

Энтальпии смещения рассчитывали по уравнению (см. таблицу).

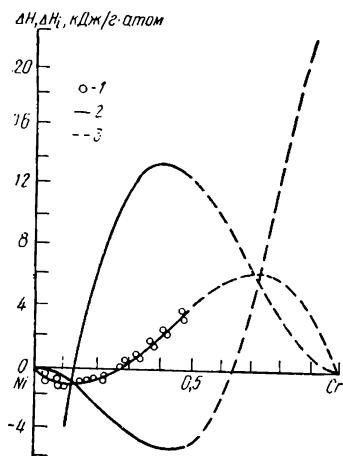
$$\Delta H = \frac{\sum_{i=0}^i (\Delta H_{T_0})_i + \sum_{j=0}^j (\Delta H_{T_0})_j}{\sum_i n_i + \sum_j n_j} \quad (2)$$

Расчет ошибки эксперимента показал, что она не превышает 10%. Полученные энтальпии смещения и значение $\Delta H=0$ при $x_{Cr}=1$ обработали методом наименьших квадратов и представили полиномом оптимальной степени:

$$\Delta H = -19795x_{Cr} + 92592x_{Cr}^2 - 72798x_{Cr}^3 \pm 72 \text{ Дж/г}\cdot\text{атом.}$$

Этот полином был использован для расчета парциальных энтальпий смещения Ni и Cr. Из рисунка видно, что теплота сплавообразования в системе Ni—Cr знакопеременная. Вначале (до $x_{Cr}=0,28$) сплавообразование идет с выделением тепла, затем — с поглощением. Минимум ΔH составляет $-1,1$ кДж/г·моль и приходится на $x_{Cr}=0,12$. Максимальное значение ΔH равно $6,4$ кДж/г·моль и приходится на сплав с $x_{Cr}=0,72$.

Таким образом, энергия межчастичного взаимодействия в жидких никельхромовых сплавах изменяется при переходе от одних концентраций к другим. По-видимому, в сплавах, богатых никелем, проявля-



Парциальные и интегральные энтальпии смещения сплавов хрома с никелем при 1960 К: 1 — ΔH , полученные экспериментально; 2, 3 — соответственно ΔH , $\Delta \bar{H}_i$, полученные аппроксимацией.

ется большее стремление никеля к полной застройке $3d$ -полосы за счет электронов хрома. При $x_{Cr} > 0,3$ в изученных жидких сплавах преобладает взаимодействие между атомами одного вида. Согласно данным [1], полученным методом э. д. с. с твердым электролитом при 1873 К, активности хрома в жидких сплавах Ni—Cr с $0 < x_{Cr} < 0,6$ обнаруживают незначительные отрицательные отклонения от закона Рауля. Это коррелируется с данными, полученными нами.

1. Fruehan R. I. The activity of Cr in liquid Ni—Cr alloys.— Trans. Met. Soc. AIME., 1968, 242, N 9, p. 2007—2008.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила
5 июля 1982 г.

УДК 541.123.2

ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $KF-KCl-K_2SiF_6$

О. И. Бойко, Р. В. Чернов

Солевые расплавы, содержащие кремнефториды щелочных металлов и, в частности, калиевую соль, находят применение в современной технике в качестве компонентов смесей для обработки жидких алюминиевых сплавов, электролитов для получения кремния и силицидов, а также в других областях [1—7]. При выборе соответствующих расплавов важными являются результаты анализа по диаграммам плавкости.

В литературе известно несколько работ по диаграммам плавкости солевых расплавов с участием кремнефторида калия, в которых показано, что системы K_2SiF_6 —МГ (где Г—Cl, Br, I) образуют простые эвтектические смеси с достаточно низкой температурой плавления. С фторидами щелочных металлов установлено взаимодействие в твердой фазе с образованием конгруэнтно плавящихся соединений M_3SiF_7 [8—11].

В настоящей работе приведены результаты исследований ранее неизученных фазовых диаграмм K_3SiF_7 —KCl, KF—KCl— K_2SiF_6 , а также уточнены данные по двойной диаграмме плавкости KCl— K_2SiF_6 .

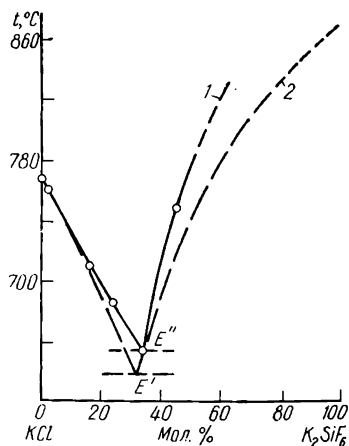


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы K_2SiF_6 —KCl: 1 — наши данные; 2 — по [1].

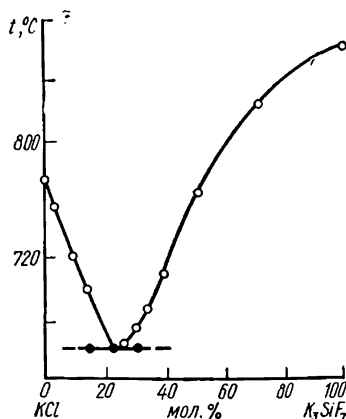


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы K_3SiF_7 —KCl.

Диаграммы плавкости изучали визуально-политермическим методом. Состав некоторых расплавов дополнительно исследовали методом ДТА на дериватографе фирмы МОМ, температуру начала кристаллизации регистрировали с помощью платина-платинородиевой термопары и высокоомного пирометра с точностью $\pm 2^\circ$. Навеску солей (2—3 г) помещали в платиновый тигель емкостью 5 см³. Эвтектические остатки определяли выборочно для некоторых составов из графика температура — время. Поскольку кремнефторид калия при высоких температурах частично разлагается, в каждой навеске после опыта определяли содержание K_2SiF_6 методом горячего титрования щелочью [12]. С учетом полученных данных химического анализа наносили соответствующие точки на линию ликвидуса в двойных системах и на сечениях в концентрационном треугольнике состава тройной системы KCl—KF— K_2SiF_6 . Хлорид и кремнефторид калия марки «ч. д. а.» высушивали при 100—150°; двухводный фтористый калий марки «ч. д. а.» упаривали досуха при 100—120°, затем переплавляли.

При построении двойной диаграммы плавкости KCl— K_2SiF_6 не учитывали накопление KF в расплаве вследствие частичной термической диссоциации K_2SiF_6 [1], поэтому нами были уточнены данные результаты путем экстраполяции диагональных сечений на сторону KCl— K_2SiF_6 треугольника состава на нулевое содержание фтористого калия (рис. 1). Температура плавления эвтектики составляет 655° (E'), по работе [1] — 636° (E''). Это было подтверждено также методом ДТА. При нагревании смесей KCl— K_2SiF_6 , близких по составу к эвтектическим, эндотермический эффект наблюдался при температуре 655°; при обратной съемке соответствующий экзоэффект находился при 635°. Отсутствие образования других фаз (аналогичных, например, $K_2TiF_6 \cdot xKCl$ или $K_2ZrF_6 \cdot KCl$) было подтверждено рентгенофазовым анализом образцов, сплавленных в герметичной бомбе с последующей закалкой.

Диаграмма плавкости системы K_3SiF_7-KCl , образующей простую эвтектику при 660° и содержания K_3SiF_7 21 мол. %, представлена на рис. 2. Отмечено, что в сравнении с системой K_2SiF_6-KCl расплавы с K_3SiF_7 термически более устойчивы. Это определяется свойством самой соли. По литературным данным, последняя образуется при длительной термической обработке кремнефторида калия по реакции



и проявляется на диаграмме плавкости $KF-K_2SiF_6$ в виде конгруэнтно плавящейся фазы при 860° .

Тройная диаграмма плавкости $KF-KCl-K_2SiF_6$ представлена на рис. 3. Сторонами треугольника состава служили

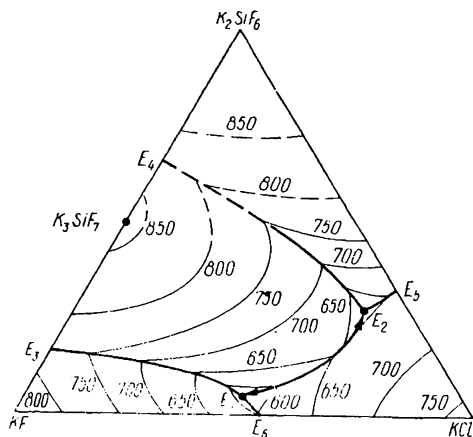


Рис. 3. Поля кристаллизации в тройной системе $KCl-KF-K_2SiF_6$.

двойные диаграммы K_2SiF_6-KF и $KF-KCl$ [10, 13], а также система $KCl-K_2SiF_6$. Концентрационный треугольник содержит четыре поля кристаллизации фаз — KCl , KF , K_2SiF_6 и K_3SiF_7 . Кроме известных эвтектических составов, обозначенных на рисунке E_3 , E_4 , E_5 и E_6 , установлены две тройные эвтектики E_1 и E_2 (таблица).

Характеристика тройных эвтектических составов в системе $KF-KCl-K_2SiF_6$

Эвтектика	$T_{крст.}, ^\circ C$	Состав, мол. %			Равновесные фазы
		KCl	KF	K_2SiF_6	
E_1	587	48,3	45,7	6,0	KF, K_3SiF_7, KCl
E_2	637	63,3	9,7	27,0	K_2SiF_6, KCl, K_3SiF_7

При съемке рентгенограмм сплавленных образцов системы K_2SiF_6-KCl было отмечено, что в облученной области образцы окрашивались в интенсивно-синий цвет, постепенно ослабевающий и исчезающий примерно через сутки, в то время как механическая смесь аналогичного состава такого эффекта не давала.

1. А. с. 264696 (СССР). Способ получения дисилицида титана / Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, А. П. Низов.— Оpubл. в Б. И., 1970, № 9.
2. Пат. 978070 (Канада). Способ рафинирования алюмо-кремниевых сплавов.— Оpubл. 18.11.75.
3. Пат. 2133415 (ФРГ). Способ рафинирования алюмо-кремниевых сплавов.— Оpubл. 18.05.72.
4. А. с. 350848 (СССР). Флюс для рафинирования алюминиево-кремниевых сплавов / Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, А. Г. Голов, В. М. Мошненко.— Оpubл. в Б. И., 1972, № 27.
5. А. с. 517660 (СССР). Состав для силицирования / Р. В. Чернов, Ю. Б. Казаков, В. М. Мошненко, Н. Н. Сторчак.— Оpubл. в Б. И., 1976, № 22.
6. А. с. 460326 (СССР). Электролит для получения металлического кремния электролизом из расплавов / Р. В. Чернов, В. М. Мошненко, Н. Н. Сторчак.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 6.
7. А. с. 486076 (СССР). Электролит для получения алюмо-кремниевых сплавов электролизом ионных расплавов / Р. В. Чернов, Н. Н. Сторчак, В. М. Мошненко.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 36.
8. Делимарский Ю. К., Чернов Р. В., Ковзун И. Г. Диаграммы плавкости систем фторсилликат калия — галогениды калия и натрия.— Укр. хим. журн., 1967, 23, № 7, с. 675—679.
9. Делимарский Ю. К., Чернов Р. В., Голов А. Г. Диаграмма плавкости тройной системы $NaCl-KCl-K_2SiF_6$.— Укр. хим. журн., 1968, 34, № 9, с. 880—889.

10. Мошненко В. М., Делимарский Ю. К., Чернов Р. В. Система $\text{NaF}-\text{KF}-\text{SiF}_4$.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 4, с. 1061—1063.
11. Чернов Р. В., Мошненко В. М. Системы $\text{Rb}_2\text{SiF}_6-\text{RbF}$, $\text{Cs}_2\text{SiF}_6-\text{CsF}$.— Журн. неорган. химии, 1975, 20, № 1, с. 266—268.
12. Киселева Е. К. Анализ фторсодержащих соединений.— М.: Л.: Химия, 1966.— 219 с.
13. Бергман А. Г., Нагорный Г. И. О растворимости и взаимодействии кислотных ангидридов в системах с галогенными солями.— Изв. АН СССР. Сер. хим. наук, 1943, № 5, с. 328—337.

Институт общей и неорганической химии
АН УССР

Поступила
30 июня 1982 г.

УДК 546.832+547.443.3+531.3.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСПАДА ТЕТРАКИС-ПЕНТАНДИОНАТА-2,4 ГАФНИЯ

Е. А. Мазуренко, Л. Е. Миропольская

Как было показано в работе [1], при термораспаде *бис*-ареновых π -комплексов хрома и осаждении продуктов пиролиза на поверхности подложки в статических условиях при постоянном объеме реактора и площади подложки скорость реакции термораспада, в рамках применимости изотермы адсорбции Ленгмюра, описывается уравнением

$$\frac{dG}{d\tau} = \frac{k \cdot a \cdot C}{1 + a \cdot C} \cdot S, \quad (1)$$

где G — количество г-атомов, выделившихся на поверхности подложки; S — реакционная поверхность подложки, см^2 ; k — константа скорости; a — адсорбционный коэффициент; C — концентрация переходного соединения в объеме у поверхности подложки, $\text{моль}/\text{см}^3$; τ — время, с. Справедлива также в этом случае следующая зависимость концентрации исходного металлорганического соединения (МОС) в объеме реактора от времени:

$$\lg \frac{C_0}{C} = \frac{k \cdot a \cdot S}{2,3 \cdot V} \tau - \frac{a}{2,3} (C_0 - C), \quad (2)$$

где C_0 — начальная концентрация МОС в реакторе, $\text{моль}/\text{см}^3$; V — объем реактора, см^3 .

Термический распад β -дикетонатных комплексов металлов, аналогичный по своей природе термораспаду МОС [2], может быть описан этими уравнениями, вероятно, являющимися общими для гетерогенных реакций термораспада.

После соответствующих преобразований видно, что

$$\text{tg } \alpha = \frac{d \lg \frac{C_0}{C}}{d\tau} = \frac{k \cdot a \cdot S}{2,3 V(1 + aC)}. \quad (3)$$

Таким образом, построив экспериментальную зависимость $\lg \frac{C_0}{C}$ от времени разложения β -дикетонатного комплекса, можно определить скорость изучаемой гетерогенной реакции.

Термораспад тетракис-пентандионата-2,4 гафния ($\text{Ni}(\text{AA})_4$) изучали статическим методом на установке, приведенной на рис. 1. Температуру реактора поддерживали постоянной с точностью $\pm 1^\circ$, давление измеряли с точностью ± 65 Па. Кривые, соответствующие кинетической области реакции термораспада $\text{Ni}(\text{AA})_4$ при различных температурах, приведены на рис. 2. Они хорошо описываются уравнением (2), если принять, что адсорбционный коэффициент $a \approx 5 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{моль}$.