

FÁZOVÉ DIAGRAMY NIEKTORÝCH SÚSTAV DÔLEŽITÝCH Z HĽADISKA
ELEKTROLYTICKEJ VÝROBY HORČÍKA (I)
DVOJZLOŽKOVÉ SÚSTAVY $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ a $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$

KAMIL MATIAŠOVSKÝ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Úvod

Jednou z hlavných oblastí výskumu pri elektrolytickej výrobe horčíka je fyzikálno-chemická analýza zmesi solí použitých pri elektrolýze, t. j. štvorzložkovej sústavy $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$. (Pojem fyzikálno-chemickej analýzy sústav tohto typu definoval N. S. Kurnakov [1].) Systematický prieskum tejto sústavy treba začať so zostrojením fázového diagramu uvedenej sústavy.

Koncentračný štvorsten tejto sústavy je ohraničený štyrmi trojuholníkmi fázových diagramov trojzložkových sústav $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{KCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$, $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ a $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$. Hranám štvorstena odpovedá šesť dvojzložkových sústav: $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ a $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$.

Fázové diagramy týchto dvojzložkových a trojzložkových sústav sú uvedené v nasledujúcich prácach:

- | | |
|---|---------------------|
| 1. $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$ | [2, 3, 4] |
| 2. $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ | [2, 3, 6] |
| 3. $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$ | [2, 7] |
| 4. $\text{NaCl} - \text{KCl}$ | [3, 4, 8] |
| 5. $\text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ | [2, 3, 7] |
| 6. $\text{MgCl}_2 - \text{KCl}$ | [2, 3, 4, 7, 9, 10] |
| 7. $\text{MgCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ | [3, 4] |
| 8. $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ | [3] |
| 9. $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{KCl}$ | [11] |
| 10. $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ | doteraz nesledovaná |
| 11. Rez sústavou $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$
s konštantným obsahom 10 % MgCl_2 | [12] |

Z uvedených sústav som sa zamerlal na fázové diagramy sústav $\text{MgCl}_2 - \text{NaCl}$, $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ a $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$, ktoré sú stranami fázového diagramu

doteraz nepreskúmanej sústavy MgCl_2 — CaCl_2 — NaCl . Pretože medzi údajmi jednotlivých autorov sú značné rozpory, zostrojil som fázové diagramy týchto sústav na základe vlastných meraní.

Experimentálna časť

V prvej časti práce sa pripravil bezvodý chlorid horečnatý a chlorid vápenatý dehydratáciou hexahydrátov. Pripravené bezvodé chloridy sa analyzovali. Stanovoval sa obsah Mg , Cl' , MgO a alkalické kovy, resp. Ca , Cl' , CaO a alkálie. Horčík a vápnik sa stanovovali komplexonometricky, chloridy podľa Mohra, kyslíčnik vápenatý a kyslíčnik horečnatý rozpustením v 0,1 N-HCl a spätnou titráciou lúhom, alkálie pomocou plameňového fotometra. Priemerné zloženie bezvodých solí bolo:

MgCl_2 : 99,2 % MgCl_2 a 0,8 % prímiesí

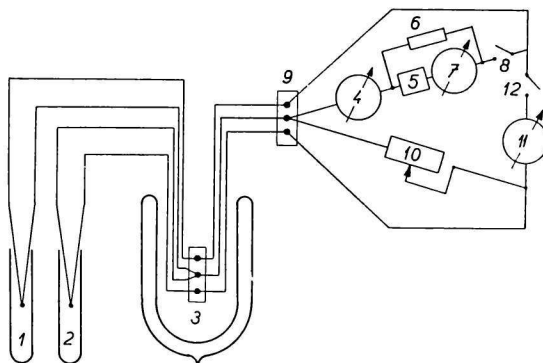
CaCl_2 : 99,4 % CaCl_2 a 0,6 % prímiesí

Použil sa bežný druh NaCl p. a.

Štúdium sústav sa uskutočnilo termickou (TA) a diferenciálnou termickou analýzou (DTA). Teplota sa merala tromi termočlánkami. Dva z nich — jeden ponorený vo vzorke, druhý umiestený v práškovitom Al_2O_3 , ktorý slúžil ako štandard — boli zapojené na zariadenie pre DTA, tretí, ponorený vo vzorke, slúžil priamo na meranie teploty. Vzhľadom na predpokladaný teplotný interval 400—800 °C a pracovné prostredie použili sa termočlánky Pt—PtRh. Keďže nebol k dispozícii vhodný štandardný termočlánok, vykonala sa kalibrácia na body topenia niektorých solí.

Počas práce sa termočlánky kontrolovali približne raz za mesiac. Odchýlky od hodnôt nameraných na začiatku práce neprekročili ± 2 °C.

Pri termickej analýze sa krivky chladnutia sledovali odčítaním na stupnici galvanometra. Odčítavalo sa v intervaloch 10 sekúnd. Na meranie EMS termočlánku sa použil stupnicový galvanometer Zeiss, ktorý umožnil odčítať teplotu s presnosťou $\pm 0,5$ °C. Pri DTA sa použilo zariadenie s fotografickou registráciou [13]. Schéma zapojenia je na obr. 1.

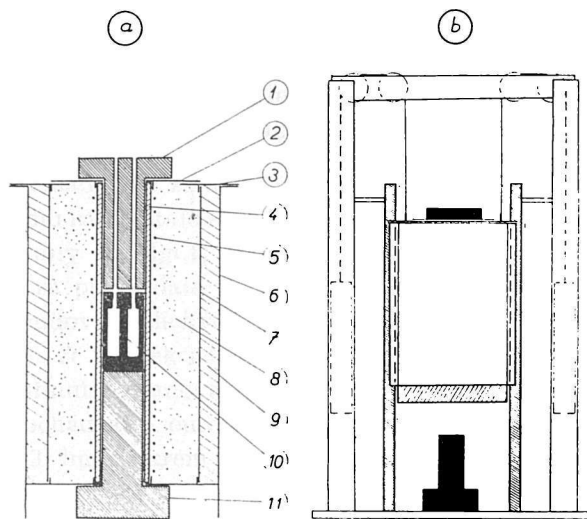


Obr. 1. Schéma zapojenia zariadenia na DTA.

1. štandard, 2. vzorka, 3. studené spoje, 4. milivoltmeter, 5. odpor, 6. odpor, 7. zrkadlový galvanometer, 8. vypínač, 9. svorky rozvodu, 10. reostat, 11. zrkadlový galvanometer, 12. vypínač.

Toto zariadenie sa veľmi dobre osvedčilo a výsledky TA a DTA boli v dobrom súhlase. Pri práci sa použila pec vlastnej konštrukcie (obr. 2a, 2b).

Platinové kelímky so vzorkou a štandardom sa umiestili v kovovom bloku (AKV ocel), čím sa v pracovnej oblasti dosiahla homogénna teplota. Na zamedzenie hydrolyzy v priebehu práce sa v peci udržiavala atmosféra argónu, vysušeného vedením cez kolónu s chloridom vápenatým, cez premývačky s kyselinou sírovou a cez U-trubicu s kysliční-



Obr. 2a. Pec.

Obr. 2b. Pec s nosným rámom.

1. horná grafitová zátka, 2. malý vrchnák, 3. veľký vrchnák, 4. rúrka vyhrievacieho článku, 5. vinutie (kantál), 6. vonkajší plášť, 7. vnútorný plášť, 8. kysličník hlinitý, 9. azbest, 10. kovový blok (AKV ocel), 11. spodná grafitová zátka.

kom fosforečným. Napriek tomuto opatreniu dochádzalo počas merania k zmenám v zložení vzorky vplyvom hydrolyzy, ako aj v dôsledku vyparovania. Preto zloženie každej vzorky sa po ukončení merania stanovovalo analyticky. Za základ pri zostrojení fázového diagramu sa bral aritmetický priemer medzi zložením pred meraním a po ukončení merania.

Veľkosť návažku bola 10 g. Je to pomerne malý návažok, avšak použitie DTA umožnilo pracovať s dostatočnou presnosťou.

Rýchlosť chladnutia pece pri zapisovaní kriviek chladnutia sa pohybovala v rozmedzí 12—3 °C/min. Táto rýchlosť postačovala na to, aby sa na krivkách chladnutia jasne prejavili všetky zmeny spojené s tepelným efektom. Chyba pri odčítaní teplôt zlomov, resp. zdržaní na krivkách chladnutia bola ± 2 °C. Celková chyba merania bola ± 4 °C.

Fázové zloženie zliatin sa zistovalo röntgenograficky metódou Debye—Scherrerovou. Použilo sa CuK_α žiarenie pri intenzite 14 mA a napätí 40 kV. Doba expozície bola 2 hodiny. Použila sa Debye—Scherrerova komôrka o priemere 64 mm.

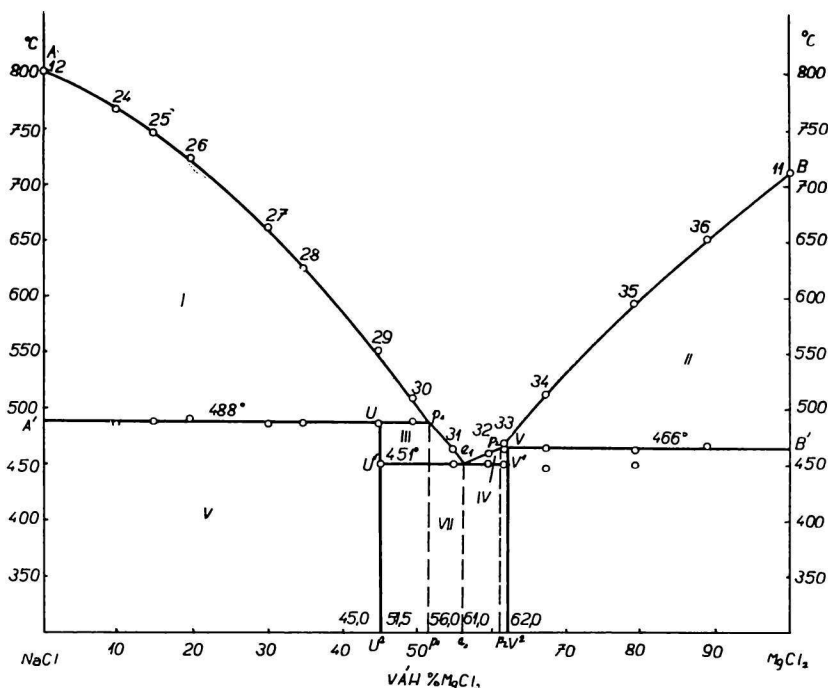
Na začiatku práce sa pripravili snímky čistých zložiek NaCl, CaCl_2 a MgCl_2 . Snímky jednotlivých vzoriek sa vyhodnocovali porovnaním so snímkami čistých zložiek. Di-

frakčné čiary čistých zložiek sa eliminovali a hodnoty prípadne prítomných difrakčných čiar novovzniknutých zlúčenín sa stanovili interpoláciou vzhľadom na difrakčné čiary čistých zložiek.

Diskusia

1. Sústava $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$

Práce rozličných autorov [2, 3, 4, 5] sa značne líšia v údajoch zloženia a teploty charakteristických bodov tejto sústavy. Nie je jednotný ani názor na zloženie inkongruentne taviacej sa zlúčeniny, ktorá vzniká v oblasti vyšších koncentrácií chloridu horečnatého. Štúdium tejto sústavy sa preto zameralo na:



Obr. 3. Fázový diagram sústavy $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$.

I: $L + \text{NaCl}$, II: $L + \text{MgCl}_2$, III: $L + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$, IV: $L + \text{NaMgCl}_3$, V: $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$, VI: $\text{MgCl}_2 + \text{NaMgCl}_3$, VII: $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{NaMgCl}_3$.

- presné určenie charakteristických bodov sústavy,
- zistenie zloženia zlúčenín vznikajúcich v sústave.

Na základe nameraných hodnôt sa zostrojil fázový diagram tejto sústavy (obr. 3).

Charakteristické body sústavy sa určili s dostatočnou presnosťou:

p_1 : 48,8 váh. % (= 60,6 mol. %) NaCl, $t_{p1} = 488$ °C

p_2 : 39,0 váh. % (= 51,1 mol. %) NaCl, $t_{p2} = 466$ °C

e_1 : 44,0 váh. % (= 56,1 mol. %) NaCl, $t_{e1} = 451$ °C

V zhode s uvedenými autormi sa zistilo, že zloženie zlúčenín s inkongruentným bodom topenia sa nedá určiť na základe doby trvania príslušných peritektických reakcií pomocou Tamannovho trojuholníka. Reakčná rýchlosť obidvoch peritektických reakcií:



je veľmi malá a chladnutie zabráni vytvoreniu rovnovážneho stavu. Pri zostrojovaní diagramu sa počítalo so zlúčeninami o zložení Na_2MgCl_4 a NaMgCl_3 . Prítomnosť zlúčeniny Na_2MgCl_4 potvrdzujú všetci autori. Pri určení zloženia druhej zlúčeniny sa prihliadalo na analógie danej sústavy s dvojzložkovými sústavami halogenidov alkalicých kovov s halogenidmi horčička [10].

Vzhľadom na to, že peritektické reakcie (1) a (2) neprebahnú úplne, sústava chladne bez dosiahnutia rovnovážneho stavu. V dôsledku toho bude pri všetkých vzorkách dochádzať k eutektickej kryštalizácii. Možno predpokladať, že v oblasti V (obr. 3) budú okrem kryštálov NaCl a Na_2MgCl_4 prítomné aj kryštály NaMgCl_3 a v oblasti VI kryštály Na_2MgCl_4 popri kryštáloch MgCl_2 a NaMgCl_3 . V oblasti VII možno prítomnosť kryštálov NaCl predpokladať v tej časti, ktorá leží pod úsečkou U_{p1} . V časti ležiacej pod úsečkou p_2V budú popri kryštáloch NaMgCl_3 a Na_2MgCl_4 prítomné i kryštály MgCl_2 .

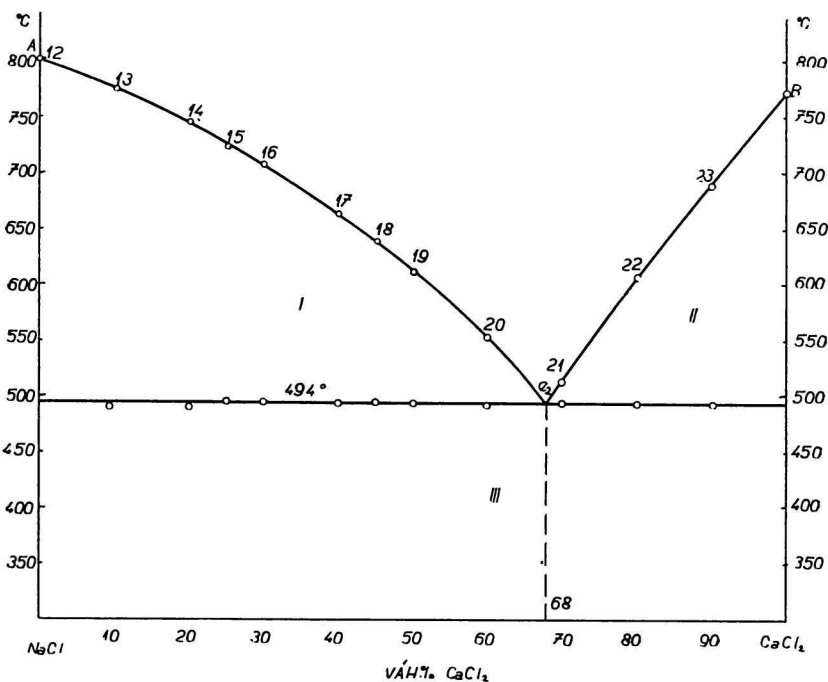
Tieto predpoklady sa plne potvrdili výsledkami fázovej analýzy. Získané röntgenogramy sú v zhode s röntgenogramami uvedenými v práci [5].

2. Sústava NaCl — CaCl₂

Pri tejto sústave bolo potrebné presne zistiť zloženie eutektika, teplotu eutektickej kryštalizácie a charakter tejto sústavy, pretože podľa práce [2] sa v oblasti vysokých koncentrácií NaCl tvorí podvojná soľ pravdepodobného zloženia $\text{CaCl}_2 \cdot 4 \text{NaCl}$ a vystupuje oblasť tuhých roztokov, zatiaľ čo podľa prác [3, 6] je sústava NaCl — CaCl₂ jednoduchou eutektickou sústavou.

Na krivkách chladnutia, resp. na krivkách DTA nevystupuje medzi zlomom zodpovedajúcim primárnej kryštalizácii a zdržaním eutektickej kryštalizácie nijaký tretí zlom, na základe ktorého by sa mohlo usudzovať na vznik novej zlúčeniny. Deformácie na krivkách chladnutia v práci [2] vznikli zrejme pôsobením iných faktorov. Tento predpoklad sa potvrdzuje aj tým, že medzi teplotami, pri ktorých tento „zlom“ vystupoval pri rozličných vzorkách, sú značné rozdiely (až 50 °C).

Zo získaných výsledkov vyplýva, že sústava $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ je jednoduchá eutektická sústava s eutektikom o zložení 68 váh. % (= 52,7 mol. %) CaCl_2 . Teplota eutektickej kryštalizácie je 494°C . Fázový diagram tejto sústavy je na obr. 4.



Obr. 4. Fázový diagram sústavy $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$.
I: $L + \text{NaCl}$, II: $L + \text{CaCl}_2$, III: $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$.

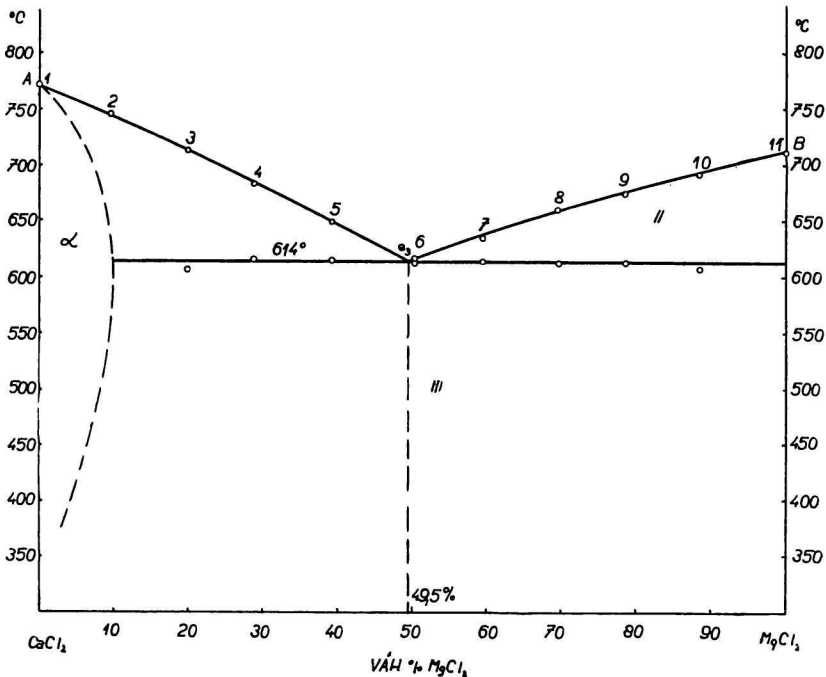
Pri fázovej analýze sa zistila len prítomnosť línií prislúchajúcich čistým zložkám NaCl a CaCl_2 .

3. Sústava $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$

Sústava $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$ je eutektická sústava s eutektikom o zložení 49,5 váh. % (= 53,3 mol. %) MgCl_2 . Teplota eutektickej kryštalizácie $t_{e3} = 614^\circ\text{C}$ (obr. 5). Tieto hodnoty súhlasia s hodnotami uvedenými v práci [7].

Pri vysokých koncentráciách CaCl_2 je oblasť tuhého roztoku MgCl_2 v CaCl_2 označená α . Presná hranica nasýtenia tuhého roztoku sa nestanovila. Podľa práce [7] je pri eutektickej teplote hranica nasýtenia v rozmedzí 7–10 váh. % MgCl_2 , zatiaľ čo v práci [2] sa uvádza hodnota 12,3 váh. % MgCl_2 . Keďže pri

vzorke 2 s obsahom 9,7 váh. % MgCl_2 nedošlo k eutektickej kryštalizácii, možno predpokladať, že hranica nasýtenia nie je pod 10 váh. % MgCl_2 . Treba upozorniť, že sa táto hranica nedala metódou TA a DTA presne stanoviť vzhľadom na možnosť likvácie.



Obr. 5. Fázový diagram sústavy CaCl_2 — MgCl_2 .

I: $L + \alpha$, II: $L + \text{MgCl}_2$, III: $\text{MgCl}_2 + \alpha$.

Súhrn

Metódou TA, DTA a fázovej analýzy sa preverili fázové diagramy dvojjzložkových sústav $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ a $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$. Určilo sa presné zloženie a teploty charakteristických bodov týchto sústav.

Potvrdilo sa, že sústava $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ je jednoduchá eutektická sústava a že v sústave $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$ vznikajú v oblasti vysokých koncentrácií CaCl_2 tuhé roztoky MgCl_2 v CaCl_2 . Presná hranica nasýtenia sa nedala zistiť metódou TA a DTA vzhľadom na možnosť likvácie.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ИМЕЮЩИХ
БОЛЬШОЕ ЗНАЧЕНИЕ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА МАГНИЯ (I)
ДВУХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ
 $MgCl_2 - NaCl$, $CaCl_2 - NaCl$ И $MgCl_2 - CaCl_2$

КАМИЛ МАТИАШОВСКИЙ

Отдел неорганической химии Химического института Словацкой
Академии Наук в Братиславе

Выводы

Методами ТА, ДТА и фазовым анализом проверены диаграммы состояния двухкомпонентных систем $NaCl - MgCl_2$, $NaCl - CaCl_2$ и $CaCl_2 - MgCl_2$. Определены точно состав и температура характеристических точек этих систем.

Подтвердилось, что система $NaCl - CaCl_2$ является простой эвтектической системой. Подтвердилось, что в системе $CaCl_2 - MgCl_2$ возникают в области высоких концентраций $CaCl_2$ твердые растворы $MgCl_2$ в $CaCl_2$. Предел насыщения методами ТА и ДТА точно определить нельзя, т. к. имеется возможность ликвации.

Поступило в редакцию 1. 4. 1958 г.

PHASENDIAGRAMME EINIGER VOM GESICHTSPUNKT
DER ELEKTROLYTISCHEN HERSTELLUNG VON MAGNESIUM
WICHTIGER SYSTEME (I)
ZWEISTOFFSYSTEME $MgCl_2 - NaCl$, $CaCl_2 - NaCl$ und $MgCl_2 - CaCl_2$

KAMIL MATIAŠOVSKÝ

Abteilung für anorganische Chemie des Chemischen Instituts an der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften in Bratislava

Zusammenfassung

Mittels der Methode der ТА, ДТА und der Phasenanalyse wurden die Phasendiagramm der Zweistoffsysteme $NaCl - MgCl_2$, $NaCl - CaCl_2$ und $CaCl_2 - MgCl_2$ untersucht. Der Autor ermittelte die genaue Zusammensetzung und die Temperatur der charakteristischen Punkte dieser Systeme.

Es konnte bestätigt werden, dass das System $NaCl - CaCl_2$ ein einfaches eutektisches System ist. Weiter wurde bestätigt, dass im System $CaCl_2 - MgCl_2$ im Gebiet hoher $CaCl_2$ -Konzentrationen feste Lösungen von $MgCl_2$ in $CaCl_2$ entstehen. Die genaue Sättigungsgrenze liess sich durch die Methode der ТА und ДТА nicht feststellen, mit Rücksicht auf die Möglichkeit der Liquation.

In die Redaktion eingelangt den 1. 4. 1958

LITERATÚRA

1. Anosov V. J., Pogodin S. A., *Osnovnyje načala fiziko-chimičeskogo analiza*, Moskva-Leningrad 1947. — 2. Menge O., *Z. anorg. allgem. Chem.* 72, 162 (1911). — 3. Scholich K., *Neues Jahrb. Miner. Geol.* 43, 251 (1920). — 4. Abramov G. A., *Metallurg* 10, 6, 87 (1935). — 5. Klemm W., Weiss P., *Z. anorg. allgem. Chem.* 245, 3, 279 (1940). — 6. Bergman A. G., Pavlenko S. P., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 27, 9, 972 (1940). — 7. Ivanov A. I., *Dokl. Akad. nauk SSSR* 86, 3, 539 (1952). — 8.

Kurnakov N. S., Žemčužnyj S. F., Z. anorg. Chem. 52, 187 (1907). — 9. Jä-necke E., Z. physik. Chem. 80, 5 (1912). — 10. Klemm W Beyersdorfer K., Oryschkewitsch I., Z. anorg. Chem. 256, 25 (1948).

11. Ivanov A. I., Izv. sekt. fiz.-chim. analiza 23, 189 (1952). — 12. Ivanov A. I., Ž. prikl. chim. 26, 6, 619 (1953). — 13. Proks I., Chem. zvesti 10, 1, 78 (1956).

Došlo do redakcie 1. 4. 1958

Adresa autora:

Inž. Kamil Matiašovský, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón.