

Из полученного выражения следует, что ширина области оптической прозрачности должна быть тем выше, чем больше размеры катиона, меньше его заряд и чем больше энергия связи (а значит, ее вклад за счет энтальпии образования связи металл—кислород), что коррелирует с величиной фактора основности. Найденное соответствие позволяет успешно прогнозировать оптические свойства оксидных материалов.

РЕЗЮМЕ. Запропоновано критерій донорно-акцепторних властивостей оксидів, що базуються на розмірно-зарядових характеристиках катіонів металів та ентальпіях утворення оксидів. Зі значень утворення складних оксидів оцінені величини ефективних електронегативностей простих оксидів. Встановлено антибатьну зміну параметру основності та ефективної електронегативності оксидів. Показано кореляцію між основністю та шириною області оптичної прозорості, що дозволяє прогнозувати оптичні властивості оксидних матеріалів.

SUMMARY. Criterium of donor-acceptor properties of oxides based on the dimension-charge characteristics of metal cations and enthalpies of oxide formation is proposed. From the enthalpies of formation of complex oxides the effective values of electronegativities of simple oxides were estimated. Antibate change of basidity parameter and effective electronegativities of oxides was established. Correlation between basidity and width of the transparence domain of oxides was shown, so it makes it possible the prognostication of optical properties of oxide materials.

1. *Витцинг П. М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
2. *Тетерин Г. А., Зищенко В. Ф., Минаев И. М.* // Доклады АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. -1990. -№ 3. -С. 48—49.
3. *Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чесев В. П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
4. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
5. *Jolly W. L., Perry W. B.* // J. Inorg. Chem. -1987. -13, № 1. -P. 2686—2692.
6. *Макаров Л. Л., Зайцев Ю. М., Батраков Ф. Ю.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1976. -40, № 2. -С. 399—406.
7. *Журавлев Ю. Ф., Слепухин В. К.* // Физ. и хим. стекла. -1986. -№ 4. -С. 23—27.
8. *Бубис И. Я., Вейденбах В. А. и др.* Справочник технолога-оптика. По ред. С. М. Кузнецова, М. А. Окатова. -Л.: Машиностроение, 1983.
9. *Воробьев Ю. В., Тетерин Г. А., Зищенко В. Ф.* // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу. -Фрунзе. -1088.

Физико-химический институт им. А. В. Богатского
НАН Украины, Одесса

Поступила 17.02.97

УДК 541.123.2'5

А. А. Андрийко, Э. В. Панов, В. В. Яковлев, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш

ПЛАВКОСТЬ И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СОЛЕВОЙ СИСТЕМЕ K, Al, Si/F

Установлено, что стабильные составы исследованной системы находятся в пределах концентрационного треугольника $KF-K_3AlF_6-K_3SiF_7$. Эта частная система является простой эвтектической. Тройная эвтектика (% (мас.)) $KF(28)-K_3AlF_6(10)-K_3SiF_7(62)$ плавится при $715^\circ C$. Двойная эвтектика $K_3AlF_6(18)-K_3SiF_7$ имеет температуру плавления $817^\circ C$. В расплавах, не относящихся к указанному треугольнику, протекает химическое взаимодействие с переходом кремния в газовую фазу в виде SiF_4 .

Солевые смеси, содержащие фториды калия, алюминия и кремния, могут быть использованы как флюсы для пайки [1] и рафинирования [2]

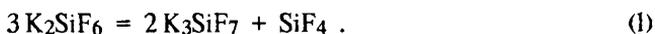
* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований при ГКНТ Украины.

© А. А. Андрийко, Э. В. Панов, В. В. Яковлев, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш, 1997

алюминиевых сплавов, в качестве электролитов для получения кремния [3] и для других практических целей.

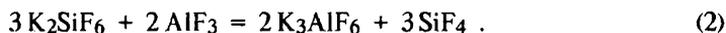
Физико-химические свойства таких расплавов изучены мало. Двойная система $KF-AlF_3$ исследована рядом авторов [4—6]. В ней образуется конгруэнтно плавящееся соединение — калиевый криолит K_3AlF_6 , а также инконгруэнтно плавящееся соединение состава $KAlF_4$. По данным различных авторов, температуры плавления калиевого криолита и перитектического превращения находятся в пределах 980—1025 и 575—580 °С соответственно. Для эвтектических смесей приводятся составы 6.8—7.5 и 45 % (мол.) AlF_3 и температуры плавления 820—840 и 560—570 °С соответственно. Соединение, аналогичное хиолиту $Na_5Al_3F_{14}$, в данной системе не образуется.

Двойная система $KF-K_2SiF_6$ изучалась в работе [7]. Гексафторсиликат калия плавится с разложением по реакции



Продукт реакции (1), гептафторсиликат калия, более термически стабилен и плавится конгруэнтно при 860 °С. Эвтектика содержит 79.1 % (мас.) K_2SiF_6 и плавится при 769 °С.

Известно, что фторид алюминия при повышенных температурах разлагает некоторые комплексные фториды с образованием более прочного криолитного комплекса и выделением летучих простых фторидов в газовую фазу [8]. Такая реакция, в частности, используется в одном из солевых составов для очистки жидких алюминиевых сплавов методом дегазации [9]. Поэтому в данной системе можно ожидать химического взаимодействия по реакции



Сведения о свойствах смесей тройной системы нами в литературе не обнаружены.

В настоящей работе исследовано химическое взаимодействие и плавкость смесей части тройной системы $K, Al, Si/F$, ограниченной треугольником $KF-K_2SiF_6-AlF_3$. Исследования проведены методами термического, рентгенофазового и химического анализов.

Термический анализ проводили на дсриватографе фирмы МОМ в платиновых тиглях в воздушной атмосфере. Температуру начала кристаллизации в некоторых опытах определяли визуально-политермическим методом, в момент появления первых кристаллов твердой фазы при охлаждении. При этом датчиком служила предварительно прокалбированная платина-платинородиевая термопара, регистрирующим прибором — зеркальный пирометр с ценой деления 0.01 мВ. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М в $CuK\alpha$ излучении.

В исследовании использовали реактивы марки “ч.” (AlF_3), “ч. д. а.” ($KF \cdot 2H_2O, K_2SiF_6$), а также высокочистый калиевый криолит производства опытного завода ИОНХ (Одесса). Фторид калия предварительно обезвоживали при 250—300 °С, затем прокалбывали при 750—800 °С и переплавляли. Использовали также соль K_3SiF_7 , полученную термическим разложением K_2SiF_6 по методике [9].

Проведенные эксперименты показали, что при избытке фторида алюминия относительно стехиометрии криолита при нагревании происходит взаимодействие, сопровождающееся существенной потерей массы. Взаимодействие начинается около 550 °С, достигает максимальной скорости при 580—590 °С и сопровождается значительным поглощением теплоты.

Изучена потеря массы составов, относящихся к смесям в пределах концентрационного треугольника $K_3SiF_7-K_3AlF_6-AlF_3$. Полученные данные представлены на рис. 1 в виде зависимости относительно потери массы от соотношения между избыточным AlF_3 и K_3SiF_7 . Эта диаграмма показывает, что взаимодействие протекает до полной выработки избыточ-

ного фторида алюминия с образованием конечных продуктов SiF_4 и K_3AlF_6 , то есть по реакции

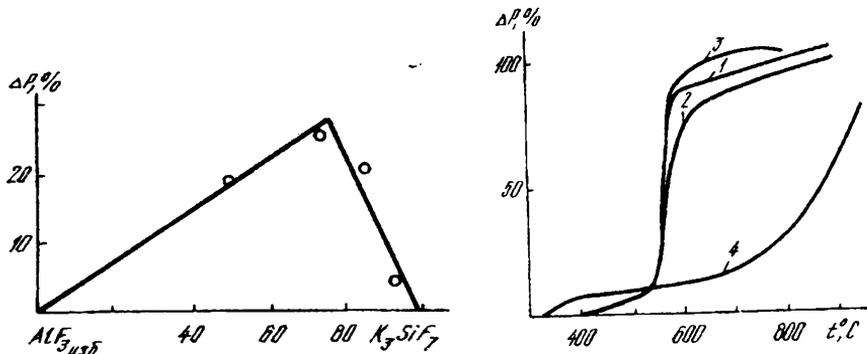


Рис. 1. Расчетная (прямые) по реакции (3) и фактическая (точки) потери массы смесей $(0.44 \text{ AlF}_3 + 0.56 \text{ K}_3\text{SiF}_7) - \text{K}_3\text{SiF}_7$ при 900°C .

Рис. 2. Степень протекания реакции (3) в смесях (рис. 1) при содержании K_3SiF_7 , % (мас.) : 1 — 31; 2 — 54.5; 3 — 73.1; 4 — 88. Скорость нагрева $12^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Кинетика реакции (3) зависит от состава смеси $\text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3 - \text{K}_3\text{SiF}_7$. При избытке или незначительной недостатке фторида алюминия относительно стехиометрии реакции (3) процесс протекает без существенных осложнений и практически заканчивается при $600 - 650^\circ\text{C}$ (рис. 2). Если же в большом избытке находится соль K_3SiF_7 , реакция протекает более медленно и при более высоких температурах (рис. 2, кривая 4). Эта закономерность, по-видимому, обусловлена тем, что для протекания реакции (3) необходимо предварительное образование жидкой фазы в системе, например, эвтектики $\text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{KAlF}_4$.

Таким образом, в тройной системе $\text{KF} - \text{AlF}_3 - \text{K}_3\text{SiF}_7$ любые смеси, содержащие избыточный относительно стехиометрии K_3AlF_6 фторид алюминия, неустойчивы и при расплавлении во времени превращаются в двухкомпонентные составы системы $\text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ (при избытке AlF_3) или $\text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{SiF}_7$. Иными словами, в рассматриваемой системе стабильные смеси находятся в пределах треугольника $\text{KF} - \text{K}_3\text{SiF}_7 - \text{K}_3\text{AlF}_6$. Нами изучена диаграмма плавкости этой частной тройной системы.

Две ограничивающие двойные системы известны (см. выше). Третья двойная система, $\text{K}_3\text{SiF}_7 - \text{K}_3\text{AlF}_6$, изучена методом ДТА по кривым охлаждения, которые записывались на дериватографе. Полученные данные, представленные на рис. 3, показывают, что система относится к простым эвтектическим. Эвтектика содержит 19 % (мол.) K_3AlF_6 (18 % (мас.)) и плавится при 817°C . При 760°C имеется полиморфное превращение в твердой фазе (K_3SiF_7).

Тройная система построена по данным изучения четырех разрезов методом визуально-политермического анализа. Она также относится к простому эвтектическому типу (рис. 4). Температура плавления эвтектики, уточненная методом ДТА, равна 715°C ; состав, % (мас.) : K_3AlF_6 — 10; K_3SiF_7 — 62; KF — 28. Основную часть концентрационного треугольника занимает поле кристаллизации гексафторалюмината калия. Расплавы термически стабильны.

Таким образом, устойчивые солевые смеси тройной системы K , Al , Si/F ограничиваются только треугольником составов $\text{KF} - \text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{SiF}_7$. Во всех других областях солевые смеси при расплавлении выделяют в газовую фазу тетрафторид кремния, образуя, в конечном итоге, двойные смеси $\text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{K}_3\text{SiF}_7$ или $\text{K}_3\text{AlF}_6 - \text{AlF}_3$ (в зависимости от исходного состава). Этот факт

необходимо учитывать при практическом использовании расплавов, например, в качестве флюсов для пайки алюминия.

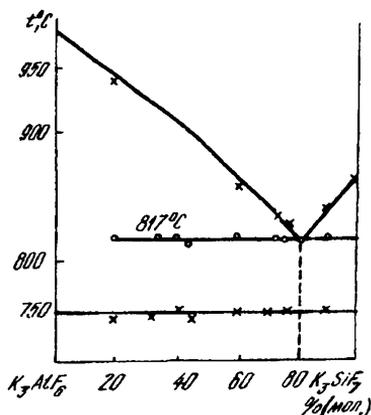


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $K_3AlF_6-K_3SiF_7$.

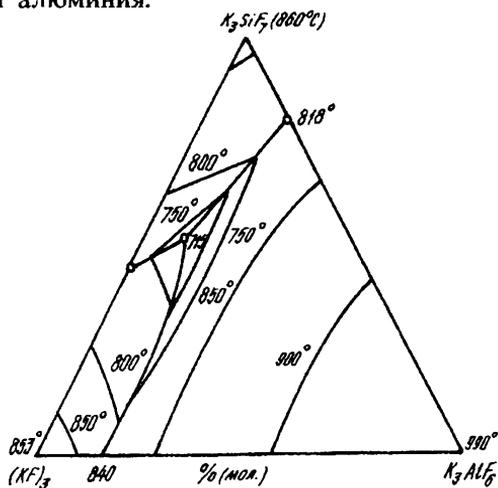


Рис. 4. Диаграмма плавкости системы $KF-K_3AlF_6-K_3SiF_7$.

РЕЗЮМЕ. Встановлено, що стабільні склади досліджуваної системи знаходяться в межах концентраційного трикутника $KF-K_3AlF_6-K_3SiF_7$. Ця система є простою евтектичною. Потрійна евтектика (% мас.) $KF(28)-K_3AlF_6(10)-K_3SiF_7(62)$ плавиться при $715^\circ C$. Подвійна евтектика $K_3AlF_6(18)-K_3SiF_7$ — при $817^\circ C$. В розплавах, що не відносяться до вказаного трикутника, проходить хімічна взаємодія з переходом кремнію у газову фазу у вигляді SiF_4 .

SUMMARY. The stable compositions of the investigated system were found to belong to concentration triangle $KF-K_3AlF_6-K_3SiF_7$. This partial system is of simple eutectic type. Ternary eutectics (% (mass.)) $KF(28)-K_3AlF_6(10)-K_3SiF_7(62)$ are melted at $715^\circ C$, binary one, $K_3AlF_6(18)-K_3SiF_7$, at $817^\circ C$. Any molten mixture outside the above mentioned triangle is decomposed chemically with SiF_4 evolution into gas phase.

1. Лашко С. В., Лашко Н. Ф. Пайка металлов. -М.: Машиностроение, 1988.
2. Плавка и литье алюминиевых сплавов. / Справочное руководство. -М.: Metallurgia, 1970.
3. Monnier R. // Chimia. -1983. -37, № 4. -P. 109—112.
4. Grjotheim K., Krohn C., Malinovsky M., Matiasovsky K., Thonstad J. // Aluminium electrolysis. -Aluminium-Verlag, Dusseldorf, 1977.
5. Дергунов Е. П. // Докл. АН СССР. -1948. -60, № 7. -С. 1185.
6. Phillips V., Warsaw C. M., Mockrin I. // J. Amer. Ceram. Soc. -1996. -49, № 12. -P. 631.
7. Мошненко В. М., Деллмарский Ю. К., Чернов Р. В. // Журн. неорган. химии. -1975. -20, № 4. -С. 1961.
8. Андрийко А. А. Многоэлектронные электрохимические процессы в расплавах, содержащих комплексные фториды. Автореферат дис... докт. хим. наук. -Киев, 1993.
9. А. с. СССР № 1619713. -Опубл. 8.09.89.
10. Чернов Р. В., Дюбова Л. Д., Бойко О. И. // Журн. неорган. химии. -1985. -58, № 2. -С. 383.

Институт общей и неорганической химии
им. В. И. Вернадского НАН Украины, Кисв

Поступила 23.06.97