

Відхилення складає: $\Delta = 0,05 - 0,049 = 0,001$.

Відносна похибка визначення дорівнює:

$\delta = (0,05 - 0,049 / 0,05) \cdot 100\% = 2 \%$.

Висновки. Результати потенціометричного титрування розчинів солей Феруму (II) і Мангану (II) доводять можливість визначення вмісту катіонів металів у водних розчинах з використанням індикаторного скляного електроду, ґрунтуючись на реакціях йонного обміну. Для формування методик аналізу необхідно вивчити вплив фізико-хімічних факторів на повноту перебігу реакцій йонного обміну, чутливість методу та межі визначення йонів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Агасян П.К. Основы электрохимических методов анализа: Потенциометрический метод: Учеб. пособие для вузов / П.К. Агасян, Е.Р. Николаева. – М.: Знание, 1996. – 186 с.
2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. В 2 – х кн. / Ю.А. Золотов – М.: Высшая школа, 1999. – Кн. 2. – 494 с. 3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 6 – е изд., перераб. и доп. / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

РЕЗЮМЕ

М. Н. Бильченко, Т. П. Кучкова. Определение содержания катионов металлов методом потенциометрического титрования.

В статье рассматриваются результаты исследования возможности применения метода потенциометрического титрования для определения содержания катионов металлов у водных растворах с использованием реакций ионного обмена.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, реакции ионного обмена, катионы металлов.

SUMMARY

M. M. Bilchenko, T. P. Kuchkova. Determination of content of metal cations by the method of potentiometric titration.

The article considers the results of the research of the application the method of potentiometric titration to determine the content of metal cations from water solutions with the use of ionic exchange reactions.

Key words: potentiometric titration, ion exchange reactions, metal cations.

УДК 541.1

В. В. Бугаєнко, М. В. Бірюкова

ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ У ПОТРІЙНІЙ ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С. Макаренка

Методами термічного фазового та рентгенофазового аналізу досліджена взаємодія розплавлених солей у трьохкомпонентній системі $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$. Побудована діаграма плавкості потрійної взаємної системи. Визначено склад низькоплавких (до 550⁰С) сольових сумішей.

Ключові слова: діаграма плавкості, фазовий аналіз, йонний обмін, комплексні флуориди алюмінію.

Вступ. Системи за участю флуоридів алюмінію постійно викликають увагу дослідників і технологів у зв'язку з їх широким практичним використанням у кольоровій металургії, металообробці, виробництві алюмінію та інших областях. Незважаючи на тривалий період (з 1890 року Ч. Холл, П. Еру) використання кріоліт – глиноземних розплавів у виробництві алюмінію і його сплавів, пошук зменшення температури процесу і енерговитрат триває і в наш час.

В останні роки з'явилися роботи [1-3, 5-6] присвячені дослідженню стійкості і структури тетрафлуоралюмінатів калію і натрію. Слід відмітити, що сольові суміші за участю KAlF_4 і NaAlF_4 можуть мати порівняно низькі температури плавлення, що представляє практичний інтерес.

Публікації про взаємодію солей у системі KAlF_4 - NaAlF_4 - KCl - NaCl в науковій літературі відсутні.

Метою даної роботи є дослідження плавкості та хімічної взаємодії у цій потрійній взаємній сольовій системі.

Виклад основного матеріалу. Формально систему $\text{K}^+, \text{Na}^+ || \text{AlF}_4^-, \text{Cl}^-$ можна вважати потрійною взаємною системою. Але калій і натрій тетрафлуоралюмінати утворюються як комплексні сполуки у бінарних системах $\text{KF} - \text{AlF}_3$ і $\text{NaF} - \text{AlF}_3$. Введення хлорид-йонів ще більше розширює можливості хімічної взаємодії та ускладнює фізико-хімічну характеристику цієї системи.

Фактично система $\text{K}^+, \text{Na}^+ || \text{AlF}_4^-, \text{Cl}^-$ є внутрішнім перетином четвертої взаємної системи $\text{Al}^{3+}, \text{K}^+, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{F}^-$ (рис.1).

Діаграма плавкості системи $\text{K}^+, \text{Na}^+ || \text{AlF}_4^-, \text{Cl}^-$ раніше не була досліджена. Але в літературі описані відомості про окремі бінарні підсистеми. Аналіз взаємодії компонентів у бінарних підсистемах є необхідним для розуміння процесів у багатокомпонентній системі. До складу потрійної системи входять чотири подвійні підсистеми: $\text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NaCl} - \text{NaAlF}_4$, $\text{NaAlF}_4 - \text{KAlF}_4$, $\text{KAlF}_4 - \text{KCl}$

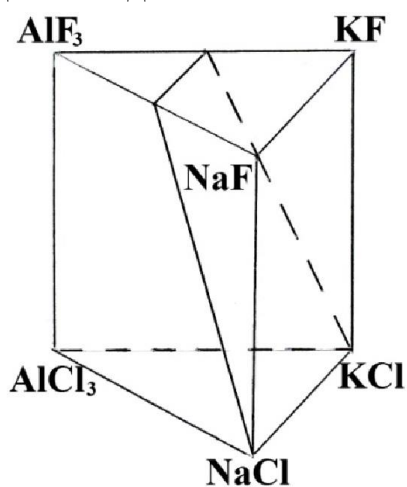


Рис. 1. Призма складу четвертої взаємної системи $\text{Al}^{3+}, \text{K}^+, \text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{F}^-$

та два діагональних розрізи потрійної системи: $\text{NaAlF}_4 - \text{KCl}$, $\text{KAlF}_4 - \text{NaCl}$.

Хлориди калію і натрію у подвійній системі $\text{NaCl} - \text{KCl}$ утворюють неперервний ряд твердих розчинів з мінімумом при 668°C і 50 мол.% KCl . Зі зниженням температури нижче 500°C тверді розчини розпадаються [4].

Система $\text{KAlF}_4 - \text{KCl}$ досліджена на кафедрі хімії СумДПУ ім. А.С.Макаренка [6]. Ця система евтектичного типу, з температурою плавлення евтектики 543°C (15,5 мол.% KCl).

Система $\text{KAlF}_4 - \text{NaCl}$ була досліджена у роботі [5]. Діаграма плавкості системи не є

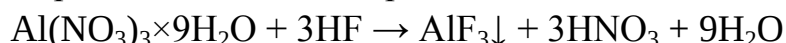
простою евтектичною, а має три гілки лінії ліквідус (початку кристалізації фаз). У розплаві відбувається наступна реакція:



Експериментальне дослідження взаємодії солей у потрійній взаємній системі здійснювали методами термічного фазового аналізу і рентгенофазового аналізу за відомими методиками [8, 9]. За допомогою візуально-політермічного методу будували криві ліквідус. Лінію солідус – за допомогою методу запису кривих охолодження.

Ідентифікацію сполук здійснювали за допомогою рентгенівського порошкового методу. Цей метод в даний час найбільш застосовуваний в порівнянні з іншими рентгенівськими методами. Дослідження здійснювалося на установці ДРОН-2, на мідному випромінюванні.

Під час роботи з розплавленими сольовими сумішами важливо мати безводні речовини, тому вихідні речовини (марки «чда») попередньо просушували. Також для проведення експерименту нами були синтезовані солі: NaAlF_4 , KAlF_4 . Синтез проводили відповідно до фазових діаграми бінарних систем $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, $\text{AlF}_3 - \text{KF}$ з мольним співвідношенням речовин 1:1. Для даних синтезів AlF_3 ми одержали відповідно до рівняння:



Діаграма плавкості бінарної системи $\text{KAlF}_4 - \text{NaAlF}_4$ досліджена нами вперше візуально-політермічним та методом запису кривих охолодження (табл. 1). Лінія ліквідус не має мінімуму, що характерно для систем з утворенням неперервних рядів твердих розчинів (рис. 2 а). Цей висновок не суперечить теоретичним уявленням про утворення твердих розчинів у сольових системах. Лінія солідус має ускладнену форму у зв'язку з утворенням у твердій фазі хімічної сполуки $\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$.

З метою підтвердження фазового складу затверділих сольових сплавів та утворення нових сполук, нами було проведено рентгенофазовий аналіз 9 зразків. Дві рентгенограми наведені на рис. 3.

За даними рентгенофазового аналізу в твердому стані утворюється сполука $\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ (рис. 3 а), яка ідентифікована за базою даних PDF–2. Зразки узяті у полі новоутвореної сполуки на діагоналі діаграми плавкості потрійної системи за даними рентгенофазового аналізу свідчать про утворення $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хіоліту) (рис. 3 б).

Таблиця 1

Експериментальні дані системи $\text{KAlF}_4 - \text{NaAlF}_4$

Вміст NaAlF_4 мол, %	10	20	30	40	50	60	70	80
$T_{\text{початку.кр.}}^{\circ\text{C}}$	574	575	586	590	597	622	639	653
$T_{\text{кінця.кр.}}^{\circ\text{C}}$	517	530	540	563	583	580	584	579

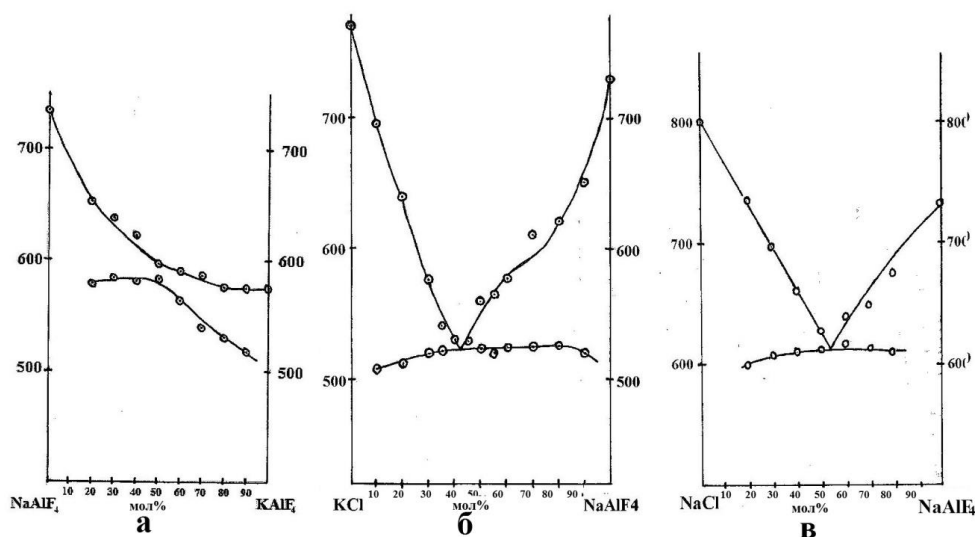


Рис. 2. Діаграми плавкості систем: **а** – NaAlF_4 – KAlF_4 ; **б** – KCl – NaAlF_4 ; **в** – NaCl – NaAlF_4 .

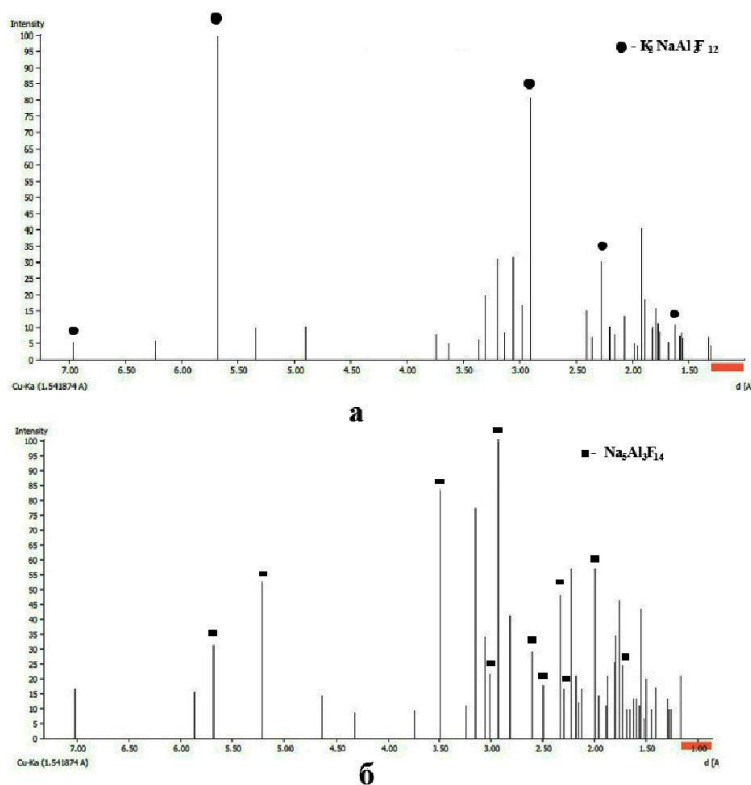


Рис. 3. Штрих-рентгенограми зразків: **а** – 70 мол.% KAlF_4 + 30 мол.% NaAlF_4 ; **б** – 50 мол.% KAlF_4 + 50 мол.% NaCl .

Бінарна система KCl – NaAlF_4 (табл. 2, рис. 2 б) є діагональним перетином квадрата складу потрійної взаємної системи. Лінія ліквідус має ускладнення, що ймовірно відповідає інконгруентним перетворенням натрій тетрафлуоралюмінату. Лінії ліквідус і солідус перетинаються при температурі 524°C та вмістові 42 мол.% NaAlF_4 . Чіткі зупинки на кривих охолодження, що відповідають тепловим ефектам кристалізації двох фаз, свідчать про евтектичний характер рівноваги.

Таблиця 2

Експериментальні дані системи KCl – NaAlF₄

Вміст KCl мол, %	10	20	30	40	45	50	55	60	65	70	80	90
T _{початку.кр.} °C	650	621	610	577	565	560	529	530	541	576	640	695
T _{кінця.кр.} °C	520	526	525	524	520	524	524	524	522	520	512	508

Таблиця 3

Експериментальні дані системи NaCl – NaAlF₄

Вміст NaCl мол, %	20	30	40	50	60	70	80
T _{початку.кр.} °C	675	650	640	628	660	698	735
T _{кінця.кр.} °C	608	613	616	610	609	606	600

Діаграма плавкості системи NaAlF₄–NaCl (табл. 3) досліджена нами вперше (рис.2 в). Морфологія діаграми, будова ліній ліквідус та солідус надає підстави вважати діаграму плавкості цієї бінарної системи евтектичного типу. Нестабільність сполуки NaAlF₄ відбивається на гілці лінії ліквідус з боку натрій тетрафлуоралюмінату.

Поверхня ліквідус потрійної взаємної системи K⁺,Na⁺||AlF₄⁻,Cl⁻ (рис. 4.) представлена широким полем (понад 50% площі діаграми) первинної кристалізації твердих розчинів KCl – NaCl, полем первинної кристалізації твердих розчинів KAlF₄ - NaAlF₄ і полем хіоліту (Na₅Al₃F₁₄). Слід відмітити, що сполука K₂NaAl₃F₁₂ утворюється у твердому стані за даними рентгенофазового аналізу, але на лінії ліквідус системи KAlF₄ - NaAlF₄ не проявляється. Діаграма плавкості цієї бінарної системи має будову типової системи з утворенням неперервних рядів твердих розчинів. На діаграмі потрійної системи присутні три потрійні точки (табл. 4), які утворюються при перетинанні ліній, що відповідають температурним мінімумам. Дві з них з температурою 528⁰C і 524⁰C мають евтектичний характер. Близькість температурних мінімумів на лініях ліквідус досліджених розрізів, до ліній солідус (температури кінця кристалізації) свідчать, що склад даної сольової суміші близький до евтектичного.

В евтектичній точці E₁ в рівновазі при евтектичній кристалізації знаходяться такі тверді фази: твердий розчин на основі KCl (NaCl), твердий розчин на основі KAlF₄ (NaAlF₄), хіоліт (Na₅Al₃F₁₄).

В евтектичній точці E₂ в рівновазі знаходяться такі тверді фази: твердий розчин на основі NaCl, твердий розчин на основі KCl і хіоліт. Тобто ця потрійна точка утворена в наслідок розкладання неперервного ряду твердих розчинів KCl – NaCl.

Найбільш низькоплавкі сольові суміші у даній системі розташовані повздовж лінії E₁E₂ і обмежені ізотермою 550⁰C.

Таблиця 4

**Характеристика потрійних точок на діаграмі плавкості
потрійної системи $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$.**

Позначення точки на рис.4	Характер потрійної точки	Температура, °C	Склад, мол%			
			KAlF ₄	NaAlF ₄	KCl	NaCl
E ₁	евтектика	528	72	0	24	1
E ₂	евтектика	524	41	0	16,5	42,5
P	перитектика	590	31	28	0	41

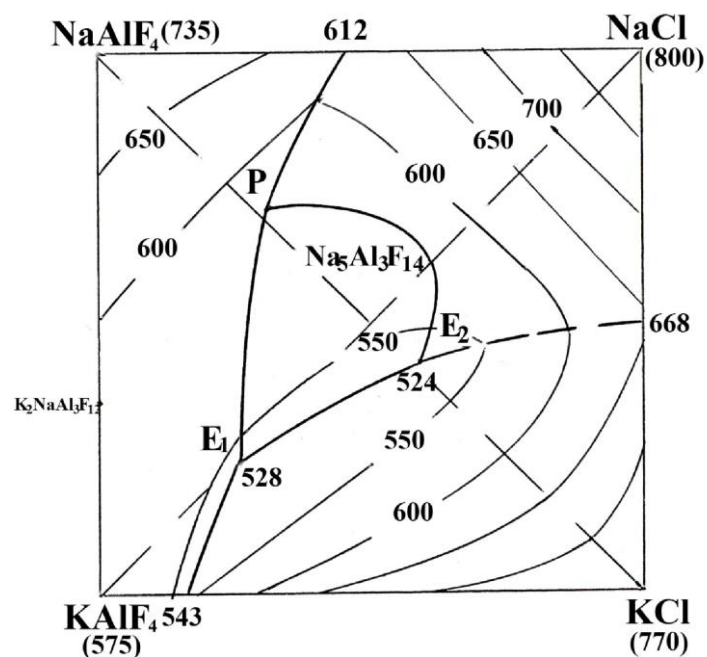
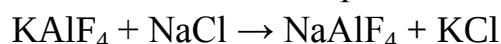
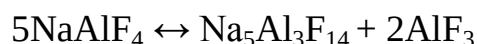


Рис. 4. Діаграма плавкості потрійної системи $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$.

Поле сполуки $Na_5Al_3F_{14}$ вносить ускладнення у розташування моноваріантних ліній та інших елементів на діаграмі плавкості, маскує напрям йонного обміну у потрійній взаємній системі за реакцією:



Одночасно з йонним обміном в розплаві відбувається реакція вгаслідок інконгруентного характеру сполуки $NaAlF_4$, яка частково розкладається за рівнянням реакції:



Обидві діагоналі квадрата складу потрійної системи перетинають поле $Na_5Al_3F_{14}$, а сполука $NaAlF_4$, яка утворюється внаслідок реакції йонного обміну не має лінії (поверхні) первинної кристалізації навіть на діаграмі $KAlF_4 - NaCl$.

Висновки. Характер взаємодії солей у системі $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$ визначається тим, що вона є окремим перетином багатокомпонентної сольової системи $Al^{3+}, K^+, Na^+ || Cl^-, F^-$ і залежить від процесів комплексоутворення

флуоридів алюмінію. Морфологія діаграми плавкості потрійної взаємної системи $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$ включає поля первинної кристалізації твердих розчинів, що утворюються в бінарних підсистемах, це тверді розчини $KCl - NaCl$ і $KAlF_4 - NaAlF_4$. Натрій тетрафлуоралюмінат, що утворюється за реакцією йонного обміну $KAlF_4 + NaCl \rightarrow NaAlF_4 + KCl$ зазнає подальшого перетворення з отриманням більш стійкої сполуки $Na_5Al_3F_{14}$ (хіоліту). На діаграмі плавкості існує область низькоплавких сумішей з температурою нижче $550^\circ C$, що представляють інтерес для кольорової металургії та металообробки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Bruno M. Stability and Structure of Sodium Tetrafluoroaluminate $NaAlF_4$ / M. Bruno, O. Herstad, Holm J. // Acta Chemica Scandinavica. – 1998. – 52. – P. 1399-1401.
2. Danielik V. Phase Diagram of the system $NaF - KF - AlF_3$ / V. Danielik, J. Gobcova // J. Thermal. Anal. Calorimetry. – 2004. – Vol. 72. – P. 763-773.
3. Jia Hu. Investigation of pseudo-ternary system $AlF_3 - KF - KCl$ / Jia Hu, Qiyun Zhang // Termochimica Acta. – 2003. – P. 3-7.
4. Бергман А. Г., Рублева В. В. // ЖОХ. – 1956. – Т. 26. – С. 561.
5. Бугаєнко В.В. Взаємодія солей у системі $NaCl - KAlF_4 - KBF_4$ / В.В. Бугаєнко, М.В. Бірюкова // Природничі науки: Збірник наукових праць / [за ред. А.П. Вакала]. – Суми: Вид-во СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2013. – С. 132-137.
6. Бугаєнко В.В. Низькоплавкі флуорвмісні розчинники оксиду алюмінію / В.В. Бугаєнко, О.О. Мартинюк // Природничі науки: Збірник наукових праць / [за ред. А.П. Вакала]. – Суми: Вид-во СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2013. – С. 138-143.
7. Кирик С.Д. Синтез и определение кристаллической структуры $NaAlF_4$ / С.Д. Кирик, Ю.Н. Зайцева // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. – 2009. – 2. – P. 186-192.
8. Кузнецова Г.А. Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания / Г.А. Кузнецова. – Иркутск, 2005. – 28 с.
9. Трунин А.С. Визуально-политермический метод / А.С. Трунин, Д.Г. Петрова. – Куйбышев: КАМ, 1977. – 90 с.

РЕЗЮМЕ

В. В. Бугаєнко, М. В. Бірюкова. Взаимодействие солей в тройной взаимной системе $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$.

Методами термического фазового и рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие солей в трёхкомпонентной системе $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$. Построена диаграмма плавкости тройной взаимной системы. Определен состав низкотемпературных (до $550^\circ C$) солевых смесей.

Ключевые слова: диаграмма плавкости, фазовый анализ, ионный обмен, комплексные фториды алюминия.

SUMMARY

V. V. Buhaenko, M. V. Biriukova. Interaction of salts in the triple reciprocal system $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$.

The interaction of melting salts of three component system $K^+, Na^+ || AlF_4^-, Cl^-$ is investigated by methods of thermal phase and x-ray analysis. The diagram of melt of triple reciprocal system is presented. The composition of low-melting salt mixtures (less than $550^\circ C$) is defined.

Key words: diagram of melt, phase analysis, ionic exchange, the complex aluminum fluoride.