

ДІАГРАМИ ПЛАВКОСТІ ЧОТИРНИХ СОЛЬОВИХ СИСТЕМ NaCl—NaBF₄—KBF₄—Na₂SiF₆ ТА NaCl—KCl—KBF₄—Na₂SiF₆

Методами термічного фазового аналізу вперше досліджено діаграми плавкості двох бінарних та чотирьох потрійних систем, які складають поверхню тетраедрів складу чотирних систем NaCl—KCl—KBF₄—Na₂SiF₆ (I) та NaCl—NaBF₄—KBF₄—Na₂SiF₆ (II). Розраховано та перевірено експериментально склади чотирних евтектик, що кристалізуються при 406 та 316 °С. Встановлено взаємне розташування фазових областей первинної кристалізації солей у багатокомпонентних систем I, II.

Сольові розплави за участю тетрафторборатів калію і натрію та гексафторсилікату натрію використовуються як рафінуючі та модифікуючі флюси у кольоровій металургії, становлять певний інтерес при металообробці та застосуванні їх як основних складових електролітичних ванн при отриманні сплавів або порошків металів [1].

Ми вважаємо актуальним систематичне дослідження плавкості багатокомпонентних фторидно-хлоридних сольових систем за участю тетрафторборатів і гексафторсилікатів з метою визначення найбільш низькоплавких сумішей, їх фазового складу та характеру взаємодії солей у таких системах. Це значною мірою полегшить вибір оптимального складу багатокомпонентних сольових сумішей при їх практичному використанні.

Плавкість сольових сумішей досліджували візуально-політермічним та диференціально-термічним методами термічного фазового аналізу [2]. Хлориди калію та натрію кваліфікації "х. ч." були попередньо просушені до постійної маси та прожарені протягом 3 год при 600 °С. Комплексні фториди кваліфікації "ч. д. а.", які схильні до термічної дисоціації, висушували при 200 °С до постійної маси. Всі реактиви зберігали в екзикаторі над фосфорним ангідридом. Склади сольових сумішей виражені у % (мол.).

Таблиця 1

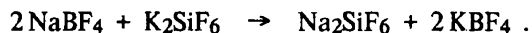
Характеристики діаграм плавкості подвійних систем

Система	Тип діаграми плавкості	Температура мінімуму, °С	Склад евтектики або мінімуму твердих розчинів, % (мол.)	Література
KCl—Na ₂ SiF ₆	Евтектична	575	67 KCl	[3]
KCl—KBF ₄	"	482	32 KCl	[2]
NaCl—Na ₂ SiF ₆	"	660	65 NaCl	[3]
NaCl—NaBF ₄	"	370	8.5 NaCl	[4]
NaCl—KBF ₄	"	452	29.6 NaCl	[4]
NaBF ₄ —KBF ₄	Безперервні ряди твердих розчинів	368	12 KBF ₄	[4]
NaCl—KCl	"	658	50 KCl	[10]

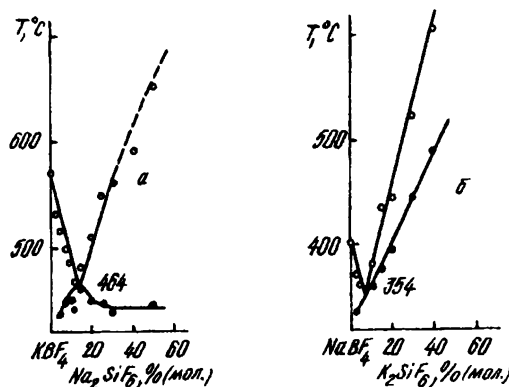
Більшість бінарних систем, які є складовими чотирних систем I та II, досліджені раніше [2—4, 10]. Їх характеристики наведені в табл. 1.

Бінарна система KBF₄—Na₂SiF₆ досліджена нами в інтервалі концентрацій 0÷60 % (мол.) гексафторсилікату натрію. Більш збагачені на Na₂SiF₆ суміші мали високу температуру плавлення (понад 700 °С) і виявилися термічно нестійкими. Діаграма плавкості евтектичного типу (рис. 1, а). Подвійна евтектика містить 88 % KBF₄, її температура кристалізації становить 464 °С.

Систему NaBF₄—K₂SiF₆ досліджено у вузькому інтервалі складів (0÷40 % K₂SiF₆) у зв'язку з термічною нестійкістю тетрафторборату натрію. Ця система фактично є нестабільною діагонально потрійної взаємної системи K⁺, Na⁺ || BF₄⁻, SiF₆²⁻, тому передбачає хімічну взаємодію за рівнянням



На дослідженому фрагменті діаграми плавкості встановлено один мінімум з температурою кристалізації 354 °С і вмістом 94 % NaBF₄ (рис. 1, б). Другий мінімум, з температурою ≈650 °С і складом 55÷65 % K₂SiF₆ точно встановити неможливо (в умовах досліду при атмосферному тиску). Враховуючи характер лінії солідусу (рис. 1, б), морфології діаграм плавкості трьохкомпонентних систем за участю цих солей [4], слід зробити висновок, що

Рис. 1. Діаграми плавкості бінарних систем KBF₄—Na₂SiF₆ (а) та NaBF₄—K₂SiF₆ (б).

тверді фази представлені твердими розчинами змінного складу на основі $\text{NaBF}_4\text{—KBF}_4$ та $\text{Na}_2\text{SiF}_6\text{—K}_2\text{SiF}_6$. Утворення твердих розчинів між солями калію та натрію з одноіменним аніоном досить поширене і вивчене, як і тенденція посилення стійкості твердих розчинів між цими солями при збільшенні розміру аніонів [9].

Діаграма плавкості системи $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$. Дана система є складовою частиною чотирної взаємної системи $\text{K}^+, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-, \text{SiF}_6^{2-}$, а саме — одним із трьох стабільних тетраедрів. Поверхню тетраедру складу чотирної системи утворюють потрійні системи. Для кращого уявлення діаграми плавкості чотирної системи та здійснення аналізу розташування фазових полів необхідна побудова розгортки тетраедру.

Розгортка включає чотири потрійні системи. Система NaCl—KCl—KBF_4 досліджена нами [4]. Поверхня ліквідусу складається з трьох полів первинної кристалізації внаслідок розпаду твердих розчинів NaCl—KCl у потрійних сумішах (рис. 2). Встановлено температуру плавлення (435°C) та склад потрійної евтектики (17.7 % NaCl , 17.1 % KCl , 65.2 % KBF_4).

Діаграма плавкості потрійної системи $\text{NaCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ евтектичного типу. Поверхня ліквідусу представлена полями первинної кристалізації вихідних солей. Вона досліджена експериментально за допомогою трьох політермічних розрізів. Область низькоплавких сумішей зміщена у бік вершини трикутника складу, яка відповідає тетрафторборату калію. Потрійна евтектика з температурою кристалізації 410°C містить 20 % NaCl , 64 % KBF_4 , 16 % Na_2SiF_6 .

Система $\text{NaCl—KCl—Na}_2\text{SiF}_6$ досліджена раніше [4, 10]. Діаграма плавкості евтектичного типу і складається з трьох полів первинної кристалізації KCl , NaCl та Na_2SiF_6 , оскільки тверді розчини

NaCl—KCl у потрійних сумішах нестійкі. Потрійна евтектика містить 15 % Na_2SiF_6 , 32.3 % KCl , 52.7 % NaCl та плавиться при 592°C .

Система $\text{KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ досліджена нами експериментально за допомогою трьох внутрішніх політермічних розрізів. Діаграма плавкості евтектичного типу складається з трьох полів первинної кристалізації вихідних солей, які сходяться у потрійній евтектиці. Температура плавлення 418°C , евтектичний склад містить 55 % KBF_4 , 29 % KCl , 16 % Na_2SiF_6 . На діаграмі є досить широка область низькоплавких складів сольових сумішей, яка обмежена ізотермою 450°C .

Маючи детальну інформацію про взаємодію солей у бінарних та тернарних підсистемах чотирної системи $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$, отриману при експериментальному вивченні та запозичену з літературних джерел, автори спромоглися дати фазову характеристику чотирної системи. Зважаючи на те, що усі чотири грані тетраедра складу чотирної системи представлені простими евтектичними діаграмами без хімічної взаємодії, склад чотирної евтектики визначили шляхом розрахунків за методикою [8]. Для цього були використані значення температури та складу потрійних евтектик і експериментально визначену температуру плавлення чотирної евтектики. Характеристика чотирної евтектики наведена у табл. 2.

За результатами аналізу діаграм плавкості систем, що складають розгортку тетраедра складу чотирної системи, та положення в останньому чотирної нонваріантної точки, побудована трьохвимірна модель розташування полів (об'ємів) первинної кристалізації солей у чотирьохкомпонентній системі. Проекція цієї моделі подана на рис. 3. Інформація такого типу, разом з характеристиками потрійних та чотирної нонваріантних точок, дозволяє визначити склади найбільш низько-

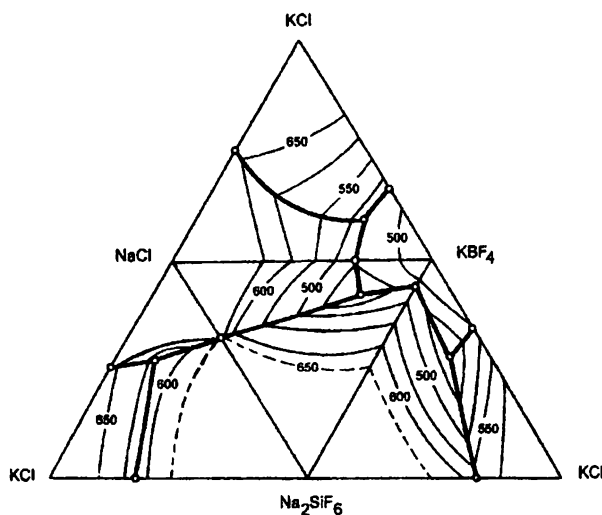


Рис. 2. Розгортка тетраедру складу чотирної системи $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$.

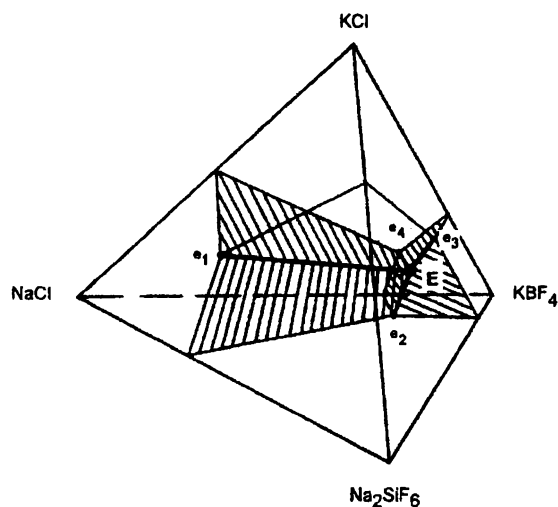


Рис. 3. Розташування у просторі фазових полів первинної кристалізації солей у системі $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$.

Система	Температура евтектики, °C	NaCl	NaBF ₄	KBF ₄	Na ₂ SiF ₆	KCl	Рівноважні тверді фази
		% (мол.)					
NaCl—KCl—KBF ₄ —Na ₂ SiF ₆	406	10.4	—	60.8	13.7	15.1	Na ₂ SiF ₆ , NaCl, твердий розчин на основі NaBF ₄ , твердий розчин на основі KBF ₄
NaCl—NaBF ₄ —KBF ₄ —Na ₂ SiF ₆	316	5	82	8	5	—	KBF ₄ , Na ₂ SiF ₆ , твердий розчин на основі NaCl, твердий розчин на основі KCl

плавких сумішей. У даному випадку немає необхідності детального експериментального дослідження температури плавлення сольових сумішей з чотирьох компонентів традиційним методом політермічних розтинів тетраедру складу чотирної системи.

Діаграма плавкості системи KBF₄—NaBF₄—NaCl—Na₂SiF₆. Одна з чотирьох потрійних підсистем чотирної системи — NaCl—KBF₄—Na₂SiF₆ — описана вище, оскільки вона є спільною гранню тетраедрів складу обох чотирних систем, що розглядаються у цій роботі.

Система NaCl—Na₂SiF₆—NaBF₄ досліджена раніше методами термічного фазового аналізу [5]. Визначена потрійна евтектика з температурою плавлення 337 °C та вмістом солей 7.5 % Na₂SiF₆, 6.5 % NaCl, 86 % NaBF₄ (рис. 4).

Система NaCl—NaSiF₆—KBF₄ досліджена в роботі [4]. Її діаграма плавкості складається з двох полів первинної кристалізації: твердих розчинів на основі тетрафторборатів калію та натрію і поля хлориду натрію. У потрійних сумішах тверді розчини нестійкі, тому у системі утворюється потрійна евтектика з таким вмістом солей 83.3 % NaBF₄, 5.5 % NaCl, 11.2 % KBF₄ та температурою плавлення 339 °C (рис. 4).

Система KBF₄—NaBF₄—Na₂SiF₆ досліджена нами частково, у зв'язку з термічною нестійкістю обох комплексних фторидів натрію, особливо при збільшенні температури понад 500 °C. На діаграмі визначено два поля первинної кристалізації, що відповідають Na₂SiF₆ та твердим розчинам KBF₄—NaBF₄. Ці два поля розділені моноваріантною лінією, на якій є мінімум з температурою 347 °C та таким вмістом вихідних солей: 7 % Na₂SiF₆, 9 % KBF₄, 84 % NaBF₄. Чіткої уяви про стійкість твердих розчинів у потрійних сумішах на підставі даних термічного фазового аналізу отримати не вдалося. Рентгенофазовий аналіз сплавлених сольових сумішей також ускладнений у зв'язку з наявністю у фтороборатів калію та натрію твердофазних поліморфних перетворень (при 283 та 243 °C відповідно).

Таким чином, за результатами аналізу плавкості потрійних підсистем чотирної системи KBF₄—NaBF₄—NaCl—Na₂SiF₆ з'ясовано, що хімічна взаємодія між компонентами відсутня. Три грані тетраедру складу представлені діаграмами плавкості евтектичного типу, а одна має мінімум на моноваріантній лінії, тобто також наближається до простої евтектичної за її властивостями. Ці висновки надають можливість застосування розрахункового

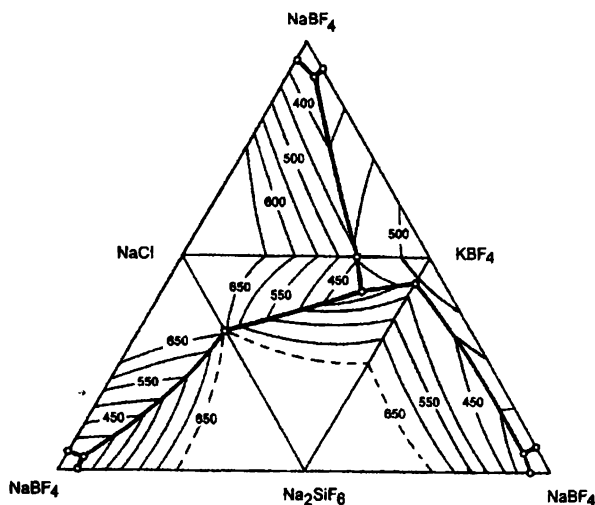


Рис. 4. Розгортка тетраедру складу чотирної системи NaCl—NaBF₄—KBF₄—Na₂SiF₆.

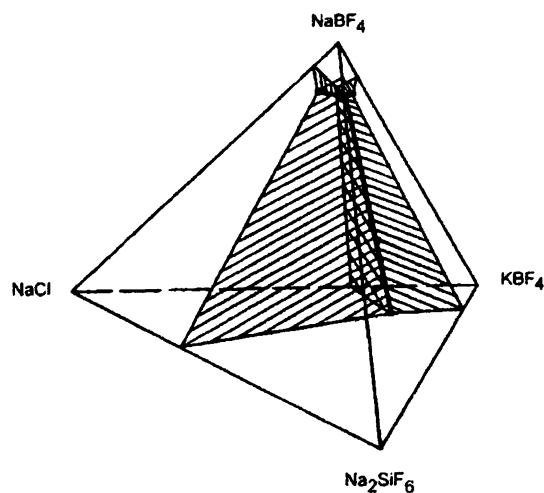


Рис. 5. Розташування у просторі фазових полів первинної кристалізації солей у системі NaCl—NaBF₄—KBF₄—Na₂SiF₆.

методу [8] для визначення складу чотирної евтектики, аналогічно аналізу попередньої чотирної системи. З урахуванням характеру взаємодії компонентів у підсистемах та характеристики чотирної нонваріантної точки (табл. 2), побудовано трьохвимірну модель, що відображає взаємне розташування фазових полів (об'ємів) первинної кристалізації компонентів чотирної системи $\text{KBF}_4\text{—NaBF}_4\text{—NaCl—Na}_2\text{SiF}_6$, проекція якої наведена на рис. 5.

РЕЗЮМЕ. Методами термического фазового анализа впервые исследованы диаграммы плавкости двух бинарных и четырех тройных систем, которые составляют поверхность тетраэдра состава четверных систем $\text{NaCl—NaBF}_4\text{—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ (I) и $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ (II). Рассчитаны и проверены экспериментально составы четверных эвтектик, кристаллизующихся при 406 и 316 °С. Установлено взаиморасположение фазовых областей первичной кристаллизации солей в многокомпонентных системах I и II.

SUMMARY. The melting-point diagrams of two binary and four ternary systems which are included into the surface of tetrahedron of composition quaternary systems $\text{NaCl—NaBF}_4\text{—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$

(I), $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ (II) have been investigated by the methods of thermal phase analysis. The composition of quaternary eutectics has been calculated (406 and 316 °C) and corrected experimentally. The disposition of the phase fields initial salt crystallization within multicomponent systems I, II has been established.

1. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
2. Бугаенко В. В., Касьяненко Г. Я. // Расплавы. -1992. -№ 6. -С. 77—78.
3. Бугаенко В. В., Касьяненко Г. Я. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 11. -С. 1136—1141.
4. Бугаенко В. В., Касьяненко Г. Я. // Проблеми хімії. Зб. наук. праць Сумського держ. педагогіч. ін-ту. -1997. -С. 11—17.
5. Бугаенко В. В., Єсипчук Ю. Г. // Там же. -1997. -С. 23—27.
6. Бергман А. Г., Селиванова Н. М. // Изв. СФХА. -1938. -11. -С. 225.
7. Бергман А. Г., Никонова Н. Н. // Журн. общ. химии. -1942. -12. -С. 460.
8. Бугаенко В. В. // Проблеми хімії. Зб. наук. праць Сумського держ. педагогіч. ін-ту. -1997. -С. 4—11.
9. Бокій Г. Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
10. Делимарский Ю. К., Чернов Р. В., Голов А. Г. // Укр. хим. журн. -1968. -34, № 9. -С. 880—889.

Сумський державний педагогічний інститут

Надійшла 10.07.98

УДК 546.661.49:543.22

В. В. Шаповалов

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ С ПЕРХЛОРАТОМ МАГНИЯ

Методами дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ), с использованием ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и калориметрии изучено взаимодействие $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с Na_2O_2 и Na_2O . Установлено, что взаимодействие между ними протекает через ряд последовательных стадий с образованием Na_2O_2 , NaClO_4 и NaClO_3 как промежуточных веществ и MgO , NaCl , O_2 в качестве конечных продуктов. Предложено математическое описание процесса. Рассчитаны теоретические кривые ДТА и ТГ, соответствующие различным условиям эксперимента.

Окислительно-восстановительное взаимодействие перхлоратов некоторых металлов с пероксидом натрия известно давно. Это позволило разработать и реализовать методики анализа неорганических перхлоратов, основанные на процессах восстановления перхлорат-иона пероксо-ионом до хлорида натрия. Другой тип реакций между надпероксидом калия и перхлоратом лития обнаружил И. И. Вольнов с сотрудниками [1]. Взаимодействие происходит в соответствии со схемой:



Данная реакция была предложена авторами для получения кислорода. Весь кислород выделяется при нагреве стехиометрической композиции $\text{KO}_2\text{—LiClO}_4$ до температуры 600 °С. Этот уровень температуры обусловлен началом разложения об-

разующегося в результате реакции перхлората калия по схеме:



На основе реакции взаимодействия перхлората магния с надпероксидом натрия разработан состав для получения кислорода [2]. В дальнейшем было установлено, что надпероксид натрия способен взаимодействовать также с перхлоратами и других металлов [3]. Вместе с тем следует отметить, что, несмотря на существенный интерес к данному типу реакций, все полученные результаты являются разрозненными и в значительной мере носят качественный характер.

Цель настоящей работы состояла в математическом описании процесса термического взаимодействия перхлората магния с пероксидными соедине-