

Fázový diagram sústavy NaF—LiF—AlF₃—Al₂O₃ (I) Sústava NaF—LiF

K. MATIAŠOVSKÝ, I. ČAKAJDOVÁ, M. MALINOVSKÝ

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

*Katedra anorganickej technológie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Venované prof. dr. inž. A. Regnerovi, DrSc., k 60. narodeninám

Zostrojil sa fázový diagram sústavy NaF—LiF. Zistilo sa, že ide o eutektickú sústavu s eutektikom o zložení 39,6 % mol. NaF a 60,4 % mol. LiF. Teplota eutektickej kryštalizácie je 659 ± 2 °C. Tieto experimentálne stanovené hodnoty sú v dobrom súhlase s vypočítanými hodnotami. Na strane NaF vystupuje v diagrame oblasť tuhých roztokov LiF v NaF. Hraničná koncentrácia LiF v tuhom roztoku pri teplote eutektickej kryštalizácie je ca 4 % mol. Existencia tuhých roztokov sa potvrdila röntgenovou fázovou analýzou.

Štúdium fázového diagramu sústavy NaF—LiF—AlF₃—Al₂O₃ je prvou časťou systematického výskumu, zameraného na štúdium vplyvu prísady fluoridu lítneho na fyzikálnochemické a elektrochemické vlastnosti elektrolytu na výrobu hliníka. Dôvodom pre štúdium tejto sústavy je skutočnosť, že podľa výsledkov orientačných meraní vyhovuje fluorid lítny väčšine kritérií [13] pre voľbu prísad do elektrolytu na výrobu hliníka.

Sústava NaF—LiF je hranou koncentračného štvorstena sústavy NaF—LiF—AlF₃—Al₂O₃. Podľa prác [3, 21] ide o jednoduchú eutektickú sústavu, v ktorej ako tuhé fázy kryštalizujú čisté zložky NaF a LiF. Na základe analógie so sústavami NaBr—LiBr [10, 19] a NaCl—LiCl [11, 12, 16, 17, 22, 23] možno však predpokladať, že v sústave NaF—LiF vznikajú tuhé roztoky. Úlohou práce je overiť tento predpoklad.

Experimentálna časť

Fázový diagram sledovanej sústavy sa zostrojil pomocou termickej analýzy (TA) na základe kriviek chladnutia sledovaných vzoriek. Použila sa pec opísaná v práci [13]. Teplota sa merala termočlánkom Pt/PtRh (10 % Rh) kalibrovaným na body topenia KCl (770,3 °C), NaCl (800,4 °C), Na₂SO₄ (884,7 °C) a K₂SO₄ (1069,0 °C) a na teplotu eutektickej kryštalizácie sústavy NaCl—Na₂SO₄ (627 °C). Na meranie EMN termočlánku sa použil elektrónkový kompenzačný zapisovač eK BTIEN s rozsahom 600—1100 °C. Teplota zodpovedajúca zlomom a zdržaniam na krivkách chladnutia sa odčítala s presnosťou ± 1 °C. Celková presnosť pri meraní teploty bola ± 2 °C.

Pri röntgenovej fázovej analýze a stanovení mriežkových konštánt sa použil difrakto-

gram URS-50 I s medenou antikatódou. Mriežkové konštanty sa stanovili s presnosťou $\pm 0,002 \text{ \AA}$ metódou extrapolácie podľa A. Taylora, H. Sinclaira, J. B. Nelsona a D. P. Riley a [2]. Pre určenie smerodajnej odchýlky sa paralelne pripravilo 5 vzoriek o rovnakom zložení. Pri každej vzorke sa robilo 10 paralelných difraktogramov. Vypočítala sa smerodajná odchýlka.

Na prípravu vzoriek sa použili NaF p. a. a LiF p. a.

Výsledky merania a diskusia

Fázový diagram sústavy NaF—LiF, zostrojený na základe nameraných hodnôt, je na obr. 1. Z diagramu je zrejme, že ide o eutektickú sústavu s eutektikom o zložení 39,6 % mol. NaF, 60,4 % mol. LiF. Teplota eutektickej kryštalizácie je $659 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Tieto hodnoty sú v relatívne dobrom súhlase s hodnotami 39 % mol. NaF a $652 \text{ }^\circ\text{C}$ v práci [3], resp. s údajmi 38,5 % mol. NaF a $646 \text{ }^\circ\text{C}$ v práci [21]. Na rozdiel od prác [3, 21] sa zistilo, že sledovaná sústava nie je jednoduchou eutektickou sústavou. Na strane NaF vystupuje vo fázovom diagrame oblasť tuhých roztokov LiF a NaF. Pomocou Tammannovho trojuholníka, zostrojeného na základe dĺžky zdržania zodpovedajúceho eutektickej kryštalizácii na krivkách chladnutia, sa zistilo, že pri teplote eutektickej kryštalizácie je maximálna rozpustnosť LiF v tuhom roztoku ca 4 % mol.

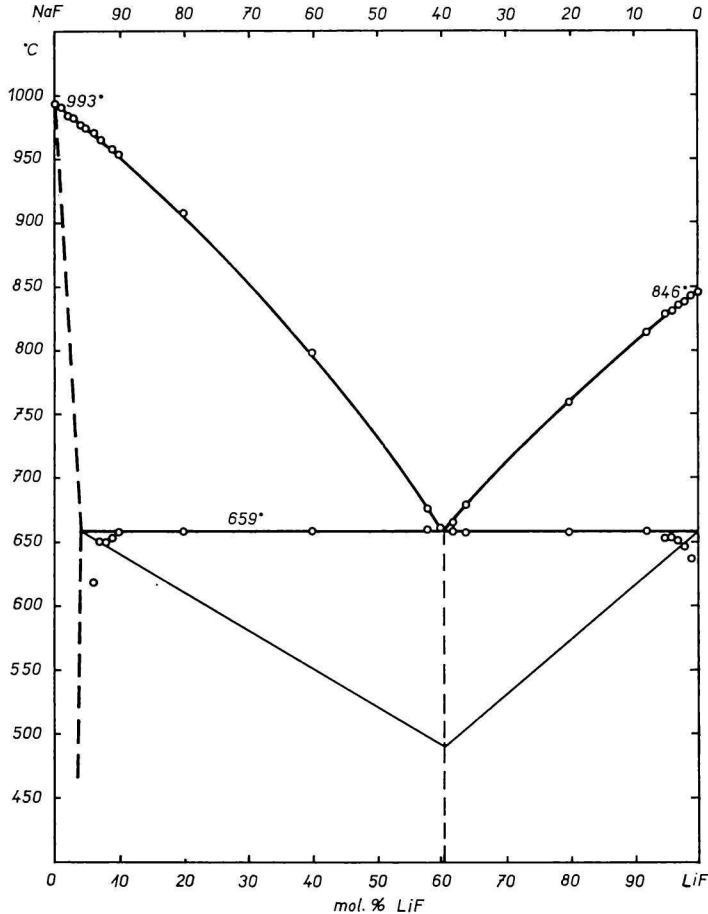
Prvých päť binárnych zmesí NaF—LiF v blízkosti NaF vykazuje na krivkách chladnutia len jeden kritický bod zodpovedajúci rovnováhe „likvidus — tuhý roztok LiF v NaF“ (obr. 1). Kritické body, ktoré by vymedzovali oblasť existencie tuhých roztokov, neprejavili sa na registrovaných krivkách chladnutia. Z tohto dôvodu sme označili priebeh hranice existencie tuhých roztokov čiarkovane, len ako pravdepodobný.

Existencia tuhých roztokov sa potvrdila aj röntgenovou fázovou analýzou. Zistilo sa, že tuhý roztok — rovnako ako aj čisté zložky NaF a LiF — kryštalizuje v kubickej sústave (štruktúrny typ NaCl). S ohľadom na to, že hodnoty mriežkovej konštanty NaF, resp. LiF, ktoré udávajú rozliční autori ([4, 6, 8], resp. [4, 14, 18]), značne sa líšia, určili sa mriežkové konštanty čistých zložiek pomocou kalibrácie na základe difrakčných čiar čistého kremíka. Určili sa tieto hodnoty: $a_0^{\text{NaF}} = 4,622 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $a_0^{\text{LiF}} = 4,018 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

Výsledky merania zmesí solí, uskutočnené pri $20 \text{ }^\circ\text{C}$, sú graficky znázornené na obr. 2. Namerané hodnoty sú znázornené pomocou úsečiek, ktorých dĺžka zodpovedá smerodajnej odchýlke. Zistilo sa, že mriežková konštantna tuhého roztoku v oblasti 0—4 % LiF plynule klesá z hodnoty $4,622 \pm 0,002 \text{ \AA}$ až na hodnotu $4,607 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Pri ďalšom zvyšovaní koncentrácie LiF má konštantnú hodnotu.

Na strane primárnej kryštalizácie fluoridu lítneho sa pri termickej analýze nezistila prítomnosť tuhého roztoku. Na krivkách chladnutia všetkých vzoriek v tejto oblasti zreteľne vystupuje zdržanie zodpovedajúce eutektickej kryštali-

záci. Pri výpočte mriežkovej konštanty LiF sa zistilo, že v oblasti 94—98 % mol. LiF je hodnota mriežkovej konštanty vyššia, ako by zodpovedalo čistému fluoridu lítnemu, pričom kryštály stuhnutej zliatiny majú charakteristické slabozelené sfarbenie, ktoré sa nevyskytuje pri vzorkách o inom zložení.

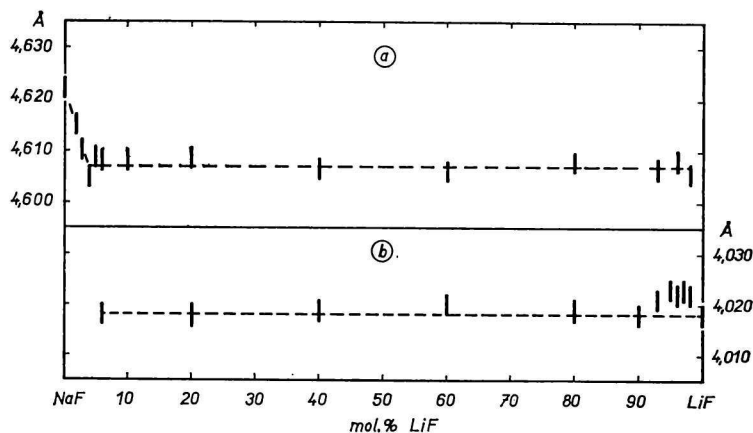


Obr. 1. Fázový diagram sústavy NaF—LiF.

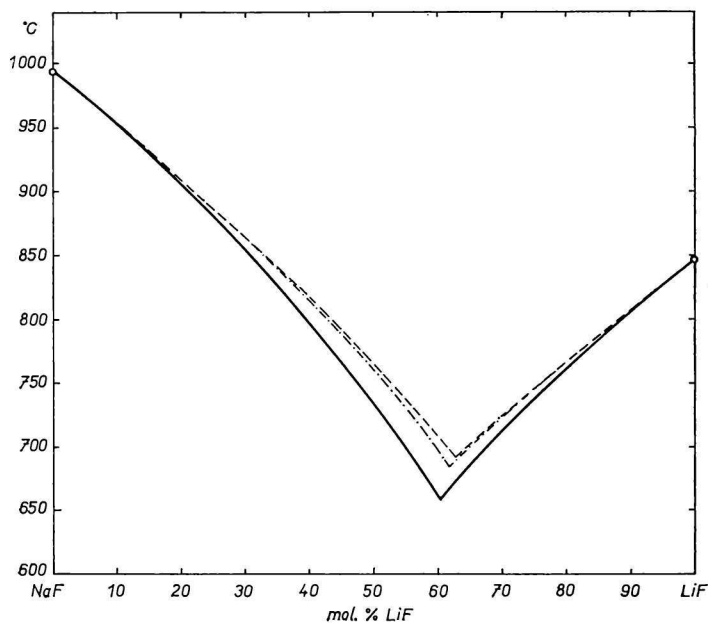
Príčinu tohto javu sa zatiaľ nepodarilo zistiť. Keďže podobný jav je bežný pri prírodných fluoridoch, zameria sa ďalší výskum na overenie predpokladu, či toto sfarbenie nie je spôsobené defektnou štruktúrou s kationovými vakanciami, v ktorých sa nachádzajú voľné elektróny so schopnosťou absorpcie niektorých vlnových dĺžok.

Pretože fázový diagram sústavy NaF—LiF je pomerne jednoduchý, bolo možné zostrojiť krivky likvidus aj na základe vypočítaných hodnôt a porovnať

ich s krivkami zostrojenými experimentálne. Výpočet sa urobil dvoma spôsobmi:



Obr. 2. Mriežkové konštanty zložiek v zliatinách sústavy NaF—LiF.
a) NaF a tuhý roztok; b) LiF.



Obr. 3. Krivky likvidus sústavy NaF—LiF.

- stanovené experimentálne,
- - - vypočítané za predpokladu ideálneho chovania zložiek,
- . - . - vypočítané za predpokladu, že entalpia fázovej premeny závisí od teploty.

a) Za predpokladu, že zložky sa chovajú ideálne. V tomto prípade platí podľa [9] pre krivku likvidus závislosť

$$\ln x_i = \Delta H_i^{\text{top.}} \cdot R^{-1} \left(\frac{1}{T_i^{\text{top.}}} - \frac{1}{T} \right), \quad (I)$$

kde x_i = mólový zlomok i -tej zložky,

$\Delta H_i^{\text{top.}}$ = zmena entalpie i -tej zložky pri fázovej premene sol. \rightleftharpoons liq. (kcal/mol);

$\Delta H_i^{\text{top.}}$ = const,

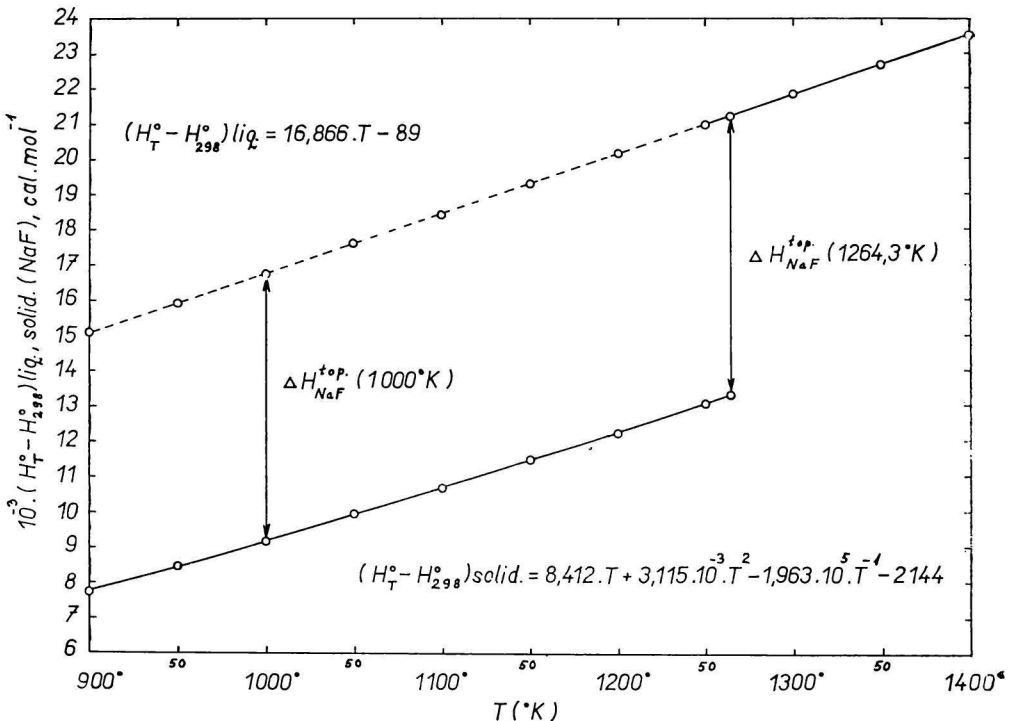
$T_i^{\text{top.}}$ = bod topenia i -tej zložky ($^{\circ}\text{K}$),

T = teplota primárnej kryštalizácie vzorky o danom zložení ($^{\circ}\text{K}$),

$T_i^{\text{top.}}$ $\geq T$.

V literatúre je len niekoľko údajov o hodnotách zmien entalpie pri topení NaF a LiF.

V. S. Ljaščenko (citujeme podľa [1]) uvádza, že $\Delta H_{\text{NaF}}^{\text{top.}} = 7864 \text{ cal mol}^{-1}$ pri $1261 \text{ }^{\circ}\text{K}$; podľa C. J. O'Brien a K. K. Kelleyho [15] správna hodnota je $8030 \text{ cal mol}^{-1}$ pri $1285 \text{ }^{\circ}\text{K}$; tieto údaje sa reprodukujú a odporúčajú aj v tabuľkách [20], hoci teplota topenia fluoridu sodného, stanovená O'Brienom a Kelleyom, je zrejme príliš vysoká.



Obr. 4. Závislosť entalpie NaF_(l) a NaF_(s) od teploty.

W B. Frank [7] preto koriguje hodnoty [15] a uvádza $\Delta H_{\text{NaF}}^{\text{top.}} = 7920 \text{ cal mol}^{-1}$ pri $1264,3 \text{ }^\circ\text{K}$. Hodnoty podľa Franka sa vzali za základ pre výpočet krivky likvidus na strane NaF. Pre výpočet krivky likvidus na strane LiF sa použili údaje podľa [5].

Diagram likvidus, zostrojený na základe vzťahu (1), je na obr. 3 (čiarkované krivky). Priesečník zodpovedá eutektickému bodu o zložení $62,8 \%$ mol. LiF a teplote eutektickej kryštalizácie $692 \text{ }^\circ\text{C}$.

b) Za predpokladu, že entalpia fázovej premeny sol. $\rightleftharpoons \text{liq}$. závisí od teploty.

Na základe údajov [5] a [7] (obr. 4) sa zistila závislosť hodnoty $\Delta H_i^{\text{top.}}$ od teploty a krivky likvidus sa počítali podľa vzťahu

$$\ln x_i = \Delta H_i^{\text{top.}}(T) \cdot R^{-1} \left(\frac{1}{T_i^{\text{top.}}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2)$$

Grafické znázornenie výsledkov, získané týmto spôsobom, je na obr. 3 (bodkočiarkované krivky). Zloženie eutektického bodu je $61,6 \%$ mol. LiF, teplota eutektickej kryštalizácie je $684 \text{ }^\circ\text{C}$ (experimentálne stanovené hodnoty sú $60,4 \%$ mol. LiF a $659 \text{ }^\circ\text{C}$).

Vypočítané krivky likvidus ad b sa pomerne uspokojivo zhodujú s experimentálnymi krivkami.

Z obr. 3 tiež vyplýva, že odchýlky vypočítaných kriviek likvidus od experimentálnych v závislosti od mólového zlomku druhej zložky sú v oboch prípadoch približne rovnaké.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ NaF—LiF—AlF₃—Al₂O₃ (I) СИСТЕМА NaF—LiF

К. Матишовски, И. Чакайдова, М. Малиновски

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Кафедра неорганической технологии Словацкого политехнического института, Братислава

Методом ТА была построена диаграмма состояния системы NaF—LiF. Найдено, что это эвтектическая система; состав эвтектики $39,6 \text{ мол.}\% \text{ NaF}$, $60,4 \text{ мол.}\% \text{ LiF}$, температура эвтектической кристаллизации $659 \pm 2^\circ$. Экспериментально полученные данные хорошо согласуются с расчетными. На стороне NaF выступает на диаграмме область твердых растворов LiF в NaF. Граница существования этой области при температуре эвтектической кристаллизации составляет приблизительно $4 \text{ мол.}\%$.

Существование твердых растворов и величина граничной концентрации были подтверждены также результатами рентгенографического фазового анализа. Оказалось, что твердый раствор LiF в NaF образует кристаллическую решетку типа NaCl (такую же решетку образуют LiF и NaF).

Были определены постоянные решетки чистых исходных компонентов и твердого раствора. Найдены следующие величины: $a_0^{\text{NaF}} = 4,622 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $a_0^{\text{LiF}} = 4,018 \pm 0,002 \text{ \AA}$, для насыщенного твердого раствора $a_0 = 4,607 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Обнаружено, что постоянная решетки LiF в случае расплавов, содержащих 94—98 мол. % LiF аномально увеличивается. Кристаллы соответствующего состава характеризуются бледно-зеленоватой окраской. Обнаружить причину этого явления пока не удалось, однако найдено, что в этой области диаграммы состояния твердые растворы, по-видимому, не образуются.

Preložil M. Malinovský

PHASENDIAGRAMM DES SYSTEMS NaF—LiF—AlF₃—Al₂O₃ (I)
DAS SYSTEM NaF—LiF

K. Matiašovský, I. Čakajdová, M. Malinovský

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Lehrstuhl für anorganische Technologie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Mit der Methode der thermischen Analyse wurde das System NaF—LiF studiert und sein Phasendiagramm konstruiert. Es wird festgestellt, daß es sich um ein eutektisches System handelt. Das Eutektikum hat die Zusammensetzung: 39,6 mol% NaF, 60,4 mol% LiF. Die Temperatur der eutektischen Kristallisation beträgt $659 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Diese experimentell erhaltenen Werte stimmen mit den berechneten Werten gut überein. An der NaF-Seite ist im Phasendiagramm ein Gebiet der festen Lösungen des LiF in dem NaF vorhanden. Bei der Temperatur der eutektischen Kristallisation ist die Grenze dieses Gebietes bei der Konzentration ca 4 mol% LiF.

Die Existenz der festen Lösungen, als auch die Grenzkonzentration von 4 mol% LiF in der festen Lösung wurde auch durch RTG-Phasenanalyse bestätigt. Es wird gefunden, daß die feste Lösung — ähnlich wie das NaF und das LiF — im kubischen System kristallisiert (Strukturtyp NaCl).

Es wurden die Gitterkonstanten der reinen Komponenten und der festen Lösung bestimmt und folgende Werte angegeben: $a_0^{\text{NaF}} = 4,622 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $a_0^{\text{LiF}} = 4,018 \pm 0,002 \text{ \AA}$, für die gesättigte feste Lösung $a_0 = 4,607 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Es wurde weiters festgestellt, daß sich die Gitterkonstante des LiF bei Proben mit 94—98 mol% LiF-Gehalt vergrößert. Kristalle dieser Zusammensetzung haben eine charakteristische lichtgrüne Farbe. Es ist noch nicht gelungen, die Gründe dieser Erscheinung zu erklären, es wird jedoch festgestellt, daß in diesem Gebiete des Phasendiagrammes sich wahrscheinlich keine feste Lösungen bilden.

Preložil V. Jesenák

LITERATÚRA

1. Abramov G. A., Vetukov M. M., Gupalo I. P., Kostukov A. A., Ložkin L. N., *Teoretické osnovy elektrometallurgii aluminija*, 576. Metallurgizdat, Moskva 1953.
2. Azaroff L. V., Buerger M. J., *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, 236. New York—Toronto—London 1958.
3. Bergman A. G., Dergunov J. P., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **31**, 752 (1941).
4. Bokij G. B., *Vvedenje v kristallochimiju*, 350. Izdatelstvo Moskovskogo universiteta, Moskva 1954.
5. Douglas T. B., Dever J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4826 (1954).
6. Finch G. J., Fordham S., *Proc. Phys. Soc.* **48**, 85 (1936); *Strukturber. IV*, 92 (1936).
7. Frank W. B., *J. Phys. Chem.* **65**, 2081 (1961).
8. Haase M., *Z. Krist.* **68**, 119 (1928); *Strukturber. II*, 208 (1928).
9. Karapetjanc M. Ch., *Chimičeskaja termodinamika*, 2. vyd., 266. Gos. nauč.-techn. izd., Moskva—Leningrad 1953.
10. Kellner G., *Z. anorg. allgem. Chem.* **99**, 137 (1917).
11. Kločko M. A., *Ž. obšč. chim.* **3**, 1026 (1933).
12. Lamplough F. E. E., *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **16**, 193 (1912).
13. Matiašovský K., Malinovský M., *Chem. zvesti* **14**, 258 (1960).
14. Moeller K., *Z. Krist. (A)* **97**, 170 (1937); *Strukturber. V*, 37 (1937).
15. O'Brien C. J., Kelley K. K., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5016 (1957).
16. Schaefer W., *Neues Jahrb. Mineral., Geol., Paläontol., Beil. B.* **43**, 132 (1920).
17. Smits A., Elgersman J., Hardenberg M. E., *Rec. trav. chim. Pays-Bas* **43**, 671 (1924).
18. Straumanis M. E., *J. Appl. Phys.* **20**, 725 (1949); *Structure Reports XII*, 139 (1949).
19. Tammann G., Ruppelt A., *Z. anorg. allgem. Chem.* **197**, 65 (1931).
20. *Termodinamičeskije svojstva individualnych veščestv II*, 790. Izdatelstvo Akad. nauk SSSR, Moskva 1962.
21. Volkov N. N., Švab T. F., *Izv. fiz.-chim. naučno-issl. inst. Irkutsk. gos. univ.* **2**, 60 (1953).
22. Žemčužnyj S., Rambach R., *Izv. SPb. politechn. inst.* **12**, 349 (1909).
23. Žemčužnyj S., Rambach F., *Z. anorg. Chem.* **65**, 403 (1910).

Do redakcie došlo 20. 2. 1965

Adresa autorov:

Inž. Kamil Matiašovský, CSc., inž. Irina Čakajdová, CSc., Ústav anorganickéj chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.

Doc. inž. Milan Malinovský, CSc., Katedra anorganickéj technológie SVŠT, Bratislava, Jánska ul.