

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.16+546.33+546.34+549.7

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,  
 СОДЕРЖАЩИХ  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$

III. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$

Г. Г. БАБАЯН, Р. С. ЕДОЯН и М. Г. МАНВЕЛЯН

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Показано, что диаграмма плавкости представляет бинарную систему с простой эвтектикой при 67,8° моле  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

Использование литиевых соединений для интенсификации процесса электролитического получения алюминия перспективно. Однако, литературные данные не дают полного представления о диаграмме состояния и составах существующих фаз.

В известных работах, относящихся к указанной системе, имеются противоречивые данные. Так, Дросбах [1], исследовавший систему  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  термическим методом, считает, что при кристаллизации расплавов, содержащих от 0 до 100%  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , образуется непрерывный ряд твердых растворов с малым интервалом начала и конца кристаллизации, равным 10—15°С, а Петров [2], изучая ту же систему термическим и кристаллооптическим методами, получил диаграмму, изображающую систему с простой эвтектикой при содержании 62% (вес.)  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Кроме этих данных известно, что в природе встречается минерал, представляющий собой соединение состава 50% (мол.)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и 50% (мол.)  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  ( $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ), названный криолитионитом, рентгенографическое изучение которого было проведено Мензером [3]. Белецким и Саксоновым [4] было произведено рентгенографическое исследование сплавов данной системы. Было показано, что в системе  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  существуют три химических соединения. Первое из них образуется примерно при 30% (вес.) литиевого криолита, что соответствует формуле  $\text{Na}_6\text{Li}_3\text{Al}_3\text{F}_{18}$ . С увеличением в сплаве количества  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  образуется второе соединение, состав которого отвечает формуле  $\text{Na}_3\text{Li}_6\text{Al}_3\text{F}_{18}$ . Дальнейшее увеличение количества  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  (до 80 вес. %) приводит к образованию еще одного соединения, отвечающего формуле  $\text{Li}_{15}\text{Na}_3\text{Al}_6\text{F}_{36}$ .

Таким образом, ознакомление с литературными данными показало, что в настоящее время отсутствует ясное представление о диаграмме плавкости вышеуказанной системы, точное знание которой необходимо для построения диаграммы плавкости системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ — $\text{K}_3\text{AlF}_6$ .

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  были синтезированы натриевый и литиевый криолиты путем расплав-

ления в платиновом тигле смесей  $\text{NaF}-\text{AlF}_3$  и  $\text{LiF}-\text{AlF}_3$  в эквивалентных соотношениях. После их получения отбиралась средняя проба для анализа, результаты которого приведены в таблице 1.

Таблица 1

Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %	Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %
Na	32,85	31,20	Li	12,9	13,0
Al	12,85	13,80	Al	16,6	16,5
F	54,30	54,11	F	70,3	69,3

Состав полученных продуктов близок к расчетным значениям. Диаграмма плавкости системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$  строилась на основании температурных эффектов, отвечающих превращениям, происходящим при охлаждении расплавов. Термограммы записывались на саморегистрирующем пирометре Курнакова при помощи платина-платинородиевой термодпары. В качестве эталона использовалась прокаленная окись алюминия. Вследствие сильной химической агрессивности продуктов запись термограмм проводилась в платиновом тигле. Термодпара предварительно калибровалась по температурам плавления следующих соединений  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  или  $\text{NaCl}$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

После кристаллизаций некоторые образцы подвергались химическому анализу. Так как улетучивание не превышало 1—1,5%, можно считать, что полученные сплавы по составу практически не отличаются от исходных смесей.

Для построения диаграммы плавкости исследуемой системы было произведено детальное исследование 29 образцов (табл. 2), содержащих от 100%  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  до 100%  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . По результатам термографических и кристаллооптических исследований была построена диаграмма плавкости системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

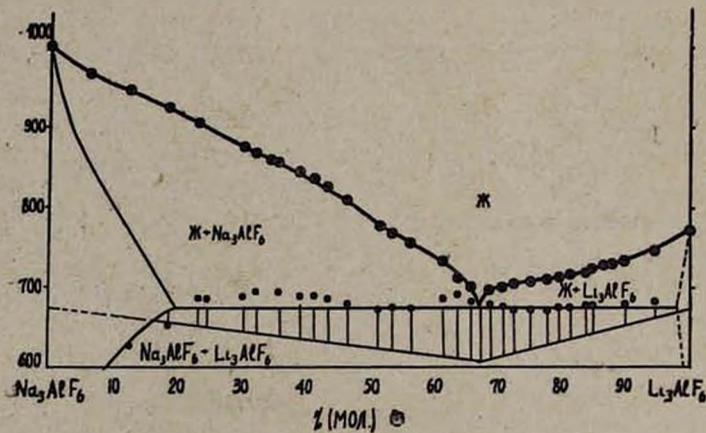
Как видно из рисунка 1, диаграмма плавкости представляет собой бинарную систему с простой эвтектикой при 67,8% (мол.)  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Кристаллооптические данные, приведенные в таблице 3 и на рисунках 2 и 3, подтверждают, что система  $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Li}_3\text{AlF}_6$  имеет простой эвтектический характер.

Таблица 2

№№ п/п	Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Эффекты		
	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{Li}_3\text{AlF}_6$	$\text{Na}_3\text{AlF}_6$	$\text{Li}_3\text{AlF}_6$	$t_1$	$t_2$	$t_3$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	100	0	100	0	1000		
2	95	5	99,62	6,38	981		
3	90	10	87,41	12,59	962		
3	85	15	31,39	18,61	940		
5	80	20	75,53	24,47	910	682	575.

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
6	75	25	69,82	30,18	890	695	543
7	73	27	67,61	32,39	870	695	578
8	70	30	64,29	35,71	860	695	533
9	67	33	61,02	38,98	845	697	533
10	65	35	58,88	41,12	835	693	515
11	63	37	56,78	43,22	825	683	510
12	60	47	53,64	46,36	807	680	513
13	55	45	48,53	51,47	788	682	
14	50	50	43,54	56,46	752	670	
15	45	55	38,68	61,32	734	677	
16	40	60	33,95	66,05	713	689	
17	37	63	31,17	68,83	710	690	
18	35	65	29,34	70,66	706	680	
19	33	67	27,53	72,47	704	670	587
20	30	70	24,84	75,16	700	670	587
21	27	73	22,18	77,82	710	662	575
22	25	75	20,45	79,55	716	670	585
23	23	77	18,72	81,28	720	675	590
24	20	80	16,16	83,84	725	670	582
25	17	83	13,63	86,37	725	680	585
26	15	85	11,97	88,03	—	680	582
27	13	87	10,27	89,73	730	680	582
28	7	93	5,48	91,12	743	685	585
29	0	100	0,00	100	770	—	—

Рис. 1. Диаграмма плавкости системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Li}_3\text{AlF}_6$ .

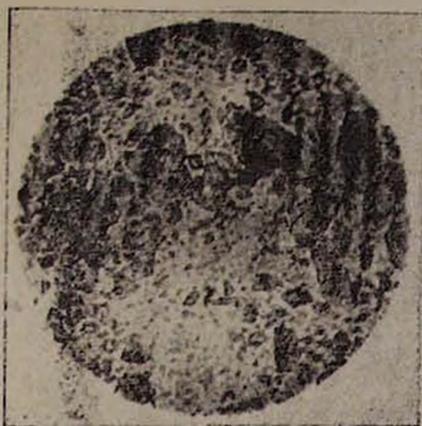


Рис. 2. Микрофотография сплава состава  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ —11,97% (мол.) и 88,03% (мол.)  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Увеличено в 225 раз.

Рис. 3. Микрофотография сплава состава 24,84% (мол.)  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и 75,16% (мол.)  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Увеличено в 672 раза\*.

Таблица 3

Сплав в вес. %	Кристаллооптическая характеристика сплава
1. 95% $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ + 5% $\text{Li}_3\text{AlF}_6$	<p>В основном неправильные и округлые кристаллы натриевого криолита. У многих кристаллов заметно слабое дву- преломление и полисинтетические двойники. Между отдельными кристаллами криолита тонкодисперсные переплетения двух фаз, близкие по структуре к эвтектике. На многих кристаллах криолита включения высокосветопреломляющей фазы.</p>
2. 70% $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ + 30% $\text{Li}_3\text{AlF}_6$	<p>Значительно больше агрегаций, близких к эвтектике.</p>
3. 45% $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ + 55% $\text{Li}_3\text{AlF}_6$	<p>В основном с микроэвтектической структурой. Первичные округлые кристаллы натриевого криолита и вокруг них эвтектика. Большинство агрегаций и кристаллов натриевого криолита покрыто высокосветопреломляющими кристаллами размером до 2—3 м.</p>
4. 30% $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ + 70% $\text{Li}_3\text{AlF}_6$	<p>Агрегации в основном с микроэвтектической структурой. Незначительное количество среди этих агрегаций занимают округлые первичные выделения, близкие к натриевому криолиту. Большая часть агрегаций покрыта высокосветопреломляющими кристаллами. Отдельные октаэдры.</p>
5. 15% $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ + 85% $\text{Li}_3\text{AlF}_6$	<p><math>\text{Li}_3\text{AlF}_6</math> в основном в виде слабодву- преломляющих кристаллов. Часть из них с полисинтетическими двойниками. Незначительное количество агрегаций с эвтектической структурой. Многие кристаллы литиевого криолита покрыты мелкими высокопреломляющими кристаллами (1—2%) октаэдров, похожими на (<math>\gamma</math>-<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>).</p>

Кристаллооптические исследования проведены Ю. П. Павловым (ВАМИ).

## Обсуждение результатов

Данные термического и кристаллооптического анализов показали, что система содержит простую эвтектику при температуре  $680^{\circ}\text{C}$  и 67,8% моль  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ . Следовательно, данные Дросбах [1], указывающие на образование непрерывного ряда твердых растворов, неточны. Полученные нами данные по части ликвидуса хорошо согласуются с данными Петрова [2]. Относительно „криолит-нонита“, а также соединений  $\text{Na}_6\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{18}$ ,  $\text{Li}_6\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_{18}$  и  $\text{Na}_3\text{Li}_{15}\text{Al}_6\text{F}_{36}$ , образование которых было показано при рентгенографическом исследовании системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$ , можно сказать, что образование этих соединений из расплавов не происходит. Однако, это не исключает возможность их образования; так, можно предположить, что указанные соединения образуются при охлаждении сплавов ниже  $680^{\circ}\text{C}$ , т. е. данные соединения образуются в результате взаимодействия исходных компонентов в твердом состоянии. Правда, нами не производилось исследование образцов в твердом состоянии, однако можно указать на наличие ряда эффектов ниже линии ликвидуса, указывающее на возможное взаимодействие в твердом состоянии.

Ереванский научно-исследовательский институт  
Госхимкомитета СССР

Поступило 17 XII 1965.

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$  և  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐԻ  
ՖԻԶԻԿԱԼ-ԳԻՄՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ

III.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  ՄԻՍՏԵՄԻ ՀԱՆՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ռ. Ս. ԵԴՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կատարվել է  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ — $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  սիստեմի թերմոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ հալման դիագրամը 67,8% մոլ  $\text{Li}_3\text{AlF}_6$  պարունակության դեպքում ներկայացնում է պարզ էվտեկտիկալով բինար սիստեմ:

Կրիտիկո-իննիտը ( $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ), որպես հալտնի միներալ, հալման դիագրամի վրա հանդես չի գալիս: Հավանական է, որ վերջինս առաջանում է էվտեկտիկական կետից ցածր ջերմաստիճանում, պինդ ֆազում:

Այդ ենթադրությունը հաստատվում է թերմոգրամների վրա  $680^{\circ}$ -ից ցածր թերմիկ էֆեկտներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Drossbach, Z. Elektrochem., 42, 65 (1936).
2. В. И. Петров, „Исследование важнейших физико-химических свойств нового электролита для алюминиевой ванны на основе частичной замены натриевого криолита литиевым“. Диссертация, ВАМИ, Ленинград, 1954.
3. С. Menzer, Z. Kristallogr., 75, 265 (1930).
4. М. В. Белецкий. Ю. Г. Саксонов, ЖНХ, 2, 414 (1957).