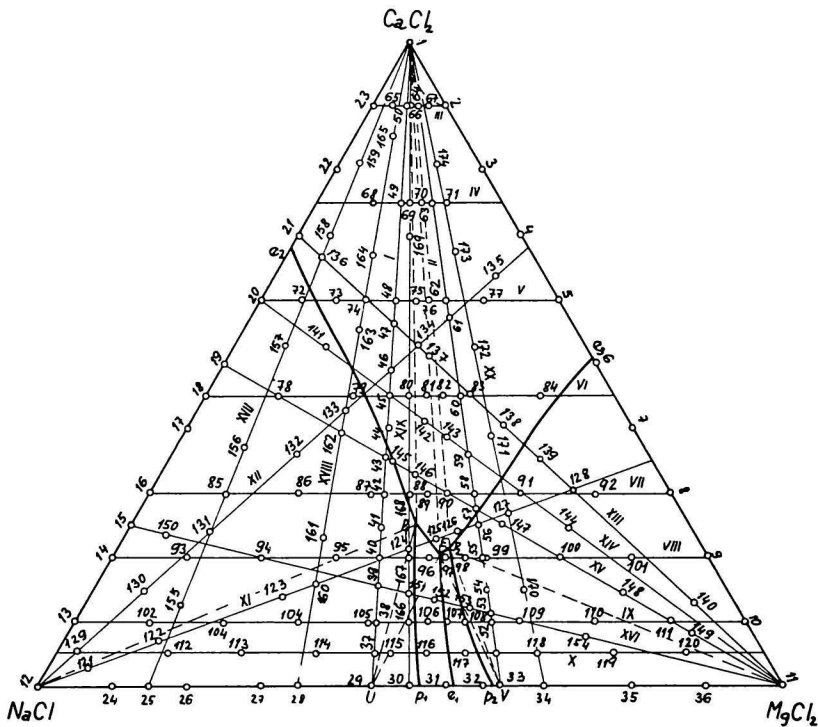


FÁZOVÉ DIAGRAMY NIEKTORÝCH SÚSTAV DÔLEŽITÝCH Z HľadISKA ELEKTROLYTICKEJ VÝROBY HORČÍKA (II) TROJZLOŽKOVÁ SÚSTAVA $MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl$

KAMIL MATIAŠOVSKÝ

Oddelenie anorganickej chémie Chemického ústavu Slovenskej akadémie vied
v Bratislave

Pri sledovaní tejto sústavy sa použila metóda TA, DTA a fázovej analýzy. Pracovný postup a použité zariadenie sme opísali v práci [1].

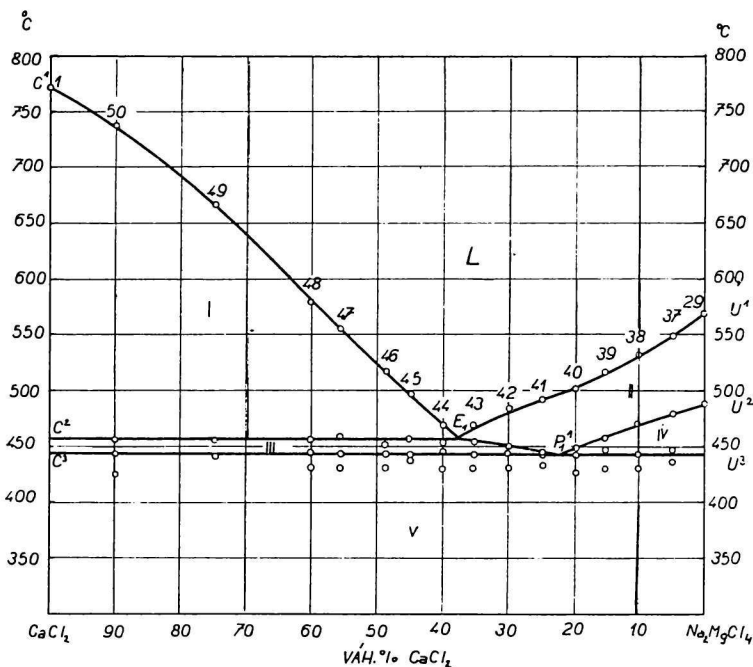


Obr. 1. Koncentračný trojuholník sústavy $MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl$ s vyznačením rezov a bodov.

Experimentálna časť

V koncentračnom trojuholníku sústavy $MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl$ sa sledovalo 20 polytermických rezov (obr. 1). Figuratívne body skúmaných zmesí sú na rezoch volené tak, aby hustota bodov bola najväčšia v oblasti, v ktorej sa predpokladá prítomnosť charakteristických čiar a bodov sústavy.

Rezy I a II spájajú vrchol C (CaCl_2) s bodmi U a V , odpovedajúcimi zlúčeninám Na_2MgCl_4 a NaMgCl_3 na strane $N-M$ ($\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$). Tieto rezy sú najdôležitejšie pre určenie typu skúmanej sústavy. Ďalšie rezy majú upresniť priebeh charakteristických čiar a izotermií. Rezy III—X sú vedené rovnobežne so stranou $N-M$ (izopréty). Rezy XI a XII vychádzajú z vrcholu N a pretínajú stranu $C-M$ pri koncentrácii 35 váh. % CaCl_2 (rez XI) a 68 váh. % CaCl_2 (rez XII). Rezy XIII—XVI vychádzajú z vrcholu M



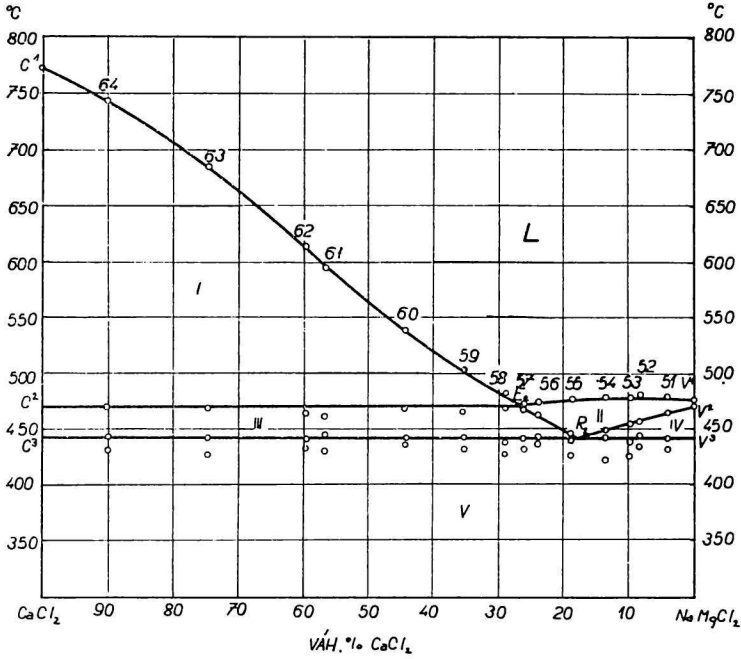
Obr. 2. Rez I.

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

a pretínajú stranu $N-C$ v bodoch s koncentráciou 30, 40, 50 a 75 váh. % NaCl . Rezy XVII—XX vychádzajú z vrcholu C . Stranu $N-M$ pretínajú v bodoch 15, 35, 50 a 68 váh. % MgCl_2 . Na obr. 2 až 9 sú niektoré dôležitejšie polytermické rezy sústavy.

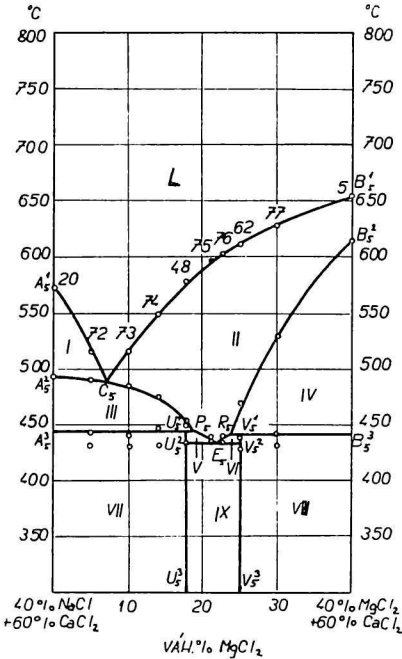
Rozsah tejto práce neumožňuje opis všetkých rezov, opíšeme preto len rez X (obr. 6).

Stopa rezu pretína na koncentračnom trojuholníku sústavy charakteristickú čiaru p_1P_1 v bode C_{10} , čiaru e_1E v bode E_{10} a čiaru p_2P_2 v bode D_{10} . V dôsledku toho sú na fázovom diagrame rezu štyri oblasti primárnej kryštalizácie: Na čiare $A_{10}C_{10}$ sa začína kryštalizácia NaCl . Na čiare $C_{10}E_{10}$ kryštaluje primárne Na_2MgCl_4 . Krivka $D_{10}E_{10}$ je krivkou primárnej kryštalizácie NaMgCl_3 a na krivke $B_{10}D_{10}$ kryštaluje primárne MgCl_2 . V bode F_{10} pretína stopa rezu charakteristickú čiaru NP_1 a v bode C_{10} čiaru MP_2 . Na



Obr. 3. Rez II.

I: $L + CaCl_2$, II: $L + MgCl_2$, III: $L + CaCl_2 + MgCl_2$, IV: $L + MgCl_2 + NaMgCl_3$, V: $CaCl_2 + NaMgCl_3$.



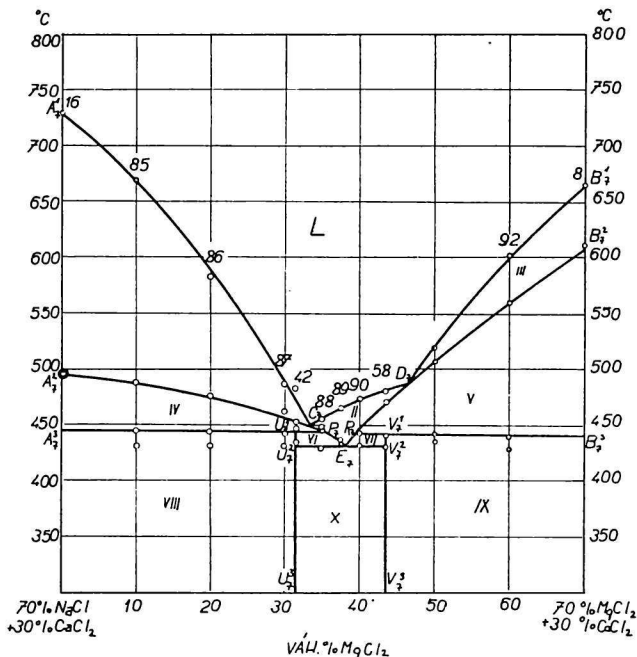
Obr. 4. Rez V.

I: $L + NaCl$, II: $L + CaCl_2$, III: $L + NaCl + CaCl_2$, IV: $L + CaCl_2 + MgCl_2$, V: $L + CaCl_2 + Na_2MgCl_4$, VI: $L + CaCl_2 + NaMgCl_3$, VII: $NaCl + CaCl_2 + Na_2MgCl_4$, VIII: $CaCl_2 + MgCl_2 + NaMgCl_3$, IX: $Na_2MgCl_4 + CaCl_2 + NaMgCl_3$.

krivke $A_{10}^3 F_{10}$ prebieha eutektická kryštalizácia $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2$. Krivka $B_{10}^2 G_{10}$ je krivkou eutektickej kryštalizácie $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$. Na čiare $F_{10} C_{10}$ prebieha monovariantný peritektický proces:



Tento proces sa končí na čiare $C_{10} P_{10}$ spotrebovaním kryštálov NaCl . Na krivke $D_{10} G_{10}$ prebieha monovariantný peritektický proces:

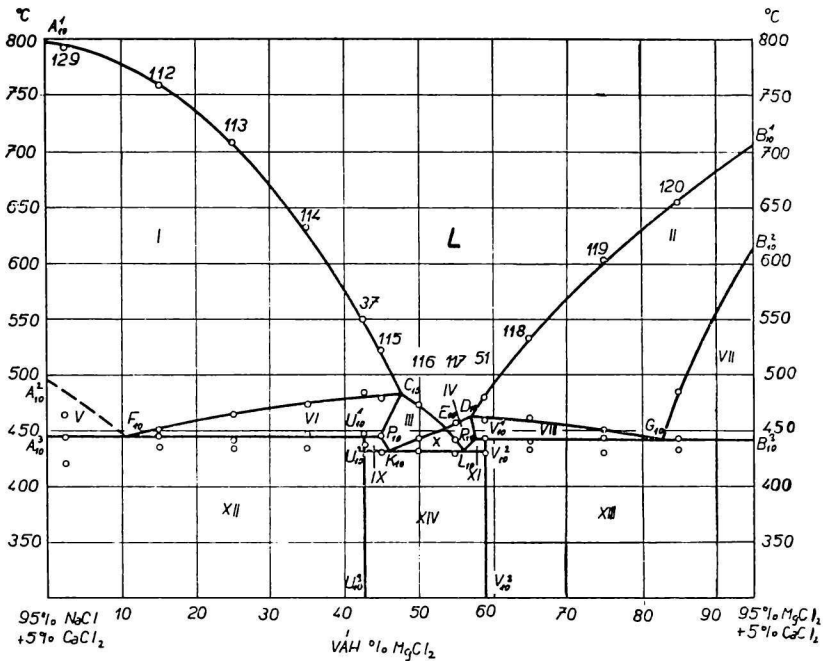


Obr. 5. Rez VII.

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

Na krivke $D_{10} R_{10}$ sa končí proces (2) spotrebovaním kryštálov MgCl_2 . Na horizontále $A_{10}^1 P_{10}$ prebieha pri teplote 444°C nonvariantná peritektická reakcia (1) za súčasnej kryštalizácie CaCl_2 , a to na úsečke $A_{10}^3 U_{10}^1$ do vyčerpania kvapalnej fázy a na úsečke $U_{10}^1 P_{10}$ do spotrebovania kryštálov NaCl . Na horizontále $R_{10} B_{10}^3$ prebieha pri teplote 442°C nonvariantný peritektický proces (2), ktorý sa končí na úsečke $V_{10}^1 B_{10}^3$ spotrebovaním kvapalnej fázy, na úsečke $R_{10} V_{10}^1$ spotrebovaním kryštálov MgCl_2 . Na krivke

$P_{10}K_{10}$ prebieha eutektická kryštalizácia $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$ a na krivke $R_{10}L_{10}$ eutektická kryštalizácia $\text{CaCl}_2 + \text{NaMgCl}_3$. Na krivkách $E_{10}K_{10}$ a $E_{10}L_{10}$ eutekticky kryštaluje $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{NaMgCl}_3$. Na horizontále $U_1^1 V_1^1$ kryštaluje pri teplote 432°C trojité eutektikum $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{NaMgCl}_3$. Nonvariantná eutektická kryštalizácia sa končí spotrebovaním kvapalnej fázy.



Obr. 6. Rez X.

I: $L + \text{NaCl}$, II: $L + \text{MgCl}_2$, III: $L + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$, IV: $L + \text{NaMgCl}_3$, V: $L + \text{NaCl} + \text{CaCl}_2$, VI: $L + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$, VII: $L + \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$, VIII: $L + \text{MgCl}_2 + \text{NaMgCl}_3$, IX: $L + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$, X: $L + \text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{NaMgCl}_3$, XI: $L + \text{CaCl}_2 + \text{NaMgCl}_3$, XII: $\text{NaCl} + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$, XIII: $\text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$, XIV: $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{CaCl}_2 + \text{NaMgCl}_3$.

Principiálna správnosť všetkých rezov sa preverila pomocou „Zákona o stýkajúcich sa fázových útvaroch“, ktorého všeobecnú formuláciu odvodil M. Malinovský [2].

Fázový diagram sústavy $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ sa zostrojil metódou porovnávania rezov. Na obr. 10a a 10b je fázový diagram sústavy s koncentráciou zložiek vyjadrenou vo váhových a molárnych percentách, s izotermami nanesenými po 20°C (izoterma 450°C je vyznačená čiarkovane).

Na obr. 11 je projekcia priestorového zobrazenia fázového diagramu skúmanej sústavy. Likvidus tejto sústavy tvorí päť plôch primárnej kryštalizácie NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , Na_2MgCl_4 a NaMgCl_3 :

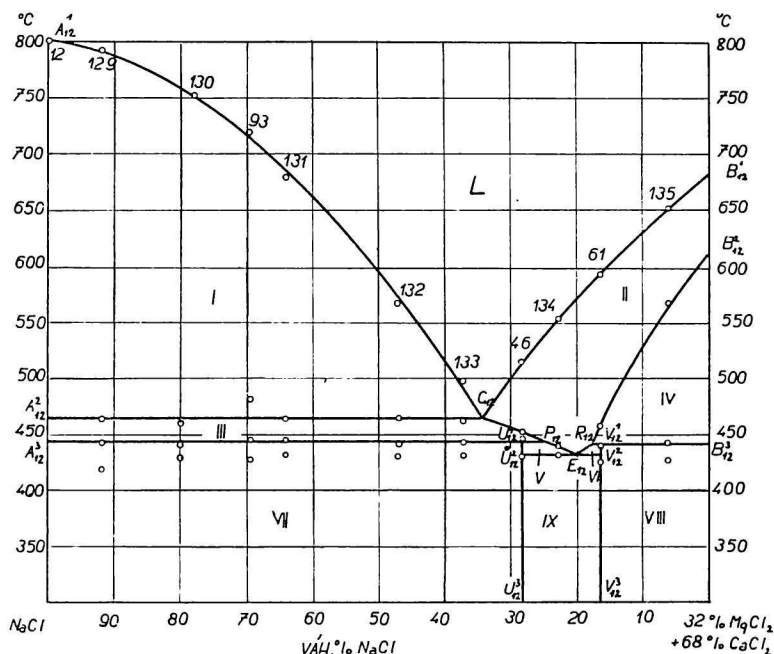
Oblasť $Ce_2P_1EP_2e_3$ je oblasť primárnej kryštalizácie CaCl_2 .

Oblasť $Np_1P_1e_2$ je oblasť primárnej kryštalizácie NaCl .

Oblasť $p_1P_1Ee_1$ je oblasť primárnej kryštalizácie Na_2MgCl_4 .

Oblasť $e_1EP_2p_2$ je oblasť primárnej kryštalizácie NaMgCl_3 .

Oblasť $Mp_2P_2e_3$ je oblasť primárnej kryštalizácie MgCl_2 .



Obr. 7. Rez XII.

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

Tieto plochy sa pretínajú v piatich krivkách kryštalizácie dvojitých eutektík a v dvoch krivkách dvojitých peritektík:

Na čiare e_2P_1 prebieha monovariantná eutektická kryštalizácia $\text{CaCl}_2 + \text{NaCl}$.

Na čiare e_3P_2 prebieha monovariantná eutektická kryštalizácia $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2$.

Na čiare e_1E prebieha monovariantná eutektická kryštalizácia $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{NaMgCl}_3$.

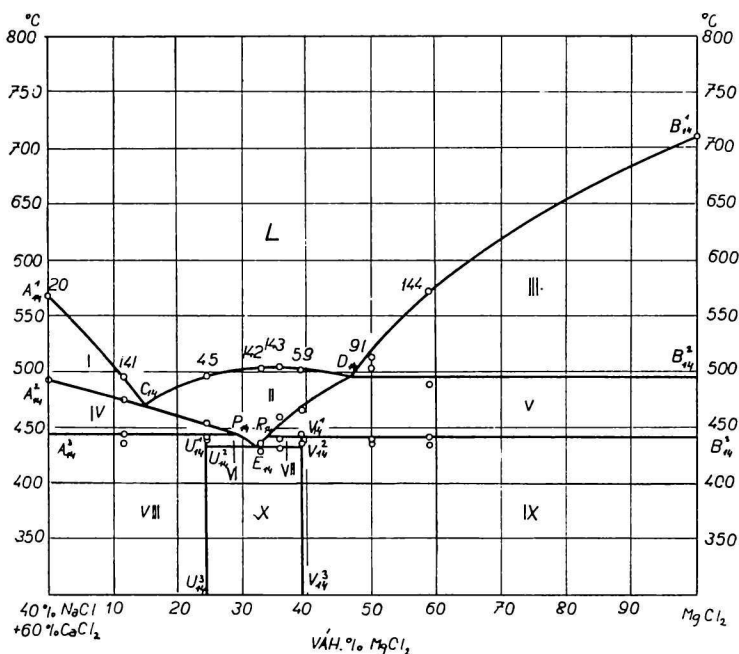
Na čiare p_1E prebieha monovariantná eutektická kryštalizácia $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{CaCl}_2$.

Na čiare p_2E prebieha monovariantná eutektická kryštalizácia $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$.

Krivka p_1P_1 má peritektický charakter, keďže na nej prebieha peritektická reakcia (1). Podobný charakter má krivka p_2P_2 , na ktorej prebieha peritektický proces (2).

Solidom sústavy pre taveniny trojuholníka $U^3C^1V^3$ je eutektický trojuholník $U^2C^3V^2$, pre taveniny trojuholníka $N^2C^1U^3$ peritektický štvoruholník $N^1U^1P_1C^1$ a pre taveniny trojuholníka $V^3C^1M^2$ peritektický štvoruholník $V^1P_2C^2M^1$.

Nonvariantné body fázového diagramu trojzložkovej sústavy $MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl$ sú uvedené v tab. 1.



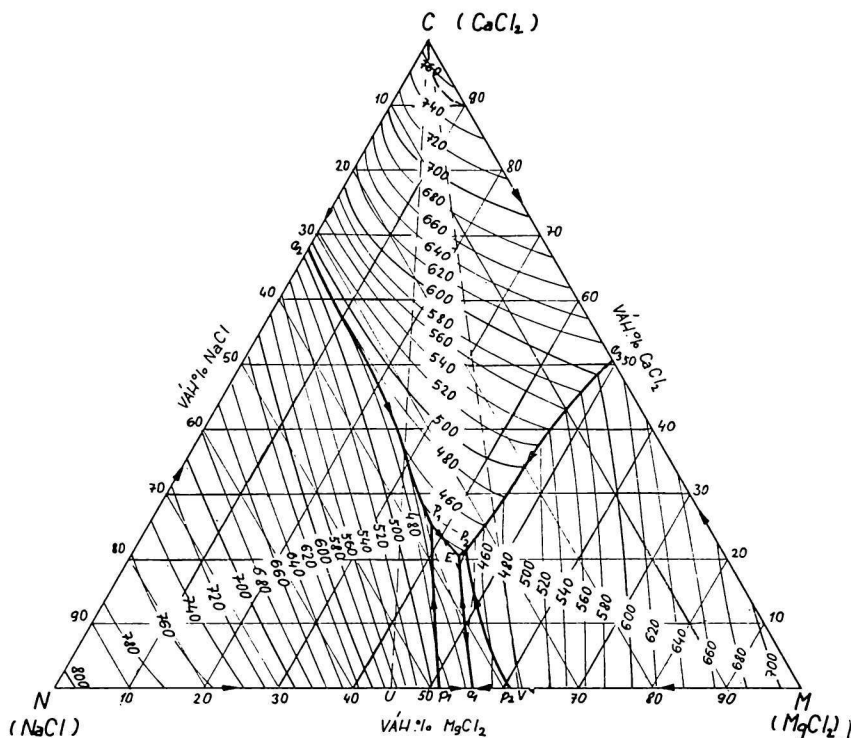
Obr. 8. Rez XIV.

I: $L + NaCl$, II: $L + CaCl_2$, III: $L + MgCl_2$, IV: $L + CaCl_2 + NaCl$, V: $L + MgCl_2 + CaCl_2$, VI: $L + CaCl_2 + Na_2MgCl_4$, VII: $L + CaCl_2 + NaMgCl_3$, VIII: $NaCl + CaCl_2 + Na_2MgCl_4$, IX: $CaCl_2 + MgCl_2 + NaMgCl_3$, X: $Na_2MgCl_4 + CaCl_2 + NaMgCl_3$.

Koncentračný trojuholník sústavy sa môže čiarami CU , CP_1 , CE , CP_2 , CV , NP_1 , UP_1 , UE , VE , VP_2 a MP_2 rozdeliť na 22 elementárnych kryštalizačných oblastí, ktoré sa líšia v postupnosti procesov prebiehajúcich pri kryštalizácii (obr. 12).

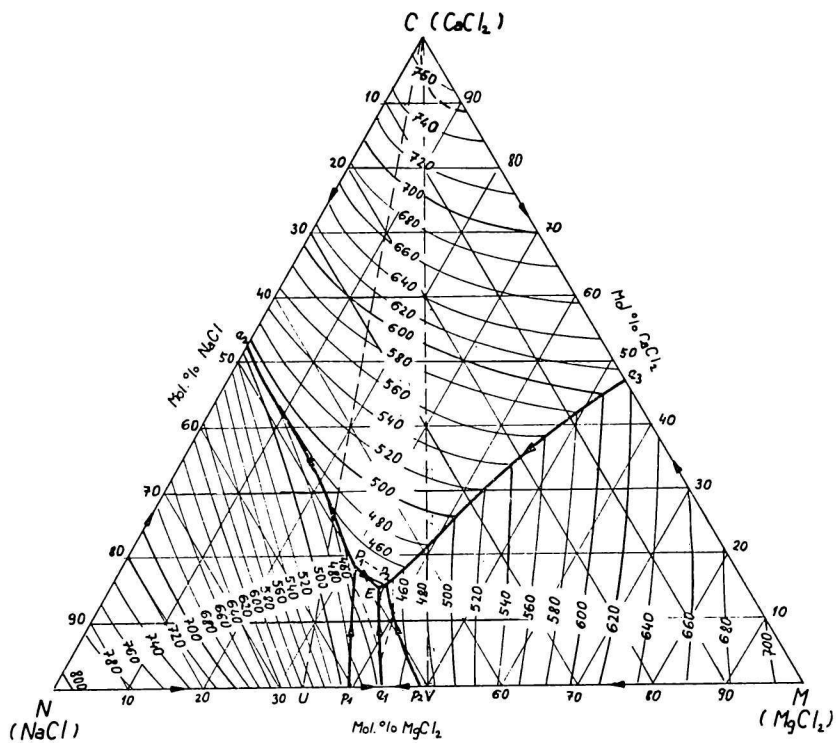
Taveniny týchto oblastí sa líšia priebehom procesov, ktoré v nich prebiehajú pri chladnutí. Postup jednotlivých procesov v priebehu chladnutia v jednotlivých oblastiach je súborne uvedený v tab. 2.

uholníku *NCU* prítomné okrem kryštálov NaCl , Na_2MgCl_4 a CaCl_2 aj kryštály NaMgCl_3 . Podobne v trojuholníku *VCM* sú okrem kryštálov CaCl_2 , MgCl_2 a NaMgCl_3 prítomné i kryštály Na_2MgCl_4 . V trojuholníku *UCV* možno prítomnosť kryštálov NaCl predpokladať v tej oblasti trojuholníka, kde primárne alebo sekundárne (pri monovariantnej eutektickej kryštalizácii) kryštaluje NaCl . Obdobné platí aj pre MgCl_2 .

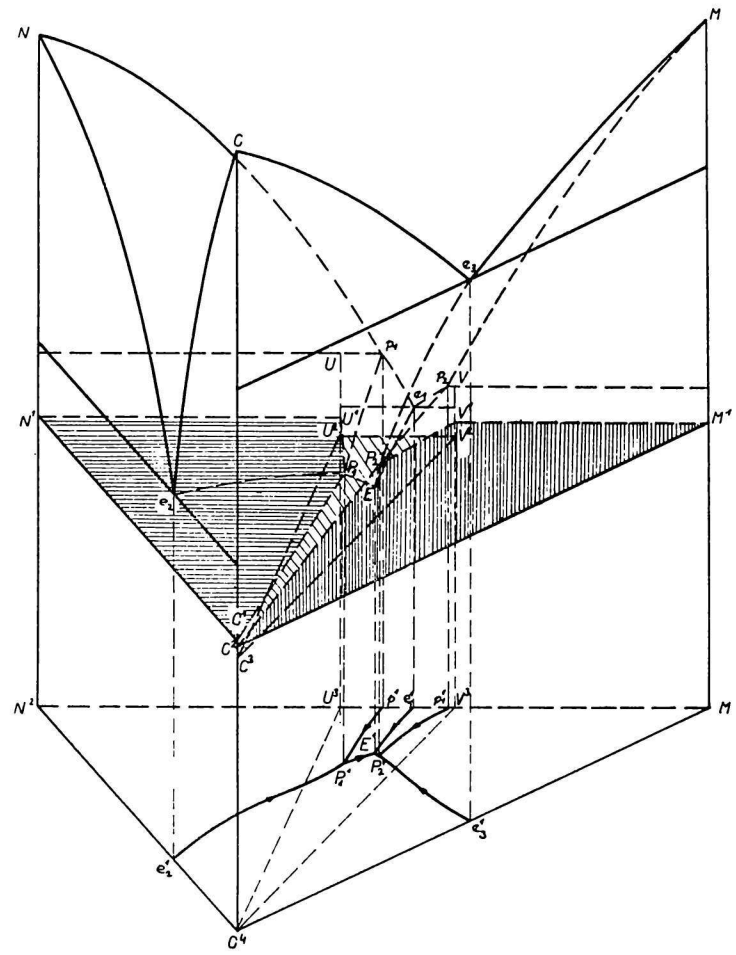


Obr. 10a. Fázový diagram sústavy MgCl_2 — CaCl_2 — NaCl (koncentrácia zložiek vo váh. %).

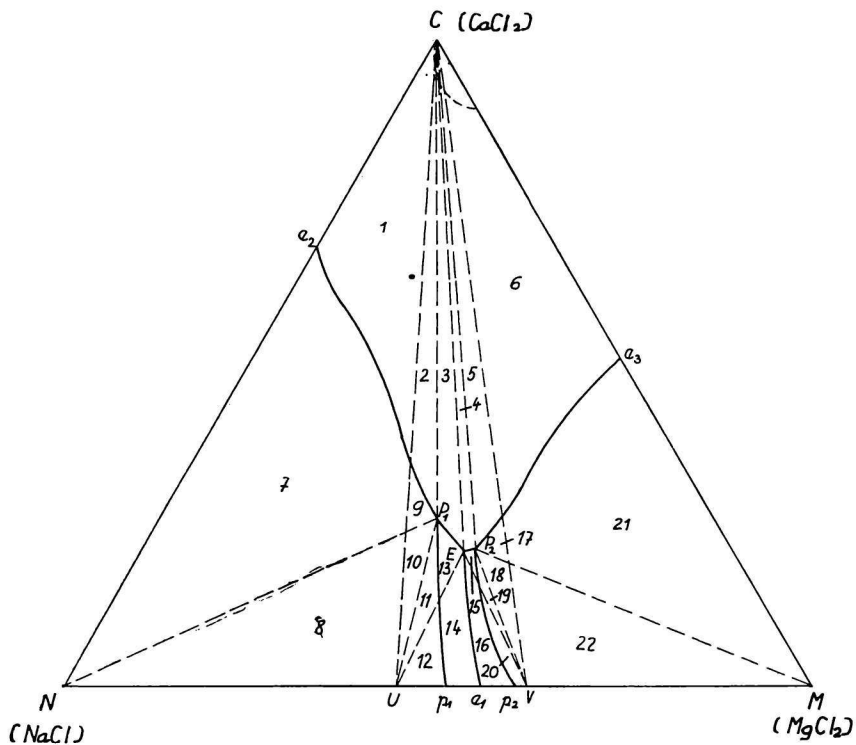
Tieto predpoklady sa podarilo potvrdiť fázovou analýzou. Pri veľkom množstve čiar bolo veľmi obťažné identifikovať jednotlivé línie. Napriek tomu pri vzorke 86 v trojuholníku *NCU* sa zistila prítomnosť najintenzívnejších čiar NaMgCl_3 a pri vzorke 90 najintenzívnejšia čiara MgCl_2 . Pri vzorke 115 sa identifikovali čiary NaCl a pri vzorke 128 čiary Na_2MgCl_4 .



Obr. 10b. Fázový diagram sústavy $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ (koncentrácia zložiek v mol. %).



Obr. 11. Projekcia priestorového zobrazenia fázového diagramu sústavy $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.



Obr. 12. Koncentračný trojuholník sústavy $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ s vyznačením charakteristických čiar a elementárnych kryštalizačných oblastí.

Tabuľka 1

Nonvariantné body v sústave $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ a v bočných sústavách $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2$ a $\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2$

Označ. nonvar. bodu	Druh procesu	Rovnica procesu	t proc. °C	Zloženie váh. %			Zloženie mol. %		
				NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂
	eutektická kryštalizácia	$L \rightarrow \text{kryšt. Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{kryšt. NaMgCl}_3$	451	44,0	—	56,0	56,1	—	43,9
p_1	peritektický proces	$L + \text{kryšt. NaCl} \rightleftharpoons \text{kryšt. Na}_2\text{MgCl}_4$	488	48,5	—	51,5	60,6	—	39,4
p_2	peritektický proces	$L + \text{kryšt. MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{kryšt. NaMgCl}_3$	466	39,0	—	61,0	51,1	—	48,9
e_2	eutektická kryštalizácia	$L \rightarrow \text{kryšt. CaCl}_2 + \text{kryšt. NaCl}$	494	32,0	68,0	—	47,3	52,7	—
e_3	eutektická kryštalizácia	$L \rightarrow \text{kryšt. CaCl}_2 + \text{kryšt. MgCl}_2$	614	—	50,5	49,5	—	46,7	53,3
E	eutektická kryštalizácia	$L \rightarrow \text{kryšt. CaCl}_2 + \text{kryšt. Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{kryšt. NaMgCl}_3$	432	35,5	20,8	43,7	48,5	14,9	36,6
P_1	peritektický proces	$L + \text{kryšt. NaCl} \rightleftharpoons \text{kryšt. Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{kryšt. CaCl}_2$	444	36,7	25,6	36,7	50,1	18,4	31,5
P_2	peritektický proces	$L + \text{kryšt. MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{kryšt. NaMgCl}_3 + \text{kryšt. CaCl}_2$	442	34,4	21,3	44,3	47,2	15,6	37,2

T a b u l k a 2

Procesy prebiehajúce pri chladnutí taveniny v sústave NaCl — CaCl₂ — MgCl₂, fázové a štruktúrne zloženie zliatin tejto sústavy

Použité skratky:

kryšt. = kryštalizácia

k. = kryštály

prim. kryšt. = primárna kryštalizácia

prim. k. = primárne kryštály

L = likvidus (tavenina)

M perit. proc. 1: $L + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MgCl}_4$

N perit. proc. 1: $L + \text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{CaCl}_2$

M perit. proc. 2: $L + \text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{NaMgCl}_3$

N perit. proc. 2: $L + \text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$

eut. M = kryštály vylučujúce sa pri monovariantnej eutektickej kryštalizácii

eut. N = kryštály vylučujúce sa pri nonvariantnej eutektickej kryštalizácii

per. M = kryštály vylučujúce sa pri monovariantnej peritektickej reakcii

per. N = kryštály vylučujúce sa pri nonvariantnej peritektickej reakcii

U = kryštály Na₂MgCl₄

V = kryštály NaMgCl₃

N eut. kryšt. = nonvariantná eutektická kryštalizácia

M eut. kryšt. = monovariantná eutektická kryštalizácia

Obl. čís.	Procesy prebiehajúce pri chladnutí					Fázové zloženie zliatiny	Štruktúrne zloženie zliatiny	Štruktúrna oblasť
	I	II	III	IV	V			
1	prim. kryšt. CaCl ₂	M eut. kryšt. CaCl ₂ + NaCl	N perit. proc. 1	—	—	k. NaCl k. CaCl ₂ k. Na ₂ MgCl ₄	prim. k. NaCl eut. M CaCl ₂ + NaCl per. N Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂	I
2	prim. kryšt. CaCl ₂	M eut. kryšt. CaCl ₂ + NaCl	N perit. proc. 1	M eut. kryšt. CaCl ₂ + U	N eut. kryšt. CaCl ₂ + U + V	k. CaCl ₂ k. Na ₂ MgCl ₄ k. NaMgCl ₃	prim. k. NaCl eut. M CaCl ₂ per. N Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. M Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. N Na ₂ MgCl ₄ + NaMgCl ₃ + CaCl ₂	II

Pokrač. tab. 2

3	prim. kryšt. CaCl ₂	<i>M</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + + <i>U</i>	<i>N</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + + <i>U</i> + <i>V</i>	—	—	k. CaCl ₂ k. Na ₂ MgCl ₄ k. NaMgCl ₃	prim. k. CaCl ₂ eut. <i>M</i> . CaCl ₂ + Na ₂ MgCl ₄ eut. <i>N</i> . CaCl ₂ + Na ₂ MgCl ₄ + NaMgCl ₃	III
4	—, —	<i>M</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + + <i>V</i>	—, —	—	—	—, —	prim. k. CaCl ₂ eut. <i>M</i> CaCl ₂ + NaMgCl ₃ eut. <i>N</i> CaCl ₂ + NaMgCl ₃ + Na ₂ MgCl ₄	IV
5	—, —	<i>M</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + + MgCl ₂	<i>N</i> perit. proc. 2	<i>M</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + + <i>V</i>	<i>N</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + + <i>U</i> + <i>V</i>	—, —	prim. k. CaCl ₂ eut. <i>M</i> CaCl ₂ per. <i>N</i> NaMgCl ₃ + CaCl ₂ eut. <i>M</i> NaMgCl ₃ + CaCl ₂ eut. <i>N</i> NaMgCl ₃ + CaCl ₂ + Na ₂ MgCl ₄	V
6	—, —	—, —	—, —	—	—	k. CaCl ₂ k. MgCl ₂ k. NaMgCl ₃	prim. k. CaCl ₂ eut. <i>M</i> CaCl ₂ + MgCl ₂ per. <i>N</i> NaMgCl ₃ + CaCl ₂	VI
7	prim. kryšt. NaCl	<i>M</i> eut. kryšt. NaCl + + CaCl ₂	<i>N</i> perit. proc. 1	—	—	k. NaCl k. CaCl ₂ k. Na ₂ MgCl ₄	prim. k. NaCl eut. <i>M</i> NaCl + CaCl ₂ per. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂	VII
8	—, —	<i>M</i> perit. proc. 1	—, —	—	—	—, —	prim. k. NaCl per. <i>M</i> Na ₂ MgCl ₄ per. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂	VIII

Obl. čís.	Procesy prebiehajúce pri chladnutí					Fázové zloženie zliatiny	Štruktúrne zloženie zliatiny	Štruktúrna oblasť
	I	II	III	IV	V			
9	prim. kryšt. NaCl	<i>M</i> eut. kryšt. NaCl + CaCl ₂	<i>N</i> perit. proc. I	<i>M</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + <i>U</i>	<i>N</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + <i>U</i> + <i>V</i>	k. CaCl ₂ k. Na ₂ MgCl ₄ k. NaMgCl ₃	eut. <i>M</i> CaCl ₂ per. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. <i>M</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ + NaMgCl ₃	IX
10	—,—	<i>M</i> perit. proc. I	<i>N</i> perit. proc. I	—,—	—,—	—,—	per. <i>M</i> Na ₂ MgCl ₄ per. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. <i>M</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ + NaMgCl ₃	X
11	—,—	—,—	kryšt. <i>U</i>	—,—	—,—	—,—	prim. k. Na ₂ MgCl ₄ eut. <i>M</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ + NaMgCl ₃	XI
12	—,—	—,—	—,—	<i>M</i> eut. kryšt. <i>U</i> + <i>V</i>	—,—	—,—	prim. k. Na ₂ MgCl ₄ eut. <i>M</i> Na ₂ MgCl ₄ + NaMgCl ₃ eut. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + NaMgCl ₃ + CaCl ₂	XII
13	prim. kryšt. <i>U</i>	<i>M</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + <i>U</i>	<i>N</i> eut. kryšt. CaCl ₂ + <i>U</i> + <i>V</i>	—	—	—,—	prim. k. Na ₂ MgCl ₄ eut. <i>M</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ eut. <i>N</i> Na ₂ MgCl ₄ + CaCl ₂ + NaMgCl ₃	XI

Pokrač. tab. 2

14	prim. kryšt. <i>U</i>	<i>M</i> eut. kryšt. <i>U + V</i>	<i>N</i> eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ U + V$	—	—	k. CaCl_2 k. Na_2MgCl_4 k. NaMgCl_3	prim. k. Na_2MgCl_4 eut. <i>M</i> $\text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{NaMgCl}_3$ eut. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$	XII
15	prim. kryšt. <i>V</i>	<i>M</i> eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ V$	<i>N</i> eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ U + V$	—	—	—, —	prim. k. NaMgCl_3 eut. <i>M</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$ eut. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$	XIII
16	—, —	<i>M</i> eut. kryšt. <i>U + V</i>	—, —	—	—	—, —	prim. k. NaMgCl_3 eut. <i>M</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$ eut. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{CaCl}_2$	XIV
17	prim. kryšt. MgCl_2	<i>M</i> eut. kryšt. $\text{MgCl}_2 +$ $+ \text{CaCl}_2$	<i>N</i> perit. proc. 2	<i>M</i> eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ V$	<i>N</i> eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ U + V$	—, —	eut. <i>M</i> CaCl_2 per. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$ eut. <i>M</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$ eut. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$	XV
18	—, —	<i>M</i> perit. proc. 2	—, —	—, —	—, —	—, —	per. <i>M</i> NaMgCl_3 per. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$ eut. <i>M</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$ eut. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$	XVI
19	—, —	<i>M</i> perit. proc. 2	kryšt. <i>V</i>	<i>M</i> eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ V$	<i>N</i> eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ U + V$	—, —	prim. k. NaMgCl_3 eut. <i>M</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$ eut. <i>N</i> $\text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$	XIII

Pokrač. tab. 2

Obl. čís.	Procesy prebiehajúce pri chladnutí					Fázové zloženie zliatiny	Štruktúrne zloženie zliatiny	Štruk- túrna oblasť
	I	II	II	IV	V			
20	prim. kryšt. MgCl_2	M perit. proc. 2	kryšt. V	M eut. kryšt. $V + U$	N eut. kryšt. $\text{CaCl}_2 +$ $+ U + V$	k. CaCl_2 k. Na_2MgCl_4 k. NaMgCl_3	prim. k. NaMgCl_3 eut. $M \text{NaMgCl}_3 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4$ eut. $N \text{NaMgCl}_3 + \text{Na}_2\text{MgCl}_4 + \text{CaCl}_2$	XIV
21	—, —	M eut. kryšt. $\text{MgCl}_2 +$ $+ \text{CaCl}_2$	N perit. proc. 2	—	—	k. MgCl_2 k. CaCl_2 k. NaMgCl_3	prim. k. MgCl_2 eut. $M \text{MgCl}_2 + \text{CaCl}_2$ per. $N \text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$	XVII
22	—, —	M perit. proc. 2	—, —	—	—	—, —	prim. k. MgCl_2 per. $M \text{NaMgCl}_3$ per. $N \text{NaMgCl}_3 + \text{CaCl}_2$	XVIII

☪
Súhrn

Zostrojil sa fázový diagram trojzložkovej sústavy $MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl$. Metódou TA a DTA sa zostrojilo 20 polytermických rezov tejto sústavy. Principiálna správnosť rezov sa overila pomocou „Zákona o stýkajúcich sa fázových útvaroch“.

Fázový diagram sústavy je charakterizovaný tromi nonvariantnými bodmi (dvoma petitektikami a jedným eutektikom), piatimi čiarami eutektickej kryštalizácie a dvoma čiarami, na ktorých prebiehajú peritektické reakcie. Tieto čiary oddelujú päť oblastí primárnej kryštalizácie $CaCl_2$, $NaCl$, $MgCl_2$, Na_2MgCl_4 a $NaMgCl_3$. Veľkosť oblastí sa znižuje v poradí: $NaCl - CaCl_2 - MgCl_2 - Na_2MgCl_4 - NaMgCl_3$.

Koncentračný trojuholník sústavy je charakteristickými čiarami rozdelený na 22 elementárnych kryštalizačných oblastí, ktoré sa líšia v postupnosti procesov prebiehajúcich pri chladnutí, a na 18 elementárnych štruktúrnych oblastí, ktoré sa líšia štruktúrnym zložením zliatiny.

Z hľadiska fázového zloženia zliatin za predpokladu úplného priebehu peritektických reakcií sa môže koncentračný trojuholník sústavy rozdeliť čiarami CU a CV na tri oblasti: v oblasti NCU sú v zliatine kryštály $NaCl$, $CaCl_2$, Na_2MgCl_4 , v oblasti UCV kryštály Na_2MgCl_4 , $CaCl_2$, $NaMgCl_3$ a v oblasti VCM kryštály $MgCl_2$, $CaCl_2$, $NaMgCl_3$. Fázovou analýzou sa potvrdilo, že v dôsledku neúplného priebehu peritektických reakcií sú v oblasti NCU prítomné aj kryštály $NaMgCl_3$ a v oblasti VCM kryštály Na_2MgCl_4 . V trojuholníku UCV sú v zliatine kryštály $NaCl$ v tej oblasti, kde primárne alebo sekundárne kryštaluje $NaCl$. Analogický predpoklad platí aj pre $MgCl_2$.

ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ НЕКОТОРЫХ СИСТЕМ ИМЕЮЩИХ БОЛЬШОЕ ЗНАЧЕНИЕ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МАГНИЯ (II)
ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА $MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl$

КАМИЛ МАТНАШОВСКИЙ

Отдел неорганической химии Химического института Словацкой Академии Наук в Братиславе

Быводы

Построена диаграмма состояния трехкомпонентной системы $MgCl_2 - CaCl_2 - NaCl$. Методами ТА и ДТА построено 20 политермических разрезов этой системы. Принципиальная правильность разрезов проверена с помощью закона о соприкасающихся пространствах состояний.

Фазовая диаграмма системы характеризуется тремя nonvariantными точками (двумя перитектиками и одной эвтектикой), пятью линиями эвтектической кристаллизации и двумя линиями, на которых происходят перитектические реакции. Эти линии отделяют пять областей первичной кристаллизации $CaCl_2$, $NaCl$, $MgCl_2$,

Na_2MgCl_4 und NaMgCl_3 . Величина областей уменьшается поочередно: $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{MgCl}_4 - \text{NaMgCl}_3$.

Концентрационный треугольник системы разделен характеристическими линиями на 22 элементарных кристаллизационных областей, которые отличаются в последовательности процессов, протекающих при охлаждении, и на 18 элементарных структурных областей, которые отличаются структурным составом сплавов.

С точки зрения фазового состава сплавов при условии полного протекания перитектических реакций концентрационный треугольник системы делится линиями CU и CV на три области: в области NCU находятся в сплаве кристаллы NaCl , CaCl_2 , Na_2MgCl_4 , в области UCV кристаллы Na_2MgCl_4 , CaCl_2 , NaMgCl_3 и в области VCM кристаллы MgCl_2 , CaCl_2 и NaMgCl_3 . Фазовым анализом подтвердилось, что в результате неполного протекания перитектических реакций присутствуют в области NCU тоже кристаллы NaMgCl_3 , в области VCM кристаллы Na_2MgCl_4 . В треугольнике UCV находятся в сплаве кристаллы NaCl в той области, где первично, или вторично кристаллизуется NaCl . Аналогичное предположение верно для MgCl_2 .

Поступило в редакцию 1 4. 1958 г.

PHASENDIAGRAMME EINIGER VOM GESICHTSPUNKT DER ELEKTROLYTISCHEN HERSTELLUNG VON MAGNESIUM WICHTIGER SYSTEME (II) DREISTOFFSYSTEM $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$

KAMIL MATIAŠOVSKÝ

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

Zusammenfassung

Der Autor konstruierte das Phasendiagramm des Dreistoffsystems $\text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$. Mittels der Methode der TA und DTA wurden 20 polythermische Schnitte dieses Systems konstruiert. Die prinzipielle Richtigkeit der Schnitte wurde mit Hilfe des Gesetzes über die sich berührenden Phasengebilde erhärtet.

Das Phasendiagramm des Systems wird durch drei nonvariante Punkte charakterisiert (durch zwei Peritektika und durch ein Eutektikum), durch fünf Linien der eutektischen Kristallisation und durch zwei Linien, auf welchen peritektische Reaktionen verlaufen. Diese Linien trennen fünf Gebiete der primären Kristallisation des CaCl_2 , NaCl , Na_2MgCl_4 und NaMgCl_3 ab. Die Größe der Gebiete verringert sich in nachstehender Reihenfolge: $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{Na}_2\text{MgCl}_4 - \text{NaMgCl}_3$.

Das Konzentrationsdreieck des Systems wird durch charakteristische Linien in 22 Elementar-Kristallisationsräume aufgeteilt, die sich im Fortschreiten jener Prozesse unterscheiden, welche beim Kühlen verlaufen und auf 18 Elementar-Strukturräume voneinander unterschieden durch die Strukturzusammensetzung der Legierung.

Vom Gesichtspunkt der Phasenzusammensetzung der Legierungen unter der Voraussetzung des völligen Verlaufs der peritektischen Reaktionen kann man das Konzentrationsdreieck des Systems durch die Linien CU und CV in drei Gebiete unterteilen: im Gebiet NCU befinden sich in der Legierung Kristalle von NaCl , CaCl_2 und Na_2MgCl_4 , im Gebiet UCV Kristalle von Na_2MgCl_4 , CaCl_2 und NaMgCl_3 , und im Gebiet VCM Kristalle von MgCl_2 , CaCl_2 und NaMgCl_3 . Durch Phasenanalyse wurde bestätigt, dass als Folge eines unvollkommenen Verlaufs der peritektischen Reaktionen im Gebiete NCU auch Kristalle von NaMgCl_3 , und im Gebiete VCM Kristalle von Na_2MgCl_4 anwesend

sind. Im Dreieck *UCV* befinden sich in der Legierung Kristalle von NaCl in jenem Gebiete, wo primär oder sekundär NaCl kristallisiert. Eine analoge Voraussetzung ist auch für $MgCl_2$ gültig.

In die Redaktion eingelangt den 1. 4. 1958

LITERATÚRA

1. Matiašovský K., Chem. zvesti 13, 69 (1959). — 2. Malinovský M., *Issledovanije plavkosti sistemy kriolit-ftoristyj aluminij-glinozem-ftoristyj kalcij*. Dizertačná práca, Leningrad 1956.

Došlo do redakcie 1. 4. 1958

Adresa autora:

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