

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.34 + 546.35 + 546.621

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ
 ИЗ ФТОРАЛЮМИНАТОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

I. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6

Г. Г. БАБАЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и С. А. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР

Поступило 14 XI 1969

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 . Показано, что эти вещества образуют одно инконгруэнтно плавящееся соединение состава $\text{LiRb}_2\text{AlF}_6$.

Рис. 2, табл. 3, библи. ссылки 5.

До настоящего времени комплексные соединения, состоящие из фторалюминатов щелочных металлов, недостаточно изучены.

Системы, содержащие фториды щелочных металлов и фторид алюминия, впервые изучены Пушиным и Басковым [1]. Позднее изучением этих систем занялись Федотьев и Тимофеев [2] и Дергунов [3]. Исследованиями авторов подтверждается образование конгруэнтно плавящихся соединений типа Me_3AlF_6 (где Me — щелочной металл). Однако данные, опубликованные разными авторами о температурах плавления этих соединений, противоречивы. Система, содержащая Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 , подробно изучена [4], но литературные сведения о системе, содержащей Li_3AlF_6 , Rb_3AlF_6 и Cs_3AlF_6 , отсутствуют.

Для восполнения этого пробела необходимо исследование бинарной системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 , результаты которого будут использованы при построении диаграммы плавкости системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Необходимые для изучения системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 фторалюминаты лития и рубидия были приготовлены из химически чистых фторидов алюминия, лития и рубидия путем растворения эквимолекулярных количеств AlF_3 в расплавах LiF и RbF при 850—950°. Во избежание нарушения стехиометрического состава синтезируемого соединения из-за большой летучести фторида алюминия количество последнего в исходной шихте превышало расчетное значение. Величина излишка AlF_3 для данных условий была предварительно определена опытным путем. Это дало возможность изготовить в достаточных количествах фторалюминаты лития и рубидия состава Li_3AlF_6 .

и Rb_2AlF_6 с удовлетворительной точностью. Средние пробы, отобранные из приготовленных солей, были подвергнуты химическому анализу (табл. 1).

Таблица 1

Химические составы средних проб

Элементы	Расчетный состав, вес. %	Содержание, вес. %	Элементы	Расчетный состав, вес. %	Содержание, вес. %
Li	12,9	12,6	Rb	64,4	64,0
Al	16,6	16,4	Al	6,8	7,0
F	70,5	70,9	F	28,8	29,2

Как видно из таблицы, составы полученных продуктов близки к расчетным.

Диаграмма плавкости системы $Li_3AlF_6-Rb_2AlF_6$ строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов.

Термограммы для каждого расплава записывались на саморегистрирующем дериватографе „МОМ“ с использованием платина—платинородиевой термодпары. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия. Ввиду сильной агрессивности исследуемых веществ их синтез 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 [5]. Однако полученные сплавы по составу практически не отличались от исходных смесей.

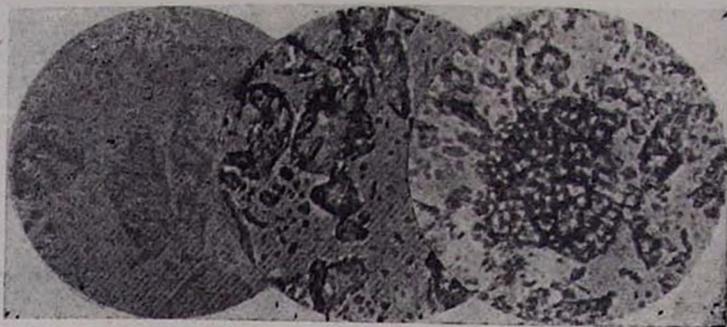
Для построения диаграммы плавкости системы $Li_3AlF_6-Rb_2AlF_6$ было произведено детальное исследование 25 образцов, содержащих от 100% Li_3AlF_6 до 100% Rb_2AlF_6 с интервалом 2—5%. В некоторых случаях запись термограммы повторялась для подтверждения наличия сингулярных точек. С помощью полученных термограмм были определены температуры фазовых превращений (табл. 2).

Таблица 2

Составы и температуры превращений образцов

Содержание Li_3AlF_6 в образце, мол. %	Температуры фазовых превращений, °C		
	t_1	t_2	t_3
0			
100	780	—	—
97,8	766	—	618
95,6	762	—	618
93,2	750	—	618
90,7	735	—	619
88,0	720	—	619
85,2	698	—	619
82,0	685	—	618
78,8	655	—	621
74,9	640	—	620
71,0	—	—	618
66,7	638	—	618
62,1	659	—	619
56,9	680	—	619
50,0	699	—	620
44,9	709	—	619
38,2	732	716	618
33,3	775	718	618
30,2	792	720	—
25,0	819	718	—
21,4	837	712	—
17,6	860	710	—
11,4	885	702	—
4,8	919	698	—
0,0	930	—	—

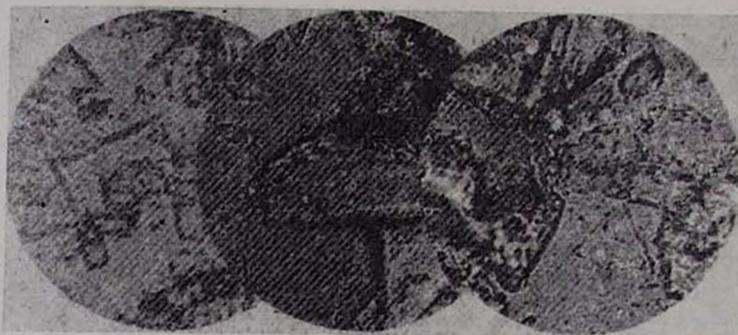
Ряд образцов был исследован кристаллооптически (табл. 3 и рис. 1).



а

б

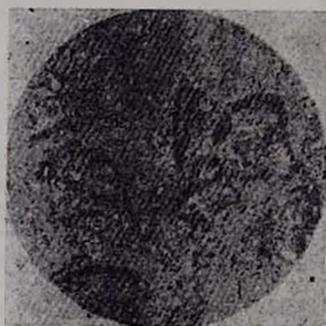
в



г

д

е



ж

Рис. 1. Микрофотографии образцов.

Таблица 3

Результаты кристаллооптических исследований

Состав образца, мол. %	Индекс микрофотографии образца на рисунке 1	Кристаллическая характеристика образца
100% Li_3AlF_6	а увеличено в 180 раз	Игольчатые слабодвупреломляющие кристаллы с хорошо выраженной спайностью. Часть из них с полисинтетическими двойниками. Показатель преломления $N < 1,408$. Интерференционная окраска серая. Кристаллы в основном образуют агрегаты. Оптически положительное погасание косое. Угол погасания $50-55^\circ$.
35,6% Li_3AlF_6 + +4,4% Rb_3AlF_6	б увеличено в 200 раз	В основном наблюдаются кристаллы Li_3AlF_6 ; видны также кристаллы новообразованного соединения.
71% Li_3AlF_6 + +29% Rb_3AlF_6	в увеличено в 200 раз	Наблюдаются две фазы: Li_3AlF_6 и новообразованное соединение. Отчетливо видно эвтектическое прорастание двух фаз.
50% Li_3AlF_6 + +50% Rb_3AlF_6	г увеличено в 200 раз	В поле наблюдения значительное место занимают кристаллы новообразованного соединения. Видны первичные выделения, близкие к фторалюминату лития.
33,3% Li_3AlF_6 + +66,7% Rb_3AlF_6	д увеличено в 200 раз	Наблюдаются кристаллы неправильной формы. Двупреломление меньше 0,01. Интерференционная окраска серая. Показатель преломления $N = 1,422$.
21,4% Li_3AlF_6 + +78,6% Rb_3AlF_6	е увеличено в 200 раз	Наблюдаются две фазы: Rb_3AlF_6 и новообразованное соединение. Кристаллы покрыты борзками.
100% Rb_3AlF_6	ж увеличено в 180 раз	Видны изотропные кристаллы неправильной формы. Показатель преломления $N = 1,414$.

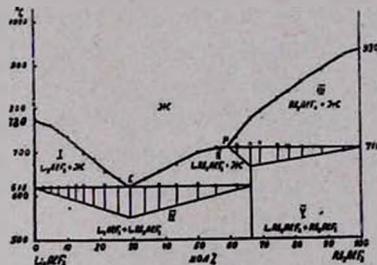


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6$.

По результатам термографических и кристаллооптических исследований построена диаграмма плавкости системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ (рис. 2), содержащая пять полей кристаллизации образующегося и исходных соединений.

Таким образом, диаграмма плавкости системы $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ содержит одно инконгруэнтно плавящееся соединение типа двойной соли фторалюминатов лития и рубидия.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՖՏՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻՑ
ԲԱՂԿԱՑԱԾ ՍԻՍՏԵՄԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՎՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

2. Գ. ԲԱՐԱՑԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ս. Ա. ԲԱՐԱՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Կատարվել է $\text{Li}_3\text{AlF}_6-\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ սխտեմի թերմոգրաֆիկ և բյուրեղագույ-
տիկական ուսումնասիրություն: Ցույց է տրվել, որ այդ նյութերն առաջաց-
նում են մեկ ինկոնգրուենտ հալվող $\text{LiRb}_3\text{AlF}_6$ միացությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Н. А. Пушкин, А. В. Басков, ЖРХО, 45, 82 (1913).
2. П. П. Федотьев, К. Тимофеев, Металлургия, 7, 60 (1933).
3. Е. П. Дергунов, ДАН СССР, 60, 1185 (1948).
4. Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 20, 503 (1967).
5. А. П. Белоусова, И. В. Власова, С. Б. Степина, В. Е. Плущева, Сб. докладов II Всесоюзного совещания по редким и щелочным элементам, Новосибирск, 1967, стр. 394.