

Химия

УДК 546.641+546.621+456.36+456.6

Ж.Х. ГРИГОРЯН, Р.Т. МКРТЧЯН, К.А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, Г.Г. БАБАЯН,
Д.Р. АНДРЕАСЯН, С.К. ГРИГОРЯН

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ ИЗ
ФТОРИТТРАТОВ И ФТОРАЛЮМИНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.
ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $Rb_3AlF_6-K_3YF_6$**

Проведены термографическое, кристаллооптическое и рентгенофазовое исследования системы $Rb_3AlF_6-K_3YF_6$. Показано, что диаграмма плавкости этой системы представляет собой непрерывный ряд твердых растворов, минимум которого соответствует температуре $896^\circ C$ и содержанию 75 мол.% Rb_3AlF_6 .

Системы, содержащие фториды щелочных металлов и иттрия, впервые исследованы Дергуновым [1]. Позднее изучением этих систем занялись Бухалова и Бабаев [2], Борзенкова, Кузнецова и Новоселова [3]. В литературе имеются сведения о системах, содержащих гексафторалюминаты щелочных металлов, в частности лития, натрия, калия [4, 5]. Результаты их исследований подтверждают образование конгруэнтно плавящихся соединений типа Me_3YF_6 (Me – щелочной металл). При взаимодействии сложных фторалюминатов и фториттратов щелочных металлов возможно образование новых фаз с интересными свойствами [6, 7].

Однако литературные сведения о тройной системе, содержащей K_3YF_6 , Rb_3AlF_6 , Rb_3YF_6 , отсутствуют. Потребовалось исследование бинарной системы $K_3YF_6-Rb_3AlF_6$ с использованием полученных результатов при построении диаграммы плавкости системы $K_3YF_6-Rb_3AlF_6-Rb_3YF_6$.

Необходимые для изучения системы $K_3YF_6-Rb_3AlF_6$ фториттрат калия и фторалюминат рубидия готовились путем растворения эквимольных количеств химически чистых YF_3 и AlF_3 в расплавах KF и RbF при $850-1000^\circ C$ в среде азота. Фторид алюминия из-за большой летучести в исходной шихте брался в избытке. Величина излишка для данных условий предварительно определялась опытным путем.

Диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Rb_3AlF_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов. Термограмма для каждого расплава записывалась на саморегистрирующем дериватографе “МОМ” с использованием платина–платинородиевой термопары. Точность

измерения температуры $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия.

Ввиду сильной агрессивности исследуемых веществ получение и сплавление образцов осуществлялись в платиновой посуде.

В связи с возможностью нарушения соотношения компонентов в образцах во время сплавления их состав после кристаллизации контролировался путем химического анализа [8]. Однако полученные сплавы по составу практически не отличались от исходных смесей. Для построения диаграммы плавкости системы детально исследовались 19 образцов, содержащих от 100% K_3YF_6 до 100% Rb_3AlF_6 . При помощи полученных термограмм определены температуры фазовых превращений в системе. Ряд образцов был исследован кристаллооптически и рентгенофазовым анализом. Затем они в течение 12 ч. подвергались выдержке в муфельной печи при температуре 800°C и закаливанию в минеральном масле. Закаленные образцы вновь исследовались под микроскопом (см. табл.). Характер формы частиц всех образцов, полученных путем охлаждения расплавов, говорит о том, что они являются мелкодисперсными кристаллическими образованиями.

*Результаты кристаллооптических исследований образцов системы
 $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$*

Содержание Rb_3AlF_6 в образце, мол. %	Характеристика образца
100	видны безцветные, изотропные кристаллы неправильной формы пластинчатого вида. $N_g=1,406$
90	в виде безцветных, изотропных образований, часто – чешуйчатых и дендридовидных форм роста кристаллов; кристаллический характер образования подтверждается рентгенофазовым анализом; $N=1,402$
75	результаты те же, что и при 90 мол.%; $N=1,401$
40	в виде изотропного образования; кристаллический характер подтверждается рентгенофазовым анализом, $N=1,398$
0	мелкие анизотропные кристаллы в виде агрегатных скоплений и двойников прорастания, $N_g=1,414$, $N_p=1,412$, $N_g\text{--}N_p=0,002$

Из таблицы видно, что в микроструктурах исследованных образцов присутствует лишь одна фаза, являющаяся твердым раствором Т.

На основании результатов термографических, кристаллооптических и рентгенофазовых исследований построена диаграмма плавкости двойной системы $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$ (см. рис.).

Как и следовало ожидать, гексафторалюминат рубидия и гексафториттрат калия обладают свойством неограниченной взаимной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии.

Таким образом, данные, полученные при термографических, кристаллооптических и рентгенографических исследованиях, хорошо согласуются

между собой. Построенная на их основании диаграмма плавкости двойной системы $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$ представляет непрерывный ряд твердых растворов,

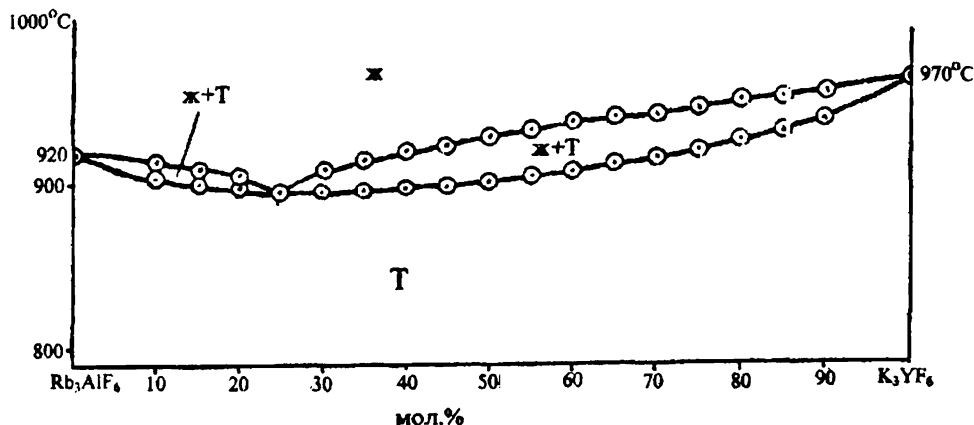


Диаграмма плавкости системы $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$.

минимум которого соответствует температуре 896°C и содержанию 75 мол.% Rb_3AlF_6 .

Кафедра неорганической химии

Поступила 12.12.2001

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергунов Е.П. – ДАН, 1948, т. 60, с. 1186.
2. Бухалова Г.А., Бабаева Э.П. – ЖНХ, 1966, т. 11, с. 624.
3. Борзенкова М.П., Кузнецова Г.Н., Новоселова А.В. – Неорг. материалы, 1971, т. 7, с. 242.
4. Бабаян Г.Г., Тер-Аракелян К.А. – Арм. хим. ж., 1972, т. 25, № 3, с. 195–198.
5. Бабаян Г.Г., Тер-Аракелян К.А. – Арм. хим. ж., 1971, т. 24, № 12, с. 1054–1057.
6. Шурдумов Г.К., Черкесов З.А., Шурдумов Б.К. – ЖНХ, 2000, № 10, с. 1738–1740.
7. Бабаян Г.Г., Тер-Аракелян К.А. и др. Конверсионный потенциал Армении и программы МНТЦ, Ер., 2000, с. 225–228.
8. Книпович Ю.Н., Морчевский Ю.В. Сб.: Анализ минерального сырья. Л.: Изд-во ГНТИ (хим. лит.), 1959, с. 109.

Ժ.Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ռ.Տ. ՄԿՐՏՉԱՆ, Կ.Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Հ.Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ,
Ջ. Ռ. ԱՆԴՐԵԱՍՅԱՆ, Ս.Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՖՏՈՐԻՏՐԱՏՆԵՐԻՑ ԵՎ
ՖՏՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻՑ ԲԱՂԿԱՑԱԾ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՖԻԶԻԿԱ-
ԹԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ:
 $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Ամփոփում

Կատարվել են $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$ համակարգի թերմոգրաֆիկ, ռենտգենա-
գրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկ ուսումնասիրություններ և ցույց է տրվել, որ այդ
երկկոմպոնենտ համակարգում առաջանում է պինդ լուծույթների անընդհատ

շարք, որի մինիմումը համապատասխանում է 896°C ջերմաստիճանին և 75 մոլ. տոկոս Rb_3AlF_6 պարունակությամբ:

Zh. Kh. GRIGORIAN, R.T. MKRTCHIAN, K.A. TER-ARAKELIAN, G.G. BABAYAN,
J.R. ANDREASIAN, S.K. GRIGORIAN

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF SYSTEMS FROM ALKALINE
METALS FLUOROYTTRATEES AND FLUOROALUMINATES.
MELTING DIAGRAM OF SYSTEM $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$

Summary

Thermographic, crystallooptic and roentgeno-phase investigation of $\text{Rb}_3\text{AlF}_6\text{--K}_3\text{YF}_6$ system has been carried out. It has been shown that the melting diagram of this system presents itself a continous row of solid solutions with minimum at 896°C and 75 mol.% Rb_3AlF_6 content.