

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян и Г. Г. Бабаян

Физико-химические исследования систем,
 содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

1. Диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6

Исследование систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 , связано с изысканием более легкоплавкого и обладающего высокими физико-химическими показателями электролита для криолито-глиноземной ванны.

Получению и свойствам натриевого криолита посвящено много работ [1], калиевый же криолит изучен мало [2]. В литературе имеются противоречивые данные по диаграмме плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 . Так, по данным Беляева и Студенцова [3], диаграмма плавкости этой системы представляет непрерывный ряд твердых растворов с минимумом при 935°C (50 мол. % K_3AlF_6). Данными же Нарай-Сабо и Сигмонда [4] показано наличие соединений $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlF}_6$, $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$, $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{Na}_3\text{AlF}_6$, $\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$, $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Na}_3\text{AlF}_6$ и $\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlF}_6$, причем при охлаждении до комнатной температуры эти соединения (кроме $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$) распадаются.

Литературные данные показывают, что в настоящее время отсутствует ясное представление о диаграмме плавкости вышеуказанной системы, точное значение которой необходимо при построении диаграммы плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 в платиновом тигле растворением эквимолекулярных количеств AlF_3 в расплавах фтористого натрия и калия при температурах 1000 — 1050° были синтезированы натриевый и калиевый криолиты. После их изготовления в достаточных количествах отбиралась средняя проба для анализа. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %	Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %
Na	32,85	31,20	K	45,3	44,6
Al	12,85	13,80	Al	10,5	11,3
F	54,30	54,11	F	44,2	43,4

Как видно из данных, полученные продукты по составу приближаются к расчетным значениям. Диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих превращениям, происходящим при охлаждении расплавов.

Термограммы получались на саморегистрирующем пирометре Курнакова. Запись велась при помощи платино-платинородиевой термопары; в качестве эталона использовалась прокаленная окись алюминия. Следует указать на сильную агрессивность исследуемых продуктов, в связи с чем синтез и запись термограмм осуществлялись в платиновой посуде. Термопара предварительно калибровалась по температурам плавления следующих соединений: Sn , CdCl_2 , KCl , NaF , K_2SO_4 . В связи с возможностью нарушения состава расплава после кристаллизации часть образцов подвергалась химическому анализу. Для построения диаграммы плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ было произведено детальное исследование 41 образца (табл. 2), содержащего от 100% Na_3AlF_6 до 100% K_3AlF_6 в интервале 2—3%. В некоторых случаях запись повторялась несколько раз для подтверждения наличия сингулярных точек. По полученным термограммам были рассчитаны температуры превращений, на основании которых была построена диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$, содержащая семь полей кристаллизации образующихся и исходных соединений.

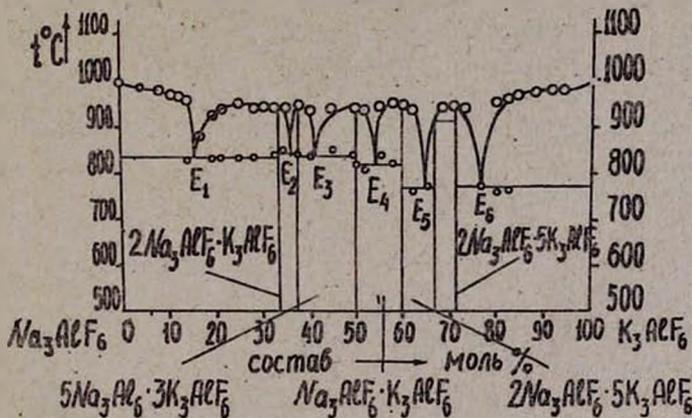


Рис. 1.

До 15,5 мол. % калиевого криолита (рис. 1) имеется поле кристаллизации Na_3AlF_6 , ограниченное линией моновариантного равновесия, отвечающей появлению первых кристаллов натриевого криолита; при этом происходит понижение температуры плавления от 1000 до 830°. Эвтектическая точка E_1 отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Повышение концентрации K_3AlF_6 приводит к образованию новой фазы состава $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, а поле кристаллизации этого соединения простирается до 36,0 мол. % K_3AlF_6 и ограничено линией моновариантного равновесия E_1AE_2 , отвечающей выделению

Данные плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{AlF}_6$

Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Эффекты		Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Эффекты	
Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	t_1 в °C	t_2 в °C	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	Na_3AlF_6	K_3AlF_6	t_1 в °C	t_2 в °C
100	0	100	0	860	1001	47	53	50,21	49,79	840	946
97	3	97,67	2,33	883	1000	45	55	50,14	49,80	820	942
95	5	96,00	4	777	1000	43	57	50,10	49,90	810	940
93	7	94,25	5,75	874	987	40	60	44,70	55,30	841	948
90	10	92,8	8,2	—	2	37	63	41,91	58,09	822	952
87	13	89,22	10,78	860	975	35	65	39,82	60,12	793	949
85	15	87,45	12,55	—	971	33	67	37,70	62,30	762	942
83	17	85,68	14,32	—	962	30	70	34,54	65,46	773	941
80	20	83,20	16,80	—	—	27	73	31,20	68,80	770	947
77	23	80,44	19,56	834	949	25	75	29,44	70,96	770	947
75	25	78,62	21,38	836	954	23	77	26,74	73,26	742	937
73	27	74,72	25,28	836	951	20	80	23,45	76,55	785	960
70	30	74,12	25,88	856	950	17	83	20,09	70,91	759	952
67	33	71,36	28,64	836	944	15	85	17,81	82,19	764	962
65	35	69,53	30,47	841	946	13	87	15,51	82,49	770	965
63	37	67,66	32,34	841	946	10	90	11,84	88,16	856	975
60	40	64,83	35,17	856	950	7	93	8,45	91,55	—	980
57	43	61,96	38,04	841	951	5	95	6,07	93,93	—	980
55	45	59,65	40,35	840	940	3	97	3,64	96,36	—	—
53	47	58,08	41,92	840	940	0	100	0	100	—	1000
50	50	55,10	44,90	852	943						

кристаллов $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Температура плавления этого соединения 946° . Образование данного соединения выражено на диаграмме плавкости пологим максимумом, указывающим на его нестойкую природу.

В интервале концентраций 36,0—41,5 мол. % K_3AlF_6 находится поле кристаллизации второго соединения $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$. Точка E_2 соответствует инвариантному равновесию, оно отвечает совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, температура плавления эвтектического состава соответствует примерно 842° . Максимум на кривой ликвидуса образуется при содержании K_3AlF_6 , равном 37,8 мол. %. Следующее соединение, образующееся в данной системе, $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ (50 мол. % K_3AlF_6); температура плавления его 942° . Точка E_3 является эвтектической и отвечает совместной кристаллизации $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ с $\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Na}_3\text{AlF}_6$. Температура плавления сплава этого состава 840° . Дальнейшее повышение концентрации K_3AlF_6 приводит к образованию еще трех соединений: $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, плавящегося конгруентно при 948° (60 мол. % K_3AlF_6), и двух других соединений— $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ (66,6 мол. % K_3AlF_6) и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ (71,5 мол. % K_3AlF_6), из которых первое плавится инконгруентно, второе имеет открытый максимум на кривой ликвидуса с температурой плавления 946° . Температура превращения первого соединения равна 887° .

Совместная кристаллизация указанных соединений дает эвтектические точки: E_4 — $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ с $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; E_5 — $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ с $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и E_6 — $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ с K_3AlF_6 с тем-

Таблица 3

Составы инвариантных точек системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$

Характер переходных точек	Т в е р д ы е ф а з ы	Содержание K_3AlF_6 в мол. %	Т. превращения в °С
эвтектика	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$	15,5	832
дистектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6 \dots$	33,5	946
эвтектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6 + 5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$	36,0	840
дистектика	$5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6 \dots$	37,8	950
эвтектика	$5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$	41,5	840
дистектика	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$	50,0	942
эвтектика	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6 + 3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$	54,2	820
дистектика	$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$	60,0	948
эвтектика	$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$	65,5	770
переходная	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6 \rightarrow \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$	66,7	887
дистектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$	71,5	946
эвтектика	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6 + \text{K}_3\text{AlF}_6$	76,8	772

пературой плавления 820, 770 и 772°. Таким образом, при ознакомлении с диаграммой плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$ видно, что в ней происходит образование шести химических соединений типа двойных солей между натриевым и калиевым криолитами, причем пять из них плавятся конгруэнтно и один — инконгруэнтно.

Нами в настоящее время производится исследование изменения фазового состава в твердом состоянии, но из общего вида диаграмм можно предположить, что указанные соединения (за исключением $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Na}_3\text{AlF}_6$) находятся в основном в сильно диссоциированном состоянии (характерный пологий вид кривой ликвидуса) и при охлаждении до комнатной температуры, возможно, произойдет их разложение, как это указано в [4]. Исходя из полученной диаграммы плавкости, можно сделать тот важный вывод, что при небольших добавках калиевого криолита (14—15 вес. %) происходит резкое уменьшение температуры плавления смеси с 1000° для Na_3AlF_6 до 832° для смеси.

В ы в о д ы

Построена диаграмма плавкости системы $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—K}_3\text{AlF}_6$. Показано, что эти вещества не образуют непрерывного ряда твердых растворов; в системе происходит образование шести соединений составов: $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$.

При небольших добавках калиевого криолита (14—15 вес. %) происходит резкое уменьшение температуры плавления смеси с 1000° для Na_3AlF_6 до 832° для смеси.

Ռ. Ս. Եզրոյան, Մ. Գ. Մանվելյան և Հ. Գ. Բաբայան

Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 եւ Li_3AlF_6 ՊՍՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ
ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

1. Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 սխառնի ճալման դիագրամը

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Գրականության մեջ Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 սխառնի հալման դիագրամի վերաբերյալ կան երկու հակասող տվյալներ, որոնք չեն լուսարանում հիշյալ սխառնի հալման լրիվ պատկերը: Ներկա աշխատանքում տրված է Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 սխառնի հալման դիագրամը և պարզված է, որ առաջանում են վեց միացություններ՝ $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$; $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ և $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. П. П. Федотьев, В. П. Ильинский, Изв. СПб политех. института 18, 147 (1912); 20, 745 (1913); Н. А. Пушкин, А. В. Басков, ЖРХО 45, 82 (1913); Е. П. Дергунев, ДАН СССР 60, 1185 (1948); R. Lozent, A. Jabs, W. Eitel, Z. anorg. allg. Ch. 83, 39, 328 (1913); G. Fuseya, C. Sugihara, N. Nagao, C. Teraoka, J. Electroch. Soc. Japan 18, 65 (1950); N. Phillips, R. Singleton, E. Hollingshead, J. Electroch. Soc. 102, 690 (1955).
2. П. П. Федотьев, К. Тимофеев, Металлургия 7, 60 (1933).
3. А. И. Беляев, Л. Е. Студенцов, Легкие металлы 3, 15 (1936).
4. J. Nagy-Szabo, Cl. Sigmond, Mat. termest. ert. 60; 364 (1941); Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläontol., Ref. 1, 112 (1942).