

- 1975р. Р.В. Чернов, О.П. Перепелиця, Ю.О. Ольховик.
Вивчення реакцій взаємодії оксиду алюмінію з кремнефторидами натрію і калію.
- 1975г. Р.В. Чернов, А.П. Перепелиця, Ю.А. Ольховик.
Изучение реакций взаимодействия оксида алюминия с кремнефторидами натрия и калия.
- 1975y. R. V. Chernov, A. P. Perepelytsya, Yu. A. Olhovich.
Studing of reaction entereaction aluminium oxide with silicafluorides of natrium and kalium.

Методами хімічного і рентгенофазного аналізів вивчена кінетика твердофазної взаємодії оксиду алюмінію з кремнефторидами натрію, калію і їх сумішами при 600, 700 і 800 °С і встановлений ступень взаємодії компонентів.

Методами химического и рентгеновского анализов изучена кинетика твердофазного взаимодействия оксида алюминия с кремнефторидами натрия, калия и их смесями при 600, 700 и 800 °С и установлена степень взаимодействия компонентов.

Kinetics of solid phase entereaction aluminium oxide with silicafluoride natrium and kalium and its mixes at 600, 700 and 800 °С are studied and degree of entereaction components is established.

Ключові слова: хімічний аналіз, рентгенофазовий аналіз, оксид алюмінію, кремнефториди, натрій, калій, кінетика взаємодії.

Ключевые слова: химический анализ, рентгенофазовый анализ, оксид алюминия, кремнефториды, натрий, калий, кинетика, взаимодействия.

Key words: chemical analyses, X-ray analysis, aluminium oxide, silicafluorides, natrium, kalium, kinetics of entereaction.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С КРЕМНЕФТОРИДОМ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Р.В. Чернов, А. П. Перепелица, Ю. А. Ольхович

Институт общей и неорганической химии АН УССР

Изучение процессов спекания окиси алюминия с фторосиликатами щелочных металлов представляет интерес для получения фтористых соединений алюминия [1, 2].

Целью настоящей работы было дальнейшее изучение реакции фторирования окиси алюминия кремнефторидами натрия, калия или их смесью с целью установления кинетики процесса, состава образующихся фаз и выхода реакции.

Подготовка и проведение эксперимента сводилось к следующему: смесь Al_2O_3 и M_2SiF_6 при выбранном мольном соотношении тщательно растирали, помещали в кварцевые пробирки и спекали в печи при разных температурах и времени выдержки. После охлаждения смеси продукты реакции подвергались рентгенофазовому анализу (установка ДРОН-1 с $\text{FeK}\alpha$ - излучением) и аналитическим определениям, на основании которых устанавливали степень протекания реакции.

Были изучены следующие составы (мол.): $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ (I), $\text{Na}_2\text{SiF}_6 : \text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2.25 : 0.75 : 1$ (II), $1.5 : 1.5 : 1$ (III), $0.75 : 2.25 : 1$ (IV) и $\text{K}_2\text{SiF}_6 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ (V).

На основании результатов химического анализа, проведенного по методике, описанной ранее [3], была рассчитана степень фторирования (α) для разных температур составов I-V. Полученные данные приведены в таблице, из которой видно, что фторирование окиси алюминия кремнефторидом натрия (состав I) практически полностью протекает при температуре 600° и выше. С повышением температуры скорость реакции значительно возрастает, что находится в хорошем согласовании с общим положением по кинетике аналогичных процессов.

Реакция Al_2O_3 с K_2SiF_6 (состав V) протекает менее полно и достигает практически во всех случаях примерно 83 %. Снижение степени фторирования Al_2O_3 с K_2SiF_6 объясняется увеличением термической прочности K_2SiF_6 в сравнении с Na_2SiF_6 . Рентгенографический анализ остывших составов I и V подтвердили образование соответствующих криолитов натрия или калия. Установить рентгенографически образование SiO_2 , которая должна образовываться в соответствии с реакцией



нам не удалось. Это обусловлено, вероятно, либо образованием мелкодисперсной фазы вещества, не дающего дифракционных линий в спектре, либо образованием твердых растворов на основе криолитов и двуокиси кремния.

Следует отметить некоторые особенности процесса фторирования окиси алюминия кремнефторидами натрия или калия. Так, при 600° степень фторирования солью

**Степень взаимодействия (α) окиси алюминия
с кремнефторидами, натрия, калия и их смеси**

Температура ($^\circ\text{C}$)	Время (мин.)	Значение α для состава				
		I	II	III	IV	V
800	5	38.0	52.0	83.3	-	54.0
	8	55.0	80.0	84.3	84.0	65.0
	11	81.0	95.4	82.7	99.2	83.0
	14	95.5	95.3	83.8	99.1	82.0
	17	95.5	95.1			
700	10	51.0	60.0	56.0	60.0	49.5
	20	64.0	76.0	71.0	81.0	65.0

600	30	71.0	81.0	81.0	92.0	74.0
	45	82.0	85.5	88.0	93.3	73.1
	60	90.7	86.0	88.0	93.4	81.0
	75	93.0	86.1	92.6	93.4	79.0
	15	-	31.0	39.0	45.0	20.0
	30	43.5	43.0	53.0	58.0	29.0
	45	48.0	56.0	56.0	63.0	39.0
	60	70.7	58.8	62.6	66.8	45.0
	80	77.6	58.8	61.4	65.7	83.4
	100	89.4	58.8	62.3	66.0	81.2

K_2SiF_6 при всех промежутках времени ниже в сравнении с кремнефторидом натрия (составы I и V). При температурах 700 и 800° отмечено, что в начальный период реакция K_2SiF_6 протекает более активно, хотя в конечном итоге во всех случаях степень фторирования с Na_2SiF_6 протекает с большим выходом. Изменение скорости реакции в начальный период в сторону ее повышения для соли K_2SiF_6 мы склонны относить за счет разницы в термической стойкости солей Na_2SiF_6 и K_2SiF_6 . Более активное разложение при этих температурах Na_2SiF_6 способствует большому выделению SiF_4 , которое уменьшает поверхность контакта зерен между собой, что приводит к снижению степени фторирования. Однако через 15 (800°) или 30 минут (700°) выделение SiF_4 уменьшается, смесь обогащается NaF, скорость фторирования увеличивается по сравнению с K_2SiF_6 .

Применение смеси кремнефторидов (смеси II-IV) во всех случаях дает более высокую степень фторирования Al_2O_3 по сравнению с индивидуальными солями. Это было отмечено также и для окислов титана и циркония [2]. Повышение скорости и степени фторирования обусловлено, по нашему мнению, исключительно изменением фазового состава смеси в процессе нагрева. Появление жидких эвтектических фаз в смеси способствует повышению скорости процесса и увеличению выхода конечного продукта. Этот факт был отмечен нами ранее при спекании концентрата, содержащего TiO_2 , с кремнефторидом натрия и добавками хлоридов щелочных металлов [4].

Отличительная особенность фторирования смесью кремнефторидов окиси алюминия заключается также и в том, что наряду с образованием солей M_3AlF_6 смеси содержат значительные количества смешанных по щелочному металлу фаз – K_2NaAlF_6 и Na_3AlF_6 (состав II) протекает в равной степени. Для составов III и IV образование K_2NaAlF_6 является преимущественным направлением процесса. Линии соединения K_3AlF_6 преимущественно отмечены в спеках IV и V при 700° и 800°.

Выводы

1. Методами химического и рентгенофазового анализа изучена кинетика твердофазного взаимодействия при 600, 700, 800° и установлена степень взаимодействия компонентов.
2. Установлено, что при взаимодействии смеси кремнефторидов с окисью алюминия образуется соль K_2NaAlF_6 .
3. Показано, что степень и скорость фторирования окиси алюминия возрастает при применении смеси кремнефторидов натрия и калия.

Литература

- [1] Р. В. Чернов, Ю. К. Делимарский, П. В. Нога, Укр. хим. ж., 37, 515 (1971). – [2] Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов, И. Г. Ковзун. Авт. свид. № 289973, 19 V 1969. – [3] Л. И. Никандрова и др. Анализ электролитов и растворов. Госхимиздат, Л., 167 (1963). – [4] Ю. К. Делимарский, Р. В. Чернов и И. Г. Ковзун, ЖПХ, XLIII, 1008 (1970).

Поступило в Редакцию
23 ноября 1973 г.

Надійшла _____ 2013р. Р.В. Чернов, А.П. Перепелиця, Ю.А. Ольховик.
Журнал прикладной химии. 1975. Т. 48. № 3. с. 640-641.

Р.В. Чернов, А.П. Перепелиця, Ю.А. Ольховик.