

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.16+546.34+546.36

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ
 ФТОРАЛЮМИНАТОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ
 МЕТАЛЛОВ

III. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6

Г. Г. БАБАЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН, С. Г. ГАМБАРЯН и Р. Т. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 IV 1971

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 . Показано, что эти вещества образуют два химических соединения: $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, распадающиеся при температурах выше 628 и 680°. Диаграмма плавкости исследованной системы содержит поля кристаллизации твердых растворов.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 2.

Настоящее исследование является продолжением нашей работы по изучению системы фторалюминатов редких щелочных металлов [1—2]. Полученные результаты будут использованы при построении диаграммы плавкости тройной системы Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Гексафторалюминаты лития и цезия, необходимые для изучения системы Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 , были приготовлены из химически чистых фторидов алюминия, лития и цезия путем растворения эквимолекулярных количеств AlF_3 в расплавах LiF и CsF при 850—950°. Сплавление производилось в платиновой посуде по методике [1]. Химический анализ средних проб, отобранных из приготовленных солей, показал, что составы полученных продуктов близки к расчетным. Диаграмма плавкости системы Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов и определенным по методике, аналогичной описанной [1].

Для построения диаграммы плавкости исследуемой системы было проведено детальное изучение 30 образцов, содержащих от 100% Li_3AlF_6 до 100% Cs_3AlF_6 . Некоторые образцы подвергались кристаллооптическому анализу (табл.). По результатам термографических и кристаллооптических исследований построена диаграмма плавкости систе-

мы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ (рис.), содержащая 14 полей кристаллизации исходных и новообразованных фаз.

Полиморфный переход высокотемпературной модификации гексафторалюмината лития в низкотемпературную происходит крайне медленно, что значительно затрудняет его обнаружение. Однако при исследовании трехкомпонентной смеси, содержащей Li_3AlF_6 , Rb_3AlF_6 и Cs_3AlF_6 , полиморфный переход $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ в $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ хорошо прослеживается и становится возможным установить его температуру — 622° .

Таблица

Результаты кристаллооптических исследований

Со держание Li_3AlF_6 в образце, % ↓ ол. %	Кристаллооптическая характеристика образца
93,0	В основном наблюдаются кристаллы Li_3AlF_6 . Видны также бесцветные кристаллы короткопризматической, тонкопризматической формы, соответствующие фазе $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ с положительным удлинением $N_g \parallel C$. Спайность отсутствует. $n_g=1,440$; $n_p=1,429$. $n_g-n_p=0,011$.
64,2	Наблюдаются две фазы: $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Формы роста кристаллов характерны для обеих фаз.
54,2 (образец закален при 690°)	В основном присутствуют кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Наблюдается также значительное количество дендрообразных изотропных кристаллов фазы δ , показатель преломления которых $n = 1,394$. Двухфазность образца объясняется несовершенностью закалки.
50,0	Наблюдаются кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.
40,0	В поле наблюдения основное место занимают кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и бесцветные кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, имеющие таблитчатую, призматическую и тонкопризматическую формы. Сингония гексагональная $Z = 3$; удлинение положительное. $N_g \parallel C$. Спайность отсутствует. $n_g = 1,448$; $n_p = 1,431$; $n_g - n_p = 0,017$. Видны первичные выделения фазы δ .
34,8	В основном наблюдаются фазы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Присутствует незначительное количество дендрообразных изотропных кристаллов.
33,3	Наблюдаются кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.
14,9	В основном присутствуют игольчатые тонкопризматические кристаллы фазы E^* с $n_g = 1,450$; $n_p = 1,439$; $n_g - n_p = 0,011$. Удлинение положительное. $N_g \parallel C$. В незначительном количестве присутствуют кристаллы $\text{Li}_3\text{AlF}_6\cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.

Образующиеся в системе $\text{Li}_3\text{AlF}_6\text{—Cs}_3\text{AlF}_6$ твердые растворы, имеющие температурный максимум на кривой ликвидуса, с понижением температуры до 560° распадаются с образованием кристаллической смеси

α - Li_3AlF_6 и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$. Последнее соединение в чистом виде образуется при температуре ниже 628° и содержании 50 мол. % Cs_3AlF_6 в результате реакции в твердофазном состоянии. В исследуемой системе образуются также инконгруэнтно плавящееся соединение $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и твердые растворы на основе Cs_3AlF_6 .

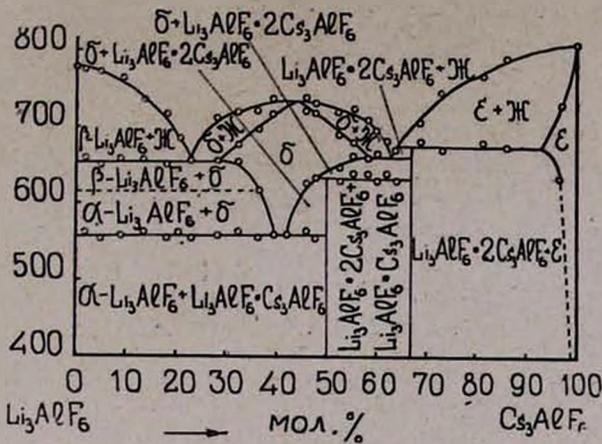


Рис. Диаграмма плавкости системы Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 .

Таким образом, диаграмма плавкости системы Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 представляет бинарную систему с инконгруэнтно плавящимся соединением, твердыми растворами с максимумом на кривой ликвидуса, образующимся в твердофазном состоянии соединением и ограниченными твердыми растворами.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՖՏՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

III. Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱԼՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱՐՍՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ, Ս. Գ. ՂԱՄՐԱՐՅԱՆ և Ռ. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Բյուրեղաօպտիկական և թերմոգրաֆիկ հետազոտությունների հիման վրա կառուցված է Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 սիստեմի հալման դիագրամը: Ցույց է տրված, որ սիստեմում առաջանում են երկու միացություններ՝ $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$ և $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, որոնք 628 և 680° -ից բարձր քայքայվում են: Հետազոտված սիստեմում առկա են պինդ լուծույթների առաջացման տիրույթներ:

PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF RARE ALKALI METAL
FLUOROALUMINATE SYSTEMSIII. MELTING DIAGRAM OF Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 SYSTEMH. G. BABAYAN, K. A. TER-ARAKELIAN, S. G. GHAMBARIAN and
R. M. MKRTCHIAN

S u m m a r y

Thermographic and crystalloptical study of the Li_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 system has been performed. These two substances form $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{AlF}_6$ and $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ compounds which decompose at high temperatures. Melting diagram is given.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 328 (1970).
2. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян, Арм. хим. ж., 23, 892 (1970).