prof. Dr. Lüttringhaus, begrüßte die Gäste und dankte allen am Aufbau des Instituts beteiligten Stellen. Prof. Dr. Klemm, Präsident der Gesellschaft Deutscher Chemiker, sprach über die allgemeine Lage der chemischen Hochschulinstitute. Anschließend hielten ehemalige Freiburger Dozenten Vorträge aus ihren Arbeitsgebieten.

am 6. Oktober 1952

R. SCHWARZ, Aachen: Subhalogenide des Siliciums und Germaniums.

Das 1939 zum ersten Mal beschriebene Siliciummonochlorid SiCl_(x) entsteht, wie eine neuere Untersuchung gezeigt hat, aus langkettigen gesättigten Siliciumchloriden über interessante Zwischenstufen, deren erste der Formel Si₁₀Cl₁₈ entspricht. Dieser noch in organischen Lösungsmitteln löslichen und daher betreffs ihres Molekulargewichts charakterisierbaren Verbindung wird die Struktur eines Perchlor-siliciododecalins zuerteilt. Sie erleidet ab 290° eine Veränderung im Sinne einer pyrogenen Kondensation, wobei gesättigte niedrigere Chloride frei werden. Es entstehen offenbar hochkondensierte ringförmige Verbindungen, deren Molekulargewicht bis zu 5000 verfolgt werden kann. Bei 340° ist die Bildung des unlöslichen hochpolymeren Monochlorids beendet. Die

thermische Zersetzung dieses Subchlorids führt zu einem röntgenamorphem Silicium, das erst nach längerem Tempern bei 800° in den kristallinen Zustand übergeht. Ein dem Siliciummonochlorid analoges Germanium-monochlorid kann bei der thermischen Zersetzung des Germanium-tetrachlorids im Abschreckrohr erhalten werden. Dabei entsteht ein sehr instabiles Chlorid der Formel Ge₂Cl₆. Gleichzeitig wird bei dieser Reaktion im Gegensatz zum Silicium auch das Germaniumdichlorid GeCl₂ gebildet.

WERNER FISCHER und W. HARRE, Hannover: Ein neues Verfahren zur Abtrennung und Bestimmung von Arsen¹⁾ (vorgetr. von W. Fischer).

H. W. KOHLSCHÜTTER, Darmstadt: Strukturelemente im Silica-Gel.

Für die Aufklärung der Hydrolyse von Tricalciumsilicat (3CaO·SiO₂ → Ca-Hydroxyd + Kieselsäure → Ca-Silicathydrate) muß die chemische Analyse der Zwischen- und Endprodukte durch elektronenmikroskopische Analyse ergänzt werden. Dabei bereiten Kieselsäure-Niederschläge Schwierigkeiten, weil sie als Gele entweder elektronenmikroskopisch nicht auflösbar sind oder eine zu große Mannigfaltigkeit von Aggregationsformen

¹⁾ Vgl. Vortrag, Chemie-Doz.-Tagung Braunschweig, vgl. diese Ztschr. 64, 600 [1952]. W. Fischer u. W. Harre, DBP-Anmeld. F 5959 1Vb/12a v. 4. 4. 1951.