

Н. Н. ВОЛКОВ и А. Г. БЕРГМАН

**ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ИЗ ХЛОРИДОВ, ФТОРИДОВ И КАРБОНАТОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ**

(Представлено академиком Н. С. Курнаковым 3 IV 1939)

В связи с проводимыми исследованиями сложной взаимной системы Na, K || F, Cl, CO<sub>3</sub> как соляной ванны для термической обработки металлов нами изучены составляющие верхнее и нижнее основания призмы: тройные системы Na || F, Cl, CO<sub>3</sub> и K || F, Cl, CO<sub>3</sub>.

**Система Na || F, Cl, CO<sub>3</sub>**

В состав данной тройной системы входят три бинарные стороны: NaCl—NaF, Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Система NaCl—NaF изучена Плато (1), а также неоднократно повторялась в нашей лаборатории. Это эвтектическая система с ограниченными твердыми растворами: от 0 до 20% и от 90 до 100% NaF. Точка эвтектики отвечает 676° и 34,5% мол NaF (фиг. 1).

Система Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> исследована Амадори (2) и представляет простую эвтектику при *t*° 690° и 40% мол NaF. Указаний на образование ограниченных твердых растворов нет. Данные Амадори нами пересчитаны на удвоенные молекулы Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub>. Точка эвтектики соответствует составу 25% мол Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> и 75% мол Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при 690° (фиг. 1).

Система Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>—Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> исследована Ле-Шателье и Нигли (loc. cit.) и представляет простую эвтектику с *t*° 638° при составе по данным Нигли после пересчета на удвоенные молекулы Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 41,34% мол Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

По нашим данным точка 1 эвтектики соответствует 37% мол Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при *t*° 638° (фиг. 1).

Таким образом, только одна из бинарных систем, входящих в состав рассматриваемой тройной системы, образует ограниченные твердые растворы, две другие системы с простой эвтектикой. Ввиду этого поверхность ликвидуса тройной системы Na || F, Cl, CO<sub>3</sub> разделяется кривыми совместной кристаллизации двух компонентов на три полностью разграниченные области кристаллизации компонентов (фиг. 2). Большая часть всей площади занята полем кристаллизации NaF 56%, затем идет NaCl 28,9% и, наконец, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 15,1%.

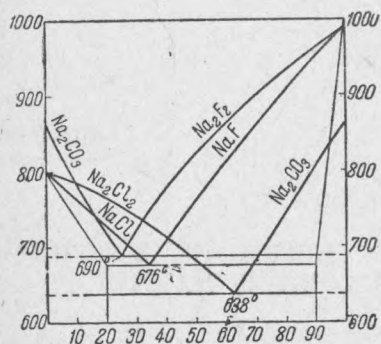
Тройной эвтектической точке системы отвечает 54% мол Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 31% мол Na<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> и 15% мол Na<sub>2</sub>F<sub>2</sub> при 575°.

Для изучения системы было проделано шесть разрезов, направление которых обозначено на фиг. 1 пунктирными линиями.

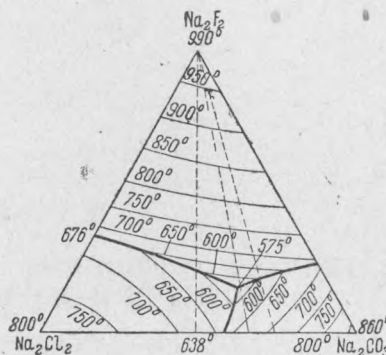
### Система $K \parallel F, Cl, CO_3$

В состав тройной системы входят три бинарные стороны  $KCl-KF$ ,  $K_2F_2-K_2CO_3$  и  $K_2Cl_2-K_2CO_3$ .

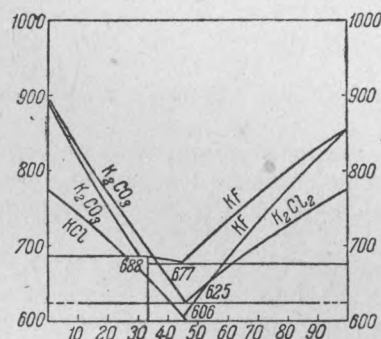
Система  $KCl-KF$  изучена Руфом и Плато<sup>(3)</sup> и представляет простую эвтектику с точкой 55% мол  $KCl$  и  $606^\circ$ . Ограниченных твердых растворов заметных концентраций в системе не образуется (фиг. 3).



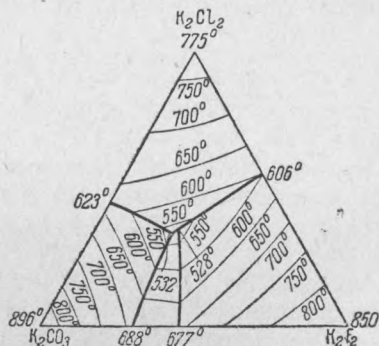
Фиг. 1. Бинарные системы:  $NaCl-NaF$ ,  $Na_2CO_3-Na_2F_2$ ,  $Na_2Cl_2-Na_2CO_3$ .



Фиг. 2. Политерма тройной системы  $Na \parallel F, Cl, CO_3$ .



Фиг. 3. Бинарные системы:  $K_2CO_3-K_2Cl_2$ ,  $KCl-KF$ ;  $K_2CO_3-K_2F_2$ .



Фиг. 4. Политерма тройной системы  $K \parallel F, Cl, CO_3$ .

Система  $K_2F_2-K_2CO_3$ . Данные Амадори<sup>(2)</sup> нами пересчитаны на двойные молекулы  $K_2F_2$ , а система проделана вновь. Полученные данные уточняют исследования Амадори. Диаграмма системы состоит из ветвей  $K_2CO_3$  и  $K_2F_2$ , пересекаемых ветвью химического соединения  $KF \cdot K_2CO_3$  в пределах от 30,5 до 45%  $K_2F_2$  в интервале от  $688$  до  $677^\circ$ ; точка эвтектики 30,5% мол  $K_2F_2$  и  $688^\circ$ , переходная точка 45% мол  $K_2F_2$  и  $677^\circ$  (фиг. 3).

Система  $K_2Cl_2-K_2CO_3$ . По данным Breorley-Moorwood эвтектическая точка отвечает  $590^\circ$  и 45% мол  $K_2Cl_2$ . В. П. Радищевым эвтектическая точка определена в  $623^\circ$  при 45,5% мол  $K_2Cl_2$ , но так как работа В. П. Радищевым была выполнена в стеклянных тугоплавких пробирках, что могло оказать некоторое влияние на результаты исследований, мы решили еще раз переделать эту систему. Наши исследования полностью совпадают с данными Радищева, давая лишь разницу в точке эвтектики на  $2^\circ$ . Таким образом, мы считаем, что система представляет простую эвтектику с точкой пересечения 45,5% мол  $K_2Cl_2$  и  $625^\circ$ .

Тройная система  $K_2Cl_2-K_2F_2-K_2CO_3$  исследована нами впервые. Она довольно резко отличается от рассмотренной выше натровой системы. Поверхность ликвидуса ее разделяется кривыми совместной кристаллизации на четыре поля, четко разграниченных друг от друга. Большая часть всей площади занята KF 39,5%, затем KCl 32,4% и  $K_2CO_3$  21,5%. Между полями фтористого калия и углекислого калия вклинивается поле химического соединения типа 2 : 1 вероятного состава  $KF \cdot K_2CO_3$ . Химическое соединение занимает 6,6% от общей площади. Тройная переходная точка  $532^\circ$  соответствует 26,5% мол  $K_2F_2$ ; 33,5% мол  $K_2Cl_2$  и 40% мол  $K_2CO_3$  (фиг. 4). Тройная эвтектическая  $528^\circ$ —35%  $K_2Cl_2$ , 28%  $K_2F_2$  и 37%  $K_2CO_3$ . Для исследования системы были проделаны шесть разрезов.

Эвтектические сплавы систем  $Na_2Cl_2-Na_2F_2-Na_2CO_3$  и  $K_2Cl_2-K_2F_2-K_2CO_3$  могут быть использованы в качестве соляных ванн для термической обработки металлических сплавов.

Поступило  
8 IV 1940

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> P l a t o, ZS. phys. Chem., **52**, 350 (1907). <sup>2</sup> A m a d o r i, Atti della reale accademia nazionale dei Lincei (Rendiconti classe di scienze fisiche, matematiche, naturale), **22**, II, 366 (1913). <sup>3</sup> R u f f u. P l a t o, Ber., **36**, 2557 (1903).