

A KRYOLITH-KÁLIUMKRYOLITH-RENDSZER OLVADÁSI GÖRBÉJE.

NÁRAY-SZABÓ ISTVÁN- és SIGMOND GYÖRGY-től.

Minthogy az aluminium előállításánál a kryolith-olvadékok használatosak — néha nem is tisztán, hanem NaF fölöslegével — ezek az olvadékok nagy műszaki jelentőséggel bírnak. Bizonyos sajátságaik megjavításának céljából érdekesnek látszott az összetett alkáli-aluminium-fluorid-olvadékok termikus tanulmányozása. Ebből a célból először a kryolith-káliumkryolith-rendszer olvadási görbéjét tettük vizsgálat tárgyává.

A kryolith képlete Na_3AlF_6 és a káliumkryolithé K_3AlF_6 . Az elsőből a Magyar Általános Kőszénbánya R. T. volt szíves igazgatója, dr. Makray Imre úr révén megfelelő mennyiséget rendelkezésünkre bocsátani, amiért e helyen is hálás köszönetet mondunk. Ez a készítmény nagyon tiszta volt, mert csak néhány század % Si és Fe szennyezést tartalmazott. A káliumkryolith Schuchardt-féle «purissimum»-gyártmány alakjában állt rendelkezésre. A két vegyületből pontosan lemértük a különböző összetételeknek megfelelő mennyiséget és ezeket platinatégelyben gondosan összekeverve, elektromos kemencében megolvasztottuk. A hőfok mérésére a Physikalisch-technische Reichsanstalt által hitelesített $Pt-PtRh$ termoelem szolgált, amelyet védőcső nélkül alkalmaztunk,¹ úgy, hogy néhány mm-re az olvadékba merült. A megolvadás után félbeszakítva a hevítést, felvettük az olvadékok lehűlési görbéjét, 15 másodpercenként végezve a leolvasást (az időt metronom jelezte). A lehűlési görbék rendszerint némi túl-

¹ A kryolith olvadéka megtámadja a kvare védőcsövet.

hűlést mutattak, majd ismét az olvadásponttra emelkedtek és meg is maradtak ott bizonyos ideig. Törést a lehűlési görbékben sohasem észleltünk. A leolvasásokat addig folytattuk, amíg a hőfok kb. 900° -ra süllyedt.

Az így kapott olvadáspontokat az 1. táblázat mutatja, az olvadási görbe a táblázat adatai alapján az 1. rajzon látható. Ezen a görbén számos maximum lép fel, amelyek közt éles minimumok találhatók.

1. Táblázat.

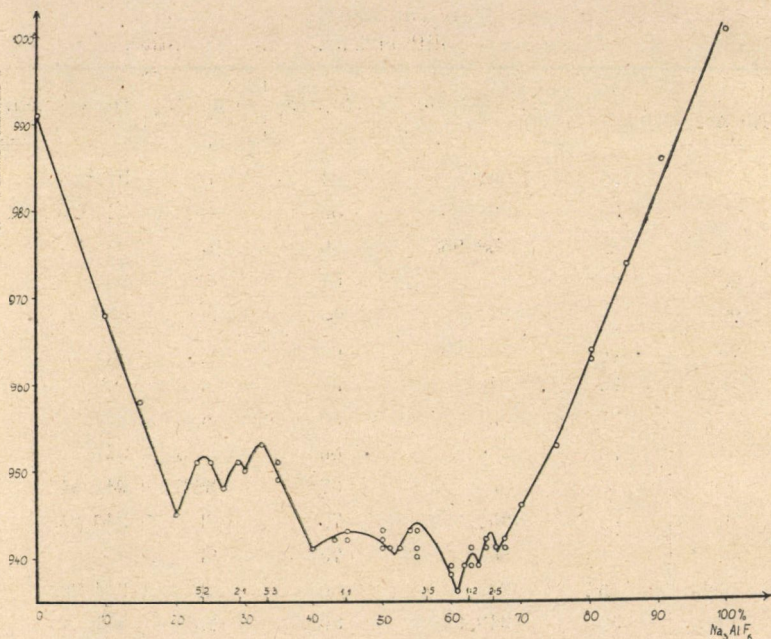
Kryolith-káliumkryolith-olvadékok olvadáspontjai.

Súly-% Na_3AlF_6	% K_3AlF_6	Olvadáspont	% Na_3AlF_6	% K_3AlF_6	Olvadáspont
0	100	991°	54	46	943°
10	90	968	55	45	943, 940, 941
15	85	958, 958	60	40	938, 939
20	80	945	61	39	936
23	77	951	62	38	939
25	75	951, 951	63	37	941, 939, 941
27	73	948	64	36	939
29	71	951	65	35	942, 941
30	70	950	66·5	33·5	941
32·5	67·5	953	67·5	32·5	941, 942
35	65	951, 949	70	30	946, 949
40	60	941	75	25	953
43·26	56·74	942	80	20	964, 963
45	55	943, 942	85	15	974
50	50	941, 941,	90	10	986, 985
		943	100	0	1001
51	49	941			
52·5	47·5	941			

Táblázatunk is mutatja, hogy a felhasznált kryolith teljesen tisztának volt mondható, mert olvadáspontja a legmegbízhatóbb adatok szerint 1000° , (1) mi pedig 1001° -ot találtunk.

Az olvadási görbe tanulmányozása a következőket mutatja: Jobboldalon tiszta káliumkryolith olvadáspontja 991° , irodalmi

adatok szerint 1025° (2). Kryolith hozzáadására az elegy olvadáspontja csökken mindaddig, amíg a hozzáadott kryolith 20%-ot tesz ki; itt van az első eutektikus pont (945°). Innen kezdve további kryolith hozzáadására ismét emelkedik az olvadáspont, míg 952° -nál maximumot ér el; ez 5:2 molekulaarányának felel meg: $5K_3AlF_6 \cdot 2Na_3AlF_6$, tehát mint vegyület lép fel magasabb hőfokon. Ezután ismét csökken az olvadáspont, 948° -nál eutektikus pontot



1. rajz.

találunk és kevés kryolith hozzáadására maximumot kapunk (952°) a 2:1 összetételnek megfelelően. Az így előállított vegyület a természetben is megtalálható az elpasolit nevű ritka ásvány alakjában, melynek képlete K_2NaAlF_6 , azonkívül mesterségesen is előállították; szabályos rendszerben kristályosodik. A most következő eutektikus pont alig valamivel alacsonyabban, 950° -nál van és ezután a görbe ismét emelkedik, 952° -nál maximuma van, mely az 5:3 molekulaarányának felel meg: $5K_3AlF_6 \cdot 3Na_3AlF_6$. Innen

hosszabb darabon esés következik, 40% kryolith-tartalomnál van újabb eutektikus pont (941°). Ettől kezdve az emelkedés csekély, azonban kétségtelenül kimutatható és az 1:1 molekulaaránynál ($K_3AlF_6 \cdot Na_3AlF_6$) lép fel maximum (948°), majd eutektikum 52% kryolithtal (940°). A következő maximum 55% kryolith körül van, ez vagy a 2:3, vagy a 3:5 molekulaarányak felel meg, amelyek között nehéz a kísérleti adatok alapján különbséget tenni, de analógia révén az 5:3 vegyület fellépéséből következtetve a 3:5 molekulaarányt tartjuk valószínűbbnek. A most következő meredekebb esés a diagramm legmélyebb pontjához vezet (936°), mely a 61% kryolithtartalomnak megfelelő eutektikum. Majd gyors emelkedéssel 1:2 molekulaarányánál kapunk maximumot (941°). Ezután csekély esés következik 939°-ig, ahol eutektikum van 64% kryolithtal. A most következő vegyületnek megfelelő maximum ismét nem nagyon könnyen állapítható meg, mert a görbe itt lapos. Itt sok kísérletet végeztünk és a másik oldal analógiája folytán 2:5 molekulaarányánál találunk maximumot, utána eutektikumot 67.5% kryolithnál (941°), amely után már meredeken emelkedik az olvadáspont egészen a tiszta kryolith olvadáspontjáig (1001°).

Látjuk tehát, hogy a két eredeti vegyület összesen hét különböző kettős vegyületet alkot magasabb hőfokon. Hogy közönséges hőfokon mi a helyzet, annak eldöntésére mikroszkópos és röntgenvizsgálatokat végeztünk. Mikroszkópos vizsgálat céljára vékony csiszolatokat készítettünk egy-két olvadékból; ezek polarizációs mikroszkóppal keresztezett nikolok közt igen kevésbé határozott képet mutattak. Az alapvegyületek monoklin szimmetriájúak, de kettős törésük nagyon csekély, amint azt a kryolithról már KRENNER JÓZSEF megállapította. (3) Ezért kevésbé világos képet kapunk, amelyben az egyes alkotórészeket nem lehet biztosan megkülönböztetni.

Készítettünk a megszilárdult olvadékokról porfelvételeket is $CuK\alpha$ -sugárzással. A diagrammokon számos vonal lépett fel. A 2. táblázatban közöljük a kryolith, (4) káliumkryolith olvadékainak általunk talált vonalait, az elsőnek kristályszerkezetét együnk SASVÁRI KÁLMÁNNAL már régebben meghatározta, így tehát a reflexiók indexeit ismerjük. Az elpasolit elemi teste és tércsoportja

2. Táblázat.

Na_3AlF_6			K_3AlF_6		K_2NaAlF_6	
$\sin^2\theta$	hkl	Int.	$\sin^2\theta$	Int.	$\sin^2\theta$	hkl
.0250	011	2	.0250	2	—	—
.0296	101	5	—	—	.0274	111
—	—	—	.0331	1	—	—
.0400	002	5	—	—	.0366	200
.0497	111	3	—	—	—	—
—	—	—	.0525	5	—	—
—	—	—	—	—	.0591	220
.0645	—	4	.0635	0.5	—	—
—	—	—	.0676	10	—	—
—	—	—	—	—	.0731	220
.0795	—	8	—	—	—	—
—	—	—	.0824	1	—	—
.0900	—	3	.0882	0.5	.0887	222
—	—	—	.0942	1	—	—
.1011	210	3	.1011	5	—	—
—	—	—	.1076	1	—	—
.1109	103	7	.1109	1	.1109	222
.1170	022	2	.1149	1	—	—
—	—	—	.1204	1	.1204	400
.1225	202	2	.1232	1	—	—
.1296	113	5	—	—	—	—
.1369	122	4	.1354	8	—	—
—	—	—	—	—	.1475	400
—	220	—	.1505	1	—	—
.1592	004	10	.1608	1	—	—
.1673	014 221	2	.1648	1	—	—
—	—	—	—	—	.1747	331
—	—	—	.1866	1	—	—
.1918	—	1	—	—	.1918	421
.1989	310 131	4	.2016	5	.2016	332
.2043	—	4	—	—	—	—
—	—	—	.2116	0.5	—	—
.2190	—	2	.2200	0.5	.2200	422
—	—	—	.2294	1	—	—
.2343	024	4	—	—	—	—
.2430	204	8	—	—	.2381	510
—	—	—	—	—	.2460	511
.2601	320 105	1	—	—	—	—
.2694	303	1	.2694	5	—	—
.2830	—	2	—	—	—	—
.2959	—	2	.2948	0.5	.2927	440
.3069	040	2	.3047	0.5	—	—
.3181	—	5	—	—	—	—
.3283	400 140	2	—	—	.3283	600
—	—	—	.3341	1	—	—

2. Táblázat. (Folytatás.)

Na_3AlF_6			K_3AlF_6		K_2NaAlF_6	
sin ² θ	hkl	Int.	sin ² θ	Int.	sin ² θ	hkl
—	—	—	.3376	1	—	—
.3446	006 410	2	—	—	—	—
.3505	—	0.5	—	—	—	—
.3660	016	1	—	—	.3648	620
.3881	240	1	—	—	—	—
.3969	—	5	—	—	—	—
—	—	—	—	—	.4007	622
.4083	—	0.5	.4032	0.5	—	—
.4173	—	0.5	—	—	.4173	631
.4303	—	n. gy.	.4277	n. gy.	—	—
.4409	—	1	—	—	.4382	444
.4462	—	1	—	—	—	—
.4665	—	1	—	—	.4638	711, 551
—	—	—	.4706	0.5	—	—
.4775	—	1	—	—	—	—
.4872	—	1	—	—	—	—
.5084	—	3	—	—	—	—
.5141	—	n. gy.	—	—	.5098	642
.5285	—	0.5	—	—	—	—
.5402	—	n. gy.	—	—	.5373	731, 553
.5476	—	2	—	—	—	—
.5580	—	2	—	—	—	—
.5715	—	2	—	—	—	—
.5868	—	1	—	—	.5822	800
—	—	—	—	—	.5944	652
—	—	—	.6115	n. gy.	—	—
.6432	—	1	—	—	—	—
.6577	—	0.5	—	—	.6545	822, 660
—	—	—	—	—	.6906	662
.7090	—	2	—	—	.7106	752
.7225	—	2	—	—	.7276	840
.7430	—	1	—	—	—	—
—	—	—	—	—	.7534	753
—	—	—	—	—	.7709	842?
.7885	—	1	—	—	—	—
.8046	—	n. gy.	—	—	.7992	664
.8208	—	n. gy.	—	—	—	—
.8317	—	n. gy.	—	—	—	—
.8501	—	n. gy.	—	—	—	—
.8686	—	n. gy.	—	—	.8686	?
.8836	—	n. gy.	—	—	—	—
.9487	—	n. gy.	—	—	.9390	10, 1, 1?
—	—	—	—	—	.9448	10, 2, 0
—	—	—	—	—	.9663	943

szintén ismeretes MENZER (5) vizsgálatából, így tehát az indexeket erre is meg tudjuk adni. A káliumkryolithról saját felvételünket közöljük, az elemi testet biztosan még nem tudtuk meghatározni, a vonalak identifikálására azonban a diagramm teljesen alkalmas. Érdekes, hogy több vonal egészen összeesik a három különböző kristálynál, ill. amnyira közel állanak egymáshoz, hogy nem lehet őket megkülönböztetni; ilyen pl. az elpasolit egyik legerősebb vonala $(222) \sin^2\theta = 0.1098$, a kryolithnál $(103) \sin^2\theta = 0.1109$, $\text{int.} = 7$ és a káliumkryolithnál $\sin^2\theta = 0.1109$, $\text{int.} = 1$.

Ha ezekkel az ismert vonalakkal összehasonlítjuk különböző megszilárdult kryolith-káliumkryolith-olvadékok porfelvételeit (3. táblázat), akkor azt látjuk, hogy majdnem az összes vonalak megtalálhatók az előző 2. táblázatban, tehát a három ismert vegyület vonalaival azonosak. Így kimondhatjuk, hogy a szilárd fázisban közönséges hőfokon csak kryolith, káliumkryolith és elpasolit vannak jelen nagy mennyiségben; ezek között is túlnyomó az elpasolit, amint azt várhatjuk is. Azon vonalak közt, melyeket nem sikerült eddig identifikálnunk (mindössze 6, többnyire gyenge vonal), lehetnek még a káliumkryolith gyengébb vonalai is, amelyek a porfelvételen nem jöttek ki, mert nem volt eléggé megvilágítva.

Tekintettel arra, hogy az olvadási diagrammban talált számos molekula-vegyület közül csak az elpasolit jelentkezett, megállapíthatjuk, hogy a többi molekulavegyület lehűtésnél szétesik. Maga a kryolith is dimorf, mert 575° fölött köbös, ez alatt pedig monoklin-rendszerben kristályosodik. A molekulavegyületek szétesését, ill. esetleges polimorfizmusukat stb, sajnos, nem tudtuk közelebbről tanulmányozni, mert ehhez fűthető röntgenkamra és polarizációs mikroszkóp nem állt rendelkezésünkre.

Összefoglalás.

Kryolith-káliumkryolith-olvadékok termikus analízisével megállapítottuk, hogy az olvadási görbén maximumok jelentkeznek a következő molekulavegyületeknél: $5K_3AlF_6 \cdot 2Na_3AlF_6$, K_2NaAlF_6 (elpasolit), $5K_3AlF_6 \cdot 3NaAlF_6$, $K_3AlF_6 \cdot Na_3AlF_6$, $3K_3AlF_6 \cdot 5Na_3AlF_6$, KNa_2AlF_6 . Lehűtve ezek a vegyületek szét-

esnek és csak kryolith, káliumkryolith és elpasolit található a megszilárdult olvadékokban.

Budapest, M. kir. József Nádor Műegyetem kémiai-fizikai tanszéke.

Irodalom

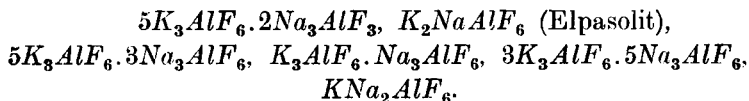
1. Gmelius Handb. d. Anorg. Chemie (8. Aufl., 1934) Syst. Nr. 35: Aluminium B, 374.
2. U. o. Aluminium B, 450.
3. Math. naturw. Ber. Ungarn, 1 (1883), Z. f. Krystallogr. 53 (1914) 66.
4. Z. f. Krystallogr. A 99 (1938) 27; Math. Természett. Ért. 57 (1938) 664.
5. Fortschr. Min. 17 (1932) 61.

(A M. T. Akadémia III. osztályának 1941. márc. 17-én tartott üléséből.)

DIE SCHMELZPUNKTKURVE DES SYSTEMS KRYOLITH-KALIUMKRYOLITH.

Von ST. v. NÁRAY-SZABÓ und G. v. 'SIGMOND.

Aus der Schmelzpunktkurve geht hervor, dass die folgenden Molekülverbindungen bei höherer Temperatur existieren:



Bei der Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur zerfallen die meisten dieser Verbindungen und mit Pulveraufnahmen (*CuK*-Strahlung) wurde bewiesen, dass nur Kryolith, Kaliumkryolith und Elpasolit übrig bleiben.

(Aus der Sitzung der III. Klasse der Ungarischen Akademie der Wissenschaften vom 17. März 1941.)

Náray-Szabó : A kryolith-káliumkryolith-rendszer olvadási görbéje.

3. táblázat. Megszilárdult Kryolit-Káliumkryolit oldalékok porfelvételei. $CuK\alpha$

[illegible]