

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.35+546.36+546.654

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,  
 СОДЕРЖАЩИХ СЛОЖНЫЕ ФТОРИДЫ РУБИДИЯ,  
 ЦЕЗИЯ И ЛАНТАНА

I. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ  $Cs_3AlF_6-Cs_3LaF_6$

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

Ереванский государственный университет

Поступило 12 IX 1972

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы  $Cs_3AlF_6-Cs_3LaF_6$ . Показано, что в этой системе образуются три соединения, плавящихся конгруентно:  $9Cs_3AlF_6 \cdot 11Cs_3LaF_6$ ;  $2Cs_3AlF_6 \cdot 5Cs_3LaF_6$ ,  $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$  и первичные твердые растворы.

Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 4.

Системы, содержащие гексафторалюминаты щелочных металлов, исследованы довольно подробно [1,2], однако, в настоящее время в литературе нет указаний об исследованиях систем, состоящих из гексафторалюминатов и гексафторлантанатов щелочных металлов. При взаимодействии указанных фторидов возможно образование новых фаз, обладающих интересными свойствами. В связи с этим нами проведены детальные исследования системы  $Rb_3AlF_6-Cs_3AlF_6-Cs_3LaF_6$ .

Настоящая статья посвящена результатам исследований системы  $Cs_3AlF_6-Cs_3LaF_6$ , являющейся частью указанной тройной системы.

Экспериментальная часть

Гексафторалюминат и гексафторлантанат цезия готовились из химически чистых фторидов алюминия, лантана и цезия путем растворения эквимольных количеств  $AlF_3$  и  $LaF_3$  в расплавах  $CsF$  при  $810-830^\circ$  [3].

Сплавление проводилось в платиновой посуде в электрической печи сопротивления, снабженной терморегулятором. Во избежание окисления фтористого лантана кислородом воздуха при синтезе сплавление его с фтористым цезием проводилось в атмосфере азота [4].

Состав синтезированных соединений контролировался термографическим и химическим анализами.

Составы полученных сплавов практически не отличались от расчетных (табл. 1).

Диаграмма плавкости изучаемой системы строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов. Термограммы были получены на саморегистрирующем дериватографе «МОМ» с использованием платина-платинородиевой термодпары. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия.

Таблица 1  
Данные химического анализа

Элементы	Расчетный состав, масс. %	Содержание, масс. %
Cs	73,9	73,3
Al	5,0	5,2
F	21,0	21,6
Cs	61,20	60,95
La	21,32	21,34
F	17,48	17,42

Для построения диаграммы плавкости системы  $Cs_3AlF_6$ — $Cs_3LaF_6$  проведено детальное исследование 26 образцов различного состава от 100%  $Cs_3AlF_6$  до 100%  $Cs_3LaF_6$ . На полученных термограммах охлаждения определены температуры фазовых превращений. Некоторые из образцов непосредственно после снятия термограммы были подвергнуты кристаллооптическому анализу (табл. 2).

Таблица 2

## Результаты кристаллооптических исследований

Содержание $Cs_3AlF_6$ в образце, мол. %	Описание микроструктуры
100	Видны мелкозернистые и призматические кристаллы белого цвета. Интерференциальная окраска серая. Кристаллы анизотропны с показателями преломления $n_g=1,452$ ; $n_p=1,434$ ; $n_g-n_p=0,018$
85,0	Наблюдаются чешуйчатые и дендритовидные изотропные пластинки с показателем светопреломления $n=1,473$
55,0	Видны агрегатные скопления мелких изотропных зерен, $n=1,477$
45,0	Видны мелкие изотропные кристаллы, $n=1,483$
35,0	Наблюдаются агрегативные скопления мелких изотропных зерен с $n=1,486$ и небольшое количество изотропных кристаллов с $n=1,483$
15,0	Видны агрегативные скопления очень мелких изотропных кристаллов с $n=1,491$ и изотропные кристаллы с $n=1,486$
0	Видны мелкие изотропные зерна, $n=1,492$

Данные, полученные при термографических и кристаллооптических исследованиях, хорошо согласуются между собой, и на их основании построена диаграмма плавкости системы  $Cs_3AlF_6$ — $Cs_3LaF_6$  (см. рис.).

Из диаграммы следует, что добавление незначительного количества гексафторлантаната цезия к гексафторалюминату цезия приводит к образованию новой фазы—твердого раствора „ $\eta$ “.

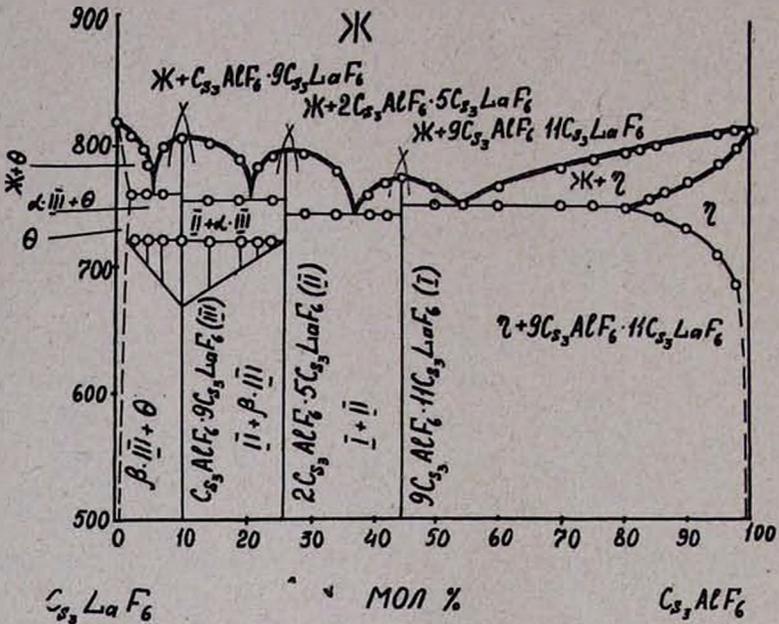


Рис. Диаграмма плавкости системы  $Cs_3AlF_6$ — $Cs_3LaF_6$ .

При содержании 55 мол. %  $Cs_3LaF_6$  образуется химическое соединение  $9Cs_3AlF_6 \cdot 11Cs_3LaF_6$ , которое плавится конгруэнтно при 771°. Дальнейшее увеличение содержания гексафторлантаната цезия до 71,4 мол. % приводит к образованию  $2Cs_3AlF_6 \cdot 5Cs_3LaF_6$ , которое плавится конгруэнтно при 792°. На диаграмме наблюдается также образование конгруэнтно плавящегося при 800° соединения  $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$  и твердого раствора „ $\theta$ “ на основе гексафторлантаната цезия.

Таким образом, исследованная система содержит три конгруэнтно плавящихся соединения и первичные твердые растворы „ $\theta$ “ и „ $\eta$ “.

ՌՈՒԹԻԴԻՈՒՄԻ, ՅԵԶԻՈՒՄԻ ԵՎ ԼԱՆՏԱՆԻ ԲԱՐԴ ՖՏՈՐԻՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

1.  $Cs_3AlF_6$ — $Cs_3LaF_6$  ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻՎՐԱՄԸ

Ճ. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ Լ Ս. Գ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ

Կատարվել է  $Cs_3AlF_6$ — $Cs_3LaF_6$  սխտեմի թերմոգրաֆիկ և քլուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ այդ սխտեմում առաջանում են կոնգրուենտ հալվող 3 միացություններ՝  $9Cs_3AlF_6 \cdot 11Cs_3LaF_6$ ,  $2Cs_3AlF_6 \cdot 5Cs_3LaF_6$  և  $Cs_3AlF_6 \cdot 9Cs_3LaF_6$  ինչպես նաև առաջնային պինդ լուծույթներ:

PHYSICO-CHEMICAL INVESTIGATION OF SYSTEMS INCLUDING  
COMPLEX FLUORIDES OF RUBIDIUM, CESIUM AND LANTANUMI. MELTING DIAGRAM OF  $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ - $\text{Cs}_3\text{LaF}_6$  SYSTEMH. G. BABAYAN, R. T. MKRTCHIAN, K. A. TER-ARAKELIAN and  
S. G. GHAMBARIAN

The system  $\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ - $\text{Cs}_3\text{LaF}_6$  has been studied by thermographical and crystalloptical methods. It has been shown, that three congruent melting chemical compounds and two primary solid phase solutions are formed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Арм. хим. ж., 20, 503 (1967).
2. К. А. Тер-Аракелян, Г. Г. Бабаян, Арм. хим. ж., 24, 1054 (1971).
3. Е. П. Дергунов, ДАН СССР, 60, 1185 (1948).
4. М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова, Г. Н. Кузнецова, Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. вест. 1, № 25, (1968).