ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXVII, № 7, 1974

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.1+546.35+546.36.+456.654

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

VI. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6

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

Ереванский государственный университет

Поступило 16 X 1973

Проведено термографическое, кристаллооптическое и рентгенографическое исследование системы Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6. Показано, что в ней образуется одно конгруэнтно плавящееся соединение ($3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$) и два первичных твердых раствора.
Рис. 2, табл. 2, библ. ссылок 5.

Данное исследование является продолжением работы по изучению систем, содержащих сложные фториды рубидия, цезия, лантана [1,2]. В настоящее время в литературе нет сведений о системах, состоящих из гексафторалюминатов и гексафторпразеодиматов щелочных металлов. Система Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6 впервые изучена нами. Полученные результаты будут использованы при построении диаграммы плавкости тройной системы Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6—Cs_3AlF_6.

Экспериментальная часть

Гексафторалюминат и гексафторпразеодимат рубидия готовились из химически чистых фторидов алюминия, празеодима и рубидия путем растворения эквимольных количеств AlF_3 и PrF_3 в расплавах RbF при 800—820° [3]. Сплавление проводилось в платиновой посуде в электрической печи сопротивления, снабженной терморегулятором. Во избежание гидролиза фтористого празеодима при синтезе сплавление его со фтористым рубидием проводилось в атмосфере азота [4]. Состав синтезированных соединений контролировался термографическим и химическим методами анализов.

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

Таблица 1

Данные химического анализа

Элементы	Расчетный состав, масс. %	Содержание, масс. %
Rb	64,4	64,0
Al	6,8	7,0
F	28,8	29,2
Rb	50,1	50,0
Al	27,5	28,1
F	22,3	22,2

Диаграмма плавкости строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов. Термограммы были получены на саморегистрирующем дериватографе «МОМ» [5]. Для построения диаграммы плавкости системы Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6 проведено детальное исследование 21 образца, различных составов от 100% Rb_3PrF_6 до 100% Rb_3AlF_6. Некоторые из образцов непосредственно после снятия термограммы были подвергнуты кристаллооптическому и рентгенофазовому методам анализа (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2

Результаты кристаллооптических исследований

Содержание Rb_3PrF_6 в образце, мол. %	Описание микроструктуры
100	Образец состоит из чешуйчатых, пластинчатых зерен и агрегатных скоплений изотропного скопления. $N_{ср.}=1{,}430$.
90	Наблюдаются кристаллы фазы ψ: чешуйчатые и дендридовидные пластинки, у которых $N_g = 1{,}429$; $N_p = 1{,}414$; $N_g - N_p = 0{,}015$. Удлинение положительное. Присутствуют кристаллы $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$.
75	Видны кристаллы $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$, состоящие из таблитчатых и кругловатых стекловидных изотропных образований. Цвет желтый. $N_{ср.}=1{,}435$. Часто эти образования имеют чешуйчатые и длиннопризматические изотропные включения розового цвета.
30	Образец состоит из двух фаз: твердого раствора и химического соединения $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$. $N_{ср.} = 1{,}441$.
5 образец заключен при 780°	Наблюдаются кристаллы фаз φ: мелкие пластинчатые изотропные кристаллы. $N_{ср.} = 1{,}452$.
0	Видны изотропные кристаллы неправильной формы соединения Rb_3AlF_6. $N_{ср.} = 1{,}490$.

Штрихрентгенограмма химического соединения не содержит линий исходных компонентов—фторида празеодима и фторида рубидия.

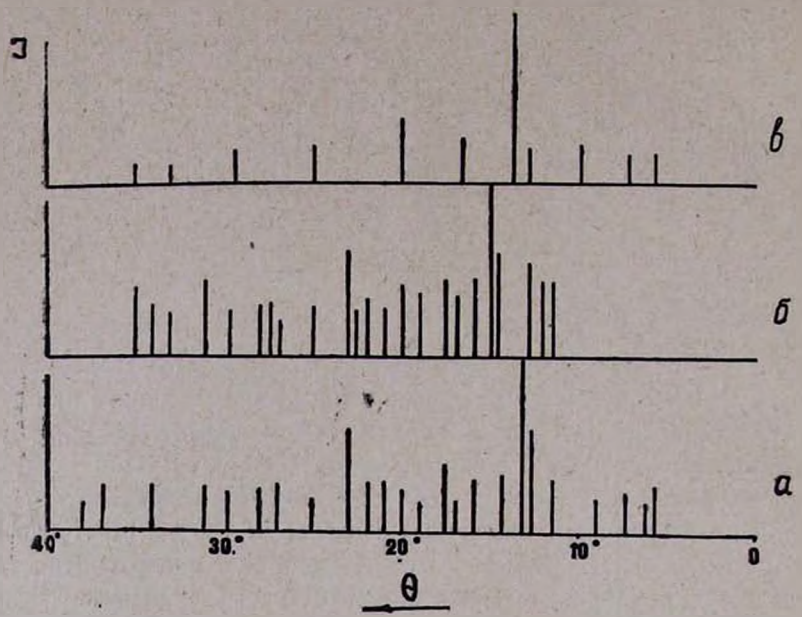

Рис. 1. Штрихрентгенограмма образцов в системе Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6. а — Rb_3PrF_6; б — $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$; в — Rb_3AlF_6.

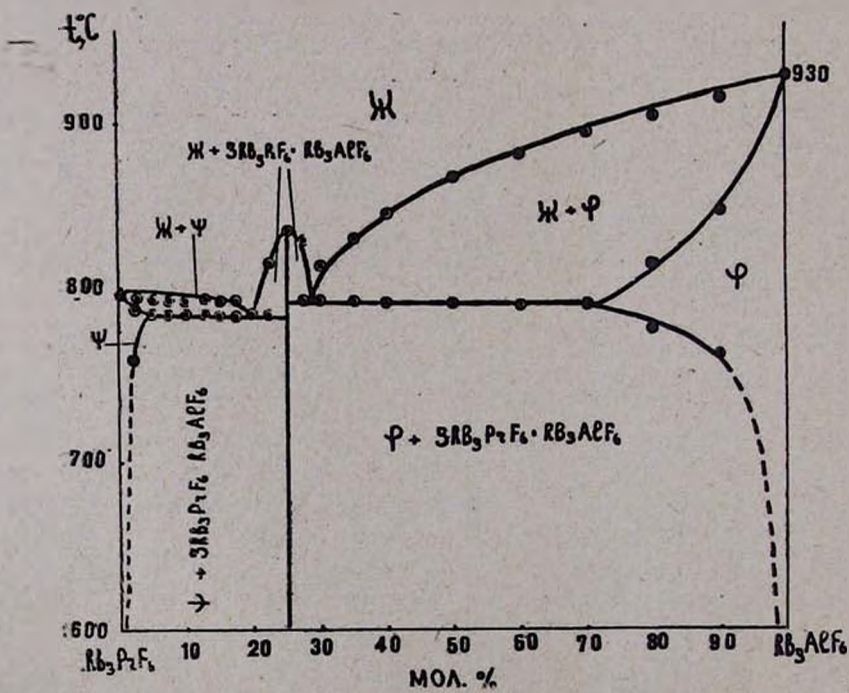

Рис. 2. Диаграмма плавкости системы Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6.

Данные, полученные при термографических, рентгенографических и кристаллооптических исследованиях, хорошо согласуются между собой и на их основании построена диаграмма плавкости системы Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6 (рис. 2), из которой следует, что добавление незначительных количеств гексафторалюмината рубидия к гексафторпразеодимату рубидия и наоборот приводит к образованию новых фаз—твердых растворов ψ и φ. При содержании 75 мол. % Rb_3PrF_6 образуется $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$, плавящееся конгруэнтно при 838°, при 80 мол. % Rb_3PrF_6 и 788° происходит совместная кристаллизация твердого раствора ψ и $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$. Вторая эвтектика образуется при содержании 71 мол. % Rb_3PrF_6 и 798°, где совместно кристаллизуются $3Rb_3PrF_6 \cdot Rb_3AlF_6$ и твердый раствор φ. На диаграмме плавкости имеются семь полей кристаллизации новообразованных фаз.

Таким образом, исследованная система содержит одно конгруэнтно плавящееся химическое соединение и первичные твердые растворы ψ и φ.

ՌՈՒԲԻԴԻՈՒՄԻ, ՑԵԶԻՈՒՄԻ, ԼԱՆԹԱՆԻ ԵՎ ՊՐԱԶԵՈԴԻՈՒՄԻ ԲԱՐԴ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ–ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

VI. Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6 ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԱԼՈՒՑԱՅԻՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6 *համակարգի թերմոգրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկական և ռենտգենոգրաֆիկ ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ նրա հալուցքային դիագրամը պատկերում է բինար համակարգ, որը պարունակում է մեկ ինկոնգրուենտ հալվող քիմիական միացություն և առաջնային պինդ լուծույթներ* ψ *և* φ*։*

MELTING DIAGRAMM OF Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6

H. G. BABAYAN, R. T. MKRTCHIAN and K. A. TER-ARAKELIAN

Thermographical, optical and X-ray studies of the system Rb_3PrF_6—Rb_3AlF_6 have shown that a congruent compound, two indermediates and two primary solid solutions are formed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян*, Арм. хим. ж., 26, 114, 1973.

2. *Г. Г. Бабаян, Р. Т. Мкртчян, К. А. Тер-Аракелян, С. Г. Гамбарян,* Уч. зап. ЕГУ 1, 130, 1973.
3. *Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян,* Арм. хим. ж., 23, 328 (1970.
4. *М. П. Борзенкова, А. В. Новоселова, Г. Н. Кузнецова,* Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. Хим. наук. 1, № 25 (1968).
5. *Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, Р. Т. Мкртчян,* Арм хим. ж., 23, 892 (1970).