

ТИИУ СААР, Х. КОППЕЛ

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОДИДА КАЛИЯ С СЕЛЕНИДАМИ КАЛИЯ

В работе [1] была представлена фазовая диаграмма системы K_2Se_3-KJ , являющейся разрезом тройной системы $K-Se-J$. В настоящей работе изучены разрезы K_2Se-KJ , K_2Se_2-KJ , K_2Se_4-KJ и K_2Se_5-KJ этой системы.

Методика эксперимента

Методика эксперимента в основном не отличалась от методики, использованной в работе [1]. Отметим только, что кривые второго нагревания некоторых сплавов регистрировались начиная с температуры $100^\circ C$ (для разреза K_2Se_4-KJ) или с температуры, близкой к комнатной (для разреза K_2Se_5-KJ).

Экспериментальные данные

На основе данных дифференциально-термического анализа (ДТА) по кривым второго нагревания построены фазовые диаграммы следующих изученных разрезов.

I. Разрез K_2Se-KJ . Иодид калия плавится при 680° . Определить температуру плавления селенида калия K_2Se не удалось. По данным работы [2] $T_{пл} \sim 800^\circ$, по работе [3] $T_{пл} > 700^\circ$.

Фазовая диаграмма разреза K_2Se-KJ представлена на рис. 1. ДТА был проведен при десяти различных соотношениях компонентов. На кривых нагревания сплавов K_2Se и KJ наблюдается по два термических эффекта, за исключением сплава, содержащего 50 мол. % KJ . Температуры эффектов соответствуют температурам ликвидуса и эвтектики этих сплавов. Кривые ликвидуса пересекаются в эвтектической точке с координатами $515 \pm 5^\circ$ и приблизительно 50 мол. % KJ . Состав эвтектики определялся также методом построения треугольника Таммана — результат совпадает с указанным выше. На основе K_2Se и KJ образуются твердые растворы, границы растворимости которых определялись построением треугольника Таммана. При эвтектической температуре растворимость KJ в K_2Se составляет 7—8 мол. %, растворимость K_2Se в KJ около 8 мол. %. Во всех изученных сплавах после затвердевания присутствуют две фазы, т. е. твердый раствор на основе K_2Se и твердый раствор на основе KJ .

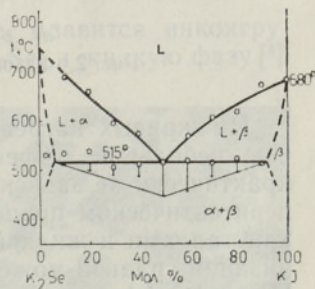


Рис. 1. Фазовая диаграмма разреза K_2Se-KJ тройной системы $K-Se-J$.

Разрез K_2Se-KJ можно рассматривать как квазибинарный разрез тройной системы $K-Se-J$.

II. Разрез K_2Se_2-KJ . Селенид калия K_2Se_2 плавится инконгруэнтно, около 460° он распадается на селенид калия K_2Se и жидкую фазу [4].

На рис. 2, а, б приведена фазовая диаграмма разреза K_2Se_2-KJ , построенная по данным ДТА семнадцати сплавов с различной концентрацией компонентов. Температура ликвидуса для K_2Se_2 понижается начиная с 475° , а для твердого раствора на основе KJ (β) — с 680° . Соответствующие кривые пересекаются при $425 \pm 5^\circ$ и 25 мол. % KJ . При той же температуре начинается вторичная кристаллизация $K_2Se + \beta$ в сплавах, содержащих более 25 мол. % KJ . При $400 \pm 5^\circ$ у этих сплавов наблюдается эффект, соответствующий невариантному перитектическому процессу $L + K_2Se \rightarrow K_2Se_2 + \beta$. В интервале температур $400-425^\circ$ растворимость K_2Se_2 в KJ составляет 15 ± 3 мол. %. Растворимость определялась построением треугольника Таммана по суммарной величине эффектов при 400 и 425° . В сплавах с содержанием KJ меньше 25 мол. % температура вторичной кристаллизации K_2Se_2 , идущей по перитектической схеме $L + K_2Se \rightarrow K_2Se_2 + L_1$, повышается от 400 до 440° при уменьшении содержания KJ .

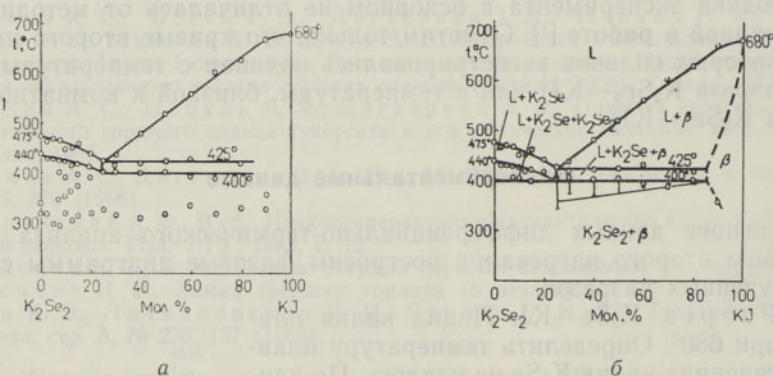


Рис. 2. Фазовая диаграмма разреза K_2Se_2-KJ тройной системы $K-Se-J$.

На кривых нагревания при температурах ниже 400° наблюдаются еще небольшие эффекты, отмеченные на рис. 2, а, величина которых практически не зависит от соотношения компонентов. Как известно, при перитектическом процессе взаимодействие между первично выпавшими кристаллами и жидкой фазой затруднено, вследствие чего ход кристаллизации сплавов может отличаться от теоретически ожидаемого хода [5]. Поэтому эффекты ниже 400° на рис. 2, а можно, вероятно, объяснить тем, что неравновесная кристаллизация сплавов не заканчивается при перитектической температуре, а идет до тройной эвтектической температуры ($\sim 320^\circ$) по схеме $L \rightarrow K_2Se_2 + K_2Se_3 + \beta$.

На рис. 2, б приведена предполагаемая фазовая диаграмма разреза K_2Se_2-KJ в условиях равновесной кристаллизации сплавов. В этом случае затвердевание сплавов данного разреза заканчивается описанной выше невариантной перитектической реакцией, т. е. затвердевшие сплавы состоят из K_2Se_2 и β .

Разрез K_2Se_2-KJ следует рассматривать как неквазибинарный разрез тройной системы $K-Se-J$.

III. Разрез K_2Se_4-KJ . Селенид калия K_2Se_4 плавится инконгруэнтно, при 210° он распадается на селенид калия K_2Se_3 и жидкую фазу [4].

Был проведен ДТА десяти сплавов. Фазовая диаграмма разреза K_2Se_4 —KJ приведена на рис. 3. Температуры ликвидуса понижаются от 312° для K_2Se_4 и 680° для KJ до 275° при содержании 12 мол. % KJ. Температуры вторичных кристаллизаций, повышающиеся от 205 до 275° в интервале концентраций до 12 мол. % KJ, соответствуют совместному выделению K_2Se_3 и KJ. В сплавах с большей концентрацией KJ совместное выделение K_2Se_3 и KJ начинается при $275 \pm 3^\circ$. Затвердевание всех

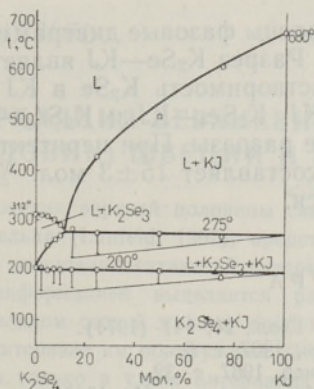


Рис. 3. Фазовая диаграмма разреза K_2Se_4 —KJ тройной системы K—Se—J.

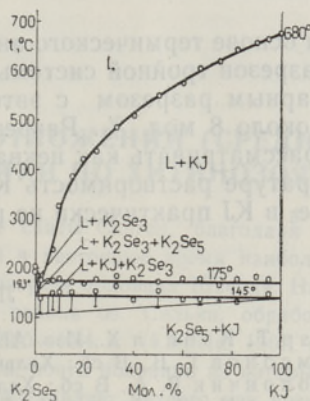


Рис. 4. Фазовая диаграмма разреза K_2Se_5 —KJ тройной системы K—Se—J.

сплавов данного разреза заканчивается при $200 \pm 3^\circ$ нонвариантным перитектическим процессом $L + K_2Se_3 \rightarrow K_2Se_4 + KJ$. Из построения треугольника Таммана можно заключить, что твердые растворы на основе KJ практически отсутствуют.

Разрез K_2Se_4 —KJ следует рассматривать как неквазибинарный разрез тройной системы K—Se—J.

IV. Разрез K_2Se_5 —KJ. Селенид калия K_2Se_5 плавится incongruently, при 195° он распадается на селенид калия K_2Se_3 и жидкую фазу [4].

Фазовая диаграмма разреза K_2Se_5 —KJ построена по данным ДТА восемнадцати сплавов и представлена на рис. 4. Температуры ликвидуса понижаются от 205° для K_2Se_5 и от 680° для KJ до $175 \pm 3^\circ$ при 2,5 мол. % KJ. Эффекты ниже кривых ликвидуса соответствуют кристаллизации K_2Se_5 в интервале концентраций до ~ 1 мол. % KJ при 193 — 145° и кристаллизации $K_2Se_3 + KJ$ в интервале 1—2,5 мол. % KJ при 145 — 175° . В сплавах, содержащих более 2,5 мол. % KJ, при 175° также кристаллизуется $K_2Se_3 + KJ$. Затвердевание всех сплавов разреза K_2Se_3 —KJ заканчивается при $145 \pm 3^\circ$ по перитектической схеме $L + K_2Se_3 \rightarrow K_2Se_5 + KJ$. На основе треугольника Таммана, построенного по суммарной величине эффектов при 145 и 175° , растворимость K_2Se_5 в KJ практически отсутствует.

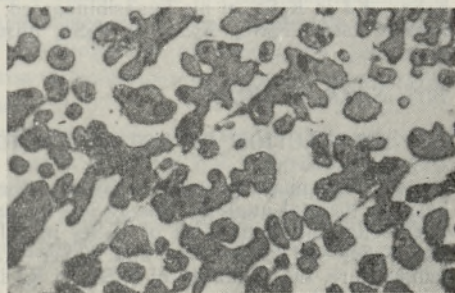


Рис. 5. Микрофотография сплава KJ с 33 мол. % $K_2Se_5 \times 60$.

В качестве примера затвердевших сплавов приведена микрофотография шлифа, содержащего 67 мол. % KJ (рис. 5). Наблюдаются темные первичные кристаллы KJ, окруженные светлым полем KJ + K₂Se₅.

Разрез K₂Se₅—KJ следует рассматривать как неквазибинарный разрез тройной системы K—Se—J.

Выводы

На основе термического анализа построены фазовые диаграммы четырех разрезов тройной системы K—Se—J. Разрез K₂Se—KJ является квазибинарным разрезом с эвтектикой; растворимость K₂Se в KJ и KJ в K₂Se около 8 мол. %. Разрезы K₂Se₂—KJ, K₂Se₄—KJ и K₂Se₅—KJ следует рассматривать как неквазибинарные разрезы. При перитектической температуре растворимость K₂Se₂ в KJ составляет 15±3 мол. %; K₂Se₄ и K₂Se₅ в KJ практически не растворяются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саар Т., Коппел Х., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 20, 141 (1971).
2. Самсонов Г. В., В сб.: Халькогениды, Киев, 1967, с. 6.
3. Оболончик В. А., В сб.: Халькогениды, Киев, 1967, с. 32.
4. Хансен М., Андерко К., Структуры двойных сплавов, М., 1962.
5. Аносов В. Я., Погодин С. А., Основные начала физико-химического анализа, М.—Л., 1947, с. 587.

*Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР*

Поступила в редакцию
3/IV 1971

TIJU SAAR, H. KOPPEL

KAALIUMJODIIDI JA KAALIUMSELENIIDIDE VASTASTIKUSEST MÕJUST

Termilise analüüsi andmetel koostati kolmekomponentse süsteemi K—Se—J nelja lõike olekudiagrammid. Lõige K₂Se—KJ on kvaasibinaarne ja tema komponendid moodustavad eutektikumi; K₂Se₂ lahustub KJ-s ja KJ K₂Se₂-s umbes 8 mooliprotsenti. Lõiked K₂Se₂—KJ, K₂Se₄—KJ ja K₂Se₅ ei ole kvaasibinaarsed; peritektiisel temperatuuril lahustub KJ-s 15±3 mooliprotsenti K₂Se₂, K₂Se₄ ja K₂Se₅ niisugusel temperatuuril KJ-s ei lahustu.

TIJU SAAR, H. KOPPEL

INTERACTION OF POTASSIUM IODIDE WITH POTASSIUM SELENIDES

The four phase diagram sections of the K—Se—J system have been determined on the basis of thermal analysis. The K₂Se—KJ section is pseudobinary, and its components form a eutectic; the solubilities of K₂Se₂ in KJ and KJ in K₂Se₂ are about 8 mole per cent. The K₂Se₂—KJ, K₂Se₄—KJ and K₂Se₅—KJ sections are not pseudobinary; at peritectic temperature, the solubility of K₂Se₂ in KJ is 15±3 mole per cent, K₂Se₄ and K₂Se₅ are not soluble in KJ.