

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.32+546.33+546.34

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,
 СОДЕРЖАЩИХ Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

IV. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ РЯДА РАЗРЕЗОВ
 ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6

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

Построены диаграммы плавкости 10 разрезов, исходящих из угла натриевого криолита с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1; 8:2; 7:3; 1:1; 3:7; 1:9; и изоконцентраты 20, 50, 80 и 90% вес. Na_3AlF_6 . Линии ликвидуса первых трех разрезов состоят из восьми кривых, четвертого из двух, пятого из четырех, шестого из двух, седьмого и восьмого из трех, девятого из двух и наконец десятого из одной кривой первичных выделений твердых фаз системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Составы тройных сплавов были взяты на разрезах, исходящих из угла натриевого криолита с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1; 8:2; 7:3; 1:1; 3:7 и 1:9, а также на изоконцентратах 20, 50, 80 и 90% вес. Na_3AlF_6 . Сплавы этих разрезов изучались методом термического анализа, путем записи на пирометре кривых охлаждения. На основании этих данных построены диаграммы плавкости указанных резервов и диаграмма плавкости системы Na_3AlF_6 — K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1 (рис. 1). Линия ликвидуса состоит из восьми кривых: первичной кристаллизации натриевого криолита, соединения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы K_3AlF_6 . Первые две кривые пересекаются в точке при температуре 830° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Вторая и третья кривые пересекаются в точке при температуре 825° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$. Третья и четвертая кривые пересекаются в точке при температуре 838° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации

$5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Четвертая и пятая кривые пересекаются в точке при температуре 830° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$. Пятая и шестая кривые пересекаются в точке при температуре 826° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации

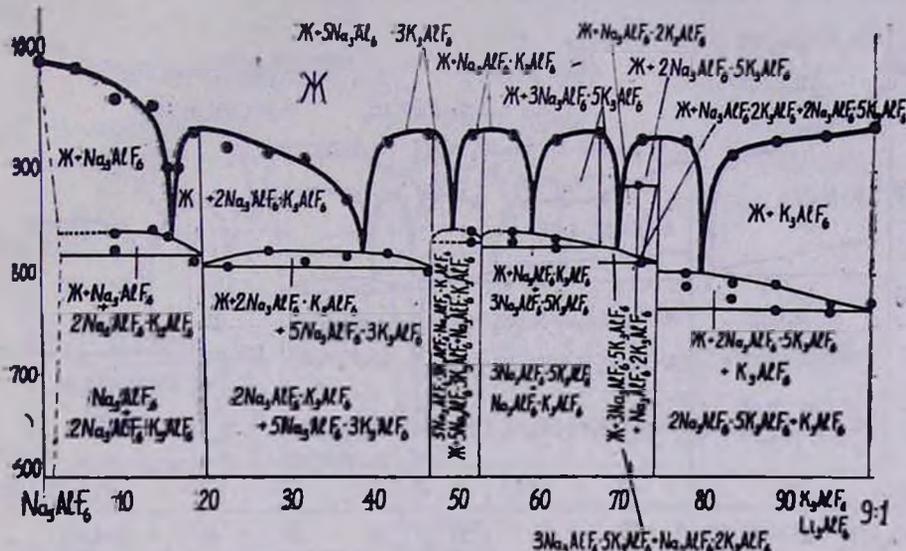
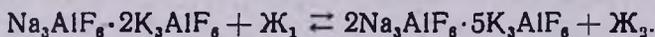


Рис. 1. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 9:1.

$3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$. Пересечение кривых первичного выделения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ дает точку с температурой 870° , лежащую на кривой, вдоль которой протекает реакция



Пересечение кривых первичного выделения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы K_3AlF_6 дает точку, при температуре 790° , на моновариантной кривой, соответствующей совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и K_3AlF_6 .

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 8:2 (рис. 2). Линия ликвидуса состоит из восьми кривых: первичной кристаллизации натриевого криолита, соединения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $3\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_3\text{AlF}_6$, соединения $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы K_3AlF_6 . Первые две кривые пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$. Вторая и третья кривые пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$. Третья и четвертая кривые пе-

ресекаются в точке при температуре 825° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $5\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_2\text{AlF}_6$ и $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$. Четвертая и пятая кривые пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$ и $3\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$. Пятая и шестая кривые

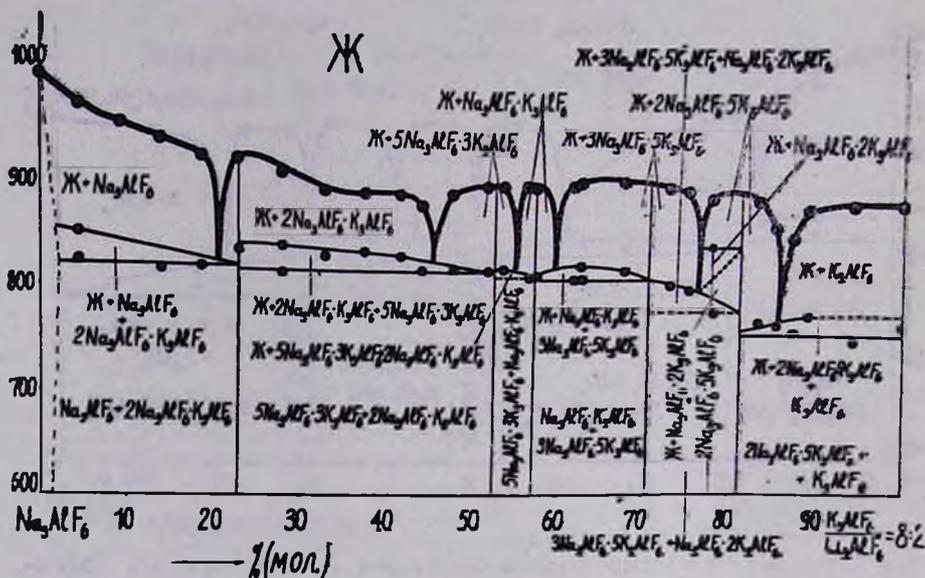
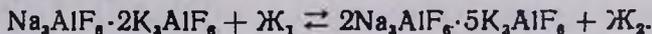


Рис. 2. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 8:2.

пересекаются в точке при температуре 820° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации $3\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ с $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$. Пересечение кривых первичного выделения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$ и фазы $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ дает точку с температурой 840° , лежащую на кривой, вдоль которой протекает реакция



Пересечение кривых первичного выделения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и фазы K_2AlF_6 дает точку, лежащую при температуре 778° на моновариантной кривой, соответствующей совместной кристаллизации $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и K_2AlF_6 .

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 7:3 (рис. 3). Линия ликвидуса состоит из восьми кривых: первичной кристаллизации натриевого криолита, соединения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $5\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $3\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{K}_2\text{AlF}_6$, соединения $2\text{Na}_2\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_2\text{AlF}_6$ и соединения $2\text{K}_2\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_2\text{AlF}_6$. Линии моновариантных равновесий пересекаются в точках, лежащих соответственно при температурах: 818° , 817° , 810° , 800° , 805° , 755° . В от-

личие от вышеуказанных разрезов на этой диаграмме плавкости при высоких концентрациях литиевого криолита (выше 96,8% моль $K_3AlF_6 + Li_3AlF_6$) имеется линия моновариантного равновесия, отвечающая первичному выделению соединения состава $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$.

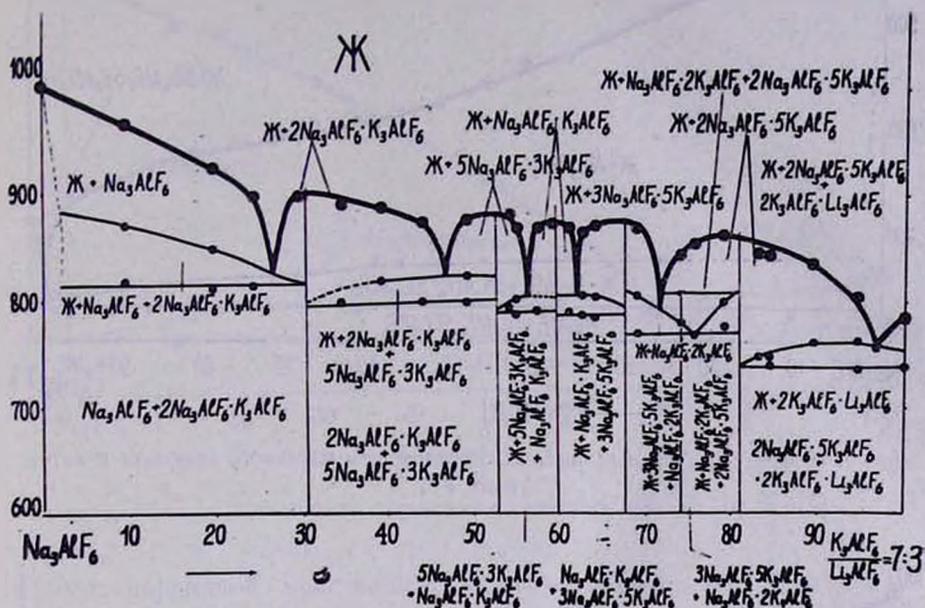


Рис. 3. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 7:3.

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 1:1 (рис. 4). Линия ликвидуса состоит из двух кривых: первичной кристаллизации фазы — Na_3AlF_6 , занимающей основную часть диаграммы плавкости и очень узкого участка кривой, отвечающей кристаллизации $3Na_3AlF_6 \cdot 5K_3AlF_6$. Эти кривые пересекаются в точке при температуре 638° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$.

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 3:7 (рис. 5). Линия ликвидуса состоит из четырех кривых: первичной кристаллизации фазы — Na_3AlF_6 , кристаллизации фазы — Li_3AlF_6 , первичной кристаллизации фазы — Na_3AlF_6 (второй участок) и первичной кристаллизации $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$.

Первые две кривые пересекаются в точке при температуре 668° , которая находится на линии моновариантного равновесия и отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и Li_3AlF_6 фаз. Вторая и третья кривые пересекаются в точке при температуре 640° , лежащей на той же линии моновариантного равновесия, отвечающей совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и Li_3AlF_6 фаз.

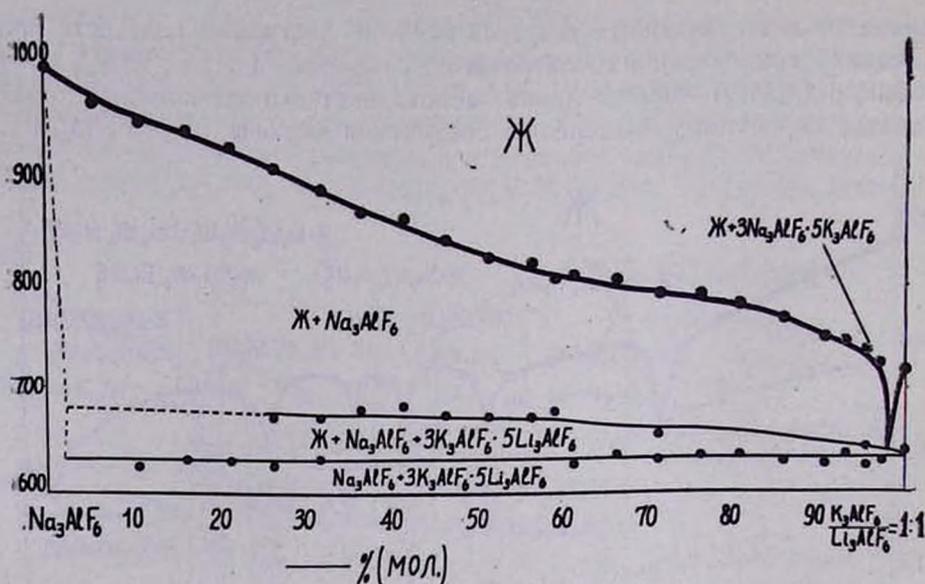


Рис. 4. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 1:1.

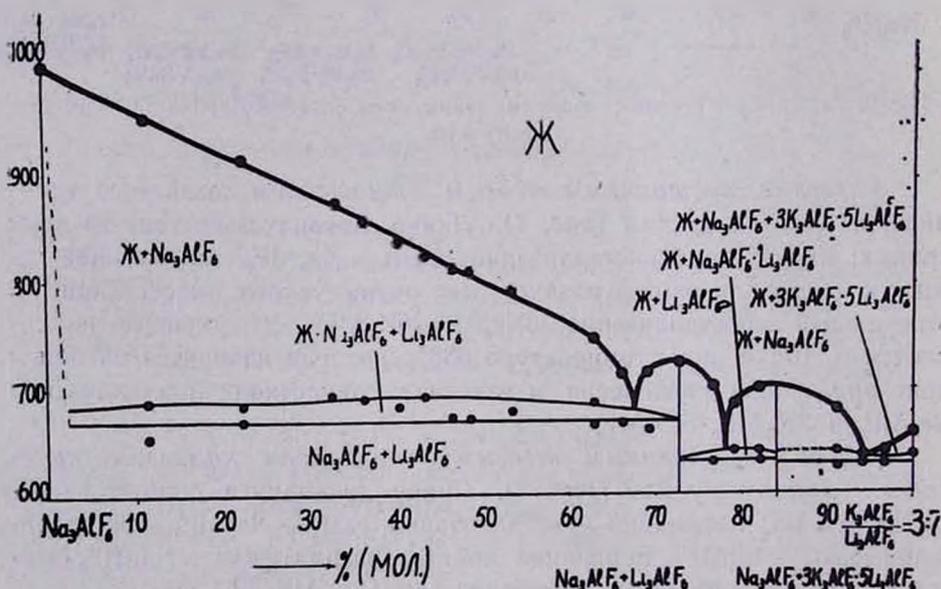


Рис. 5. Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 3:7.

И, наконец, пересечение третьей и четвертой кривых (температура 636°) лежит на линии моновариантного равновесия, отвечающей совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$ фаз.

Разрез с постоянным весовым отношением калиевого криолита к литиевому 1:9 (рис. 6). Линия ликвидуса состоит из двух

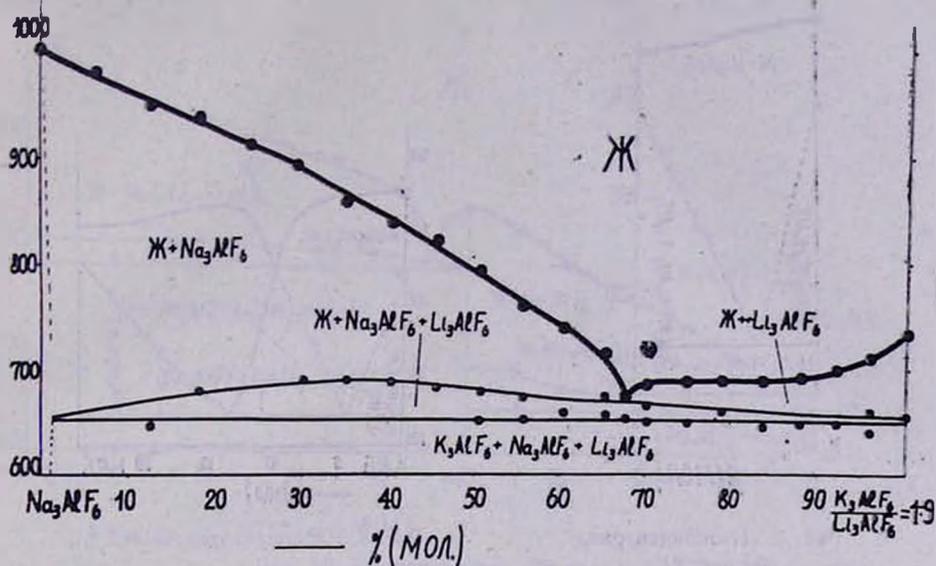


Рис. 6. Разрез с постоянным отношением калиевого криолита к литиевому 1:9.

кривых первичной кристаллизации фазы Na_3AlF_6 и первичной кристаллизации фазы Li_3AlF_6 . Пересечение этих двух кривых линий на точке при 664° отвечает совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и Li_3AlF_6 фаз.

Изоконцентрат 90% вес. Na_3AlF_6 (рис. 7). Линия ликвидуса состоит из одной кривой, отвечающей первичному выделению фазы Na_3AlF_6 .

Изоконцентрат 80% вес. Na_3AlF_6 (рис. 8). Линия ликвидуса состоит из двух кривых: кривой, отвечающей первичному выделению $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и кривой, отвечающей первичному выделению Na_3AlF_6 фазы. Пересечение этих двух кривых при температуре 820° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы Na_3AlF_6 .

Изоконцентрат 50% вес. Na_3AlF_6 (рис. 9). Линия ликвидуса состоит из трех кривых: кривой, отвечающей первичному выделению $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$; кривой, отвечающей первичному выделению $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ и кривой фазы Na_3AlF_6 . Пересечение первых двух кривых при температуре 838° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{K}_3\text{AlF}_6$ и $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$. Пересечение второй и третьей кривых при температуре 813° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации $5\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{K}_3\text{AlF}_6$ и фазы Na_3AlF_6 .

Изоконцентрат 20% вес. Na_3AlF_6 (рис. 10). Линия ликвидуса состоит из трех кривых: кривой, отвечающей кристаллизации фазы $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$; кривой, отвечающей первичной кристаллизации фазы

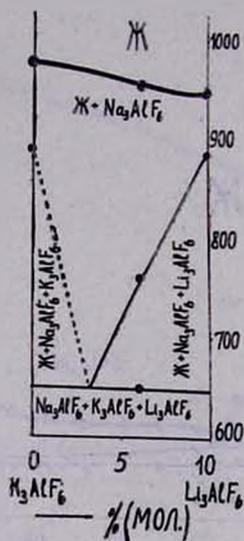


Рис. 7. Изоконцентрат, 90 вес. %.

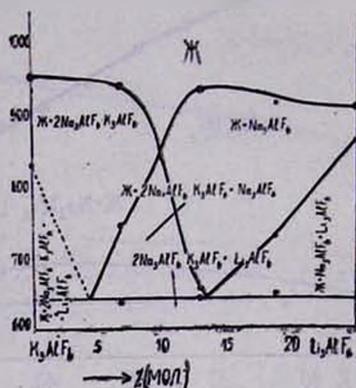


Рис. 8. Изоконцентрат, 80 вес. %.

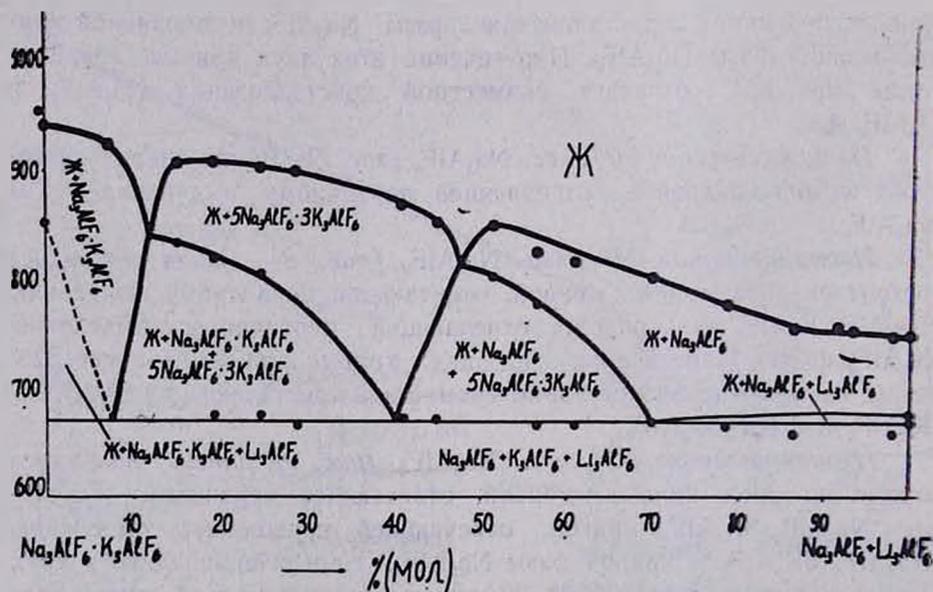


Рис. 9. Изоконцентрат, 50 вес. %.

Na_3AlF_6 , и кривой, отвечающей первичному выделению Li_3AlF_6 фазы. Пересечение первых двух кривых при температуре 780° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации Na_3AlF_6 и $2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{K}_3\text{AlF}_6$. Пересечение второй и третьей кривых при температуре

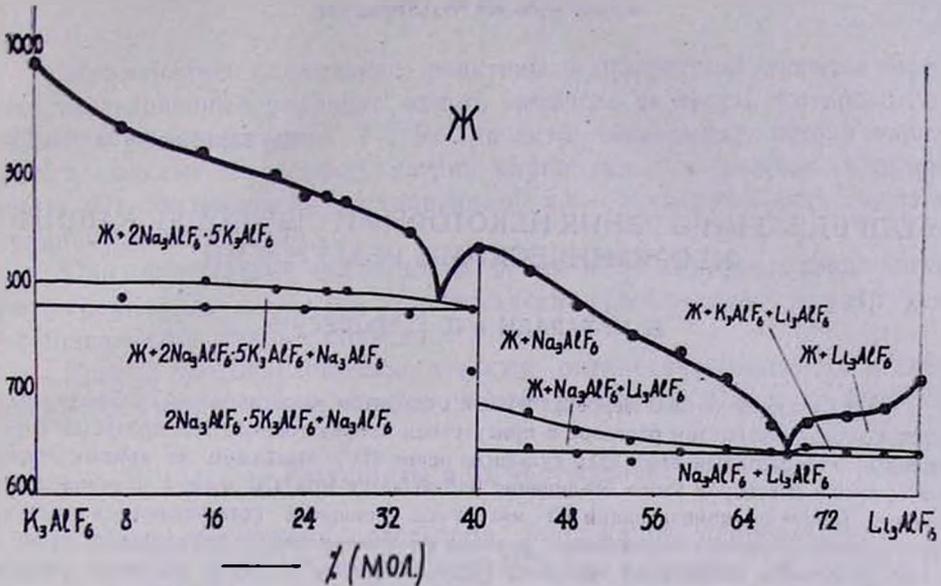


Рис. 10. Изоконцентрат, 20 вес. %.

637° лежит на моновариантной линии совместной кристаллизации Na₃AlF₆ и Li₃AlF₆ фаз.

Ереванский научно-исследовательский институт химии

Поступило 24 V 1966

Na₃AlF₆, K₃AlF₆ և Li₃AlF₆ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

IV. Na₃AlF₆-K₃AlF₆-Li₃AlF₆ ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՄԻՍՏԵՄՄ ՄԻ ԵԱՐՔ ՀԱՏՎԱԾՆԵՐԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԵՐԸ

Ի. Ս. ԵՂՈՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ և Մ. Գ. ՄԱՆՎԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Կառուցված են վերոհիշյալ երկուպոնենտ սխեմի տասը հատվածի հալման դիագրամները, ընդ որում այդ հատվածներից վեցը դուրս են գալիս Na₃AlF₆ գազաթից և K₃AlF₆/Li₃AlF₆=9:1, 8:2, 7:3, 3:7 և 1:9 հաստատուն կշռալին բաղադրությամբ, իսկ մյուս չորս հատվածները համապատասխանում են 20, 50, 80 և 90 կշռալին տոկոսով Na₃AlF₆ հաստատուն պարունակությամբ:

Առաջին, երկրորդ և երրորդ հատվածների հալման դիագրամների լիկվիդոսները բաղկացած են 8-ական միավարիանտ կորերից, չորրորդը՝ 2, հինգերորդը՝ 4, վեցերորդը՝ 2, յոթերորդը և ութերորդը՝ 3, իներորդը՝ 2 և տասներորդը՝ 1 կորից: