

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.641+546.621+456.36+456.6

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ ИЗ:
 ФТОРИТТРАТОВ И ФТОРАЛЮМИНАТОВ
 ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

1. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $K_3YF_6-Li_3AlF_6$

Г. Г. БАБАЯН, Ж. Х. ГРИГОРЯН, Қ. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН
 и С. Г. ГАМБАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VI 1973

Проведено термографическое, кристаллооптическое и рентгенофазовое исследования системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$. Показано, что эти вещества образуют два первичных твердых раствора и два промежуточных, инконгруэнтно плавящихся твердых раствора.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 5.

До настоящего времени комплексные соединения, состоящие из фториттратов и фторалюминатов щелочных металлов, недостаточно изучены. Системы, содержащие фториды щелочных металлов и иттрия, впервые изучены Дергуновым [1]. Позднее изучением этих систем занялись Бухалова и Бабаева [2], Борзенкова, Кузнецова и Новоселова [3]. Их исследованиями подтверждается образование конгруэнтно плавящихся соединений типа Me_3YF_6 (Me —щелочной металл). При взаимодействии сложных фторалюминатов и фториттратов щелочных металлов друг с другом возможно образование новых фаз, обладающих интересными свойствами.

Однако литературные сведения о тройной системе, содержащей K_3YF_6 , Li_3AlF_6 , Rb_3YF_6 , отсутствуют. Для восполнения этого пробела необходимо исследование бинарной системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ с использованием полученных результатов при построении диаграммы плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6-Rb_3YF_6$.

Экспериментальная часть

Необходимые для изучения системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ фториттрат калия и фторалюминат лития готовились путем растворения эквимольных количеств химически чистых YF_3 и AlF_3 в расплавах KF и LiF при 850—

1000° в среде азота. Фторид алюминия из-за большой летучести в исходной шихте брался в избытке. Величина излишка для данных условий предварительно определялась опытным путем.

Средние пробы, отобранные из приготовленных солей, были подвергнуты химическому анализу (табл. 1). Как видим, составы полученных продуктов близки к расчетным.

Таблица 1

Химический состав средних проб

| Элементы | Расчетный состав, масс. % | Содержание, масс. % | Элементы | Расчетный состав, масс. % | Содержание, масс. % |
|----------|---------------------------|---------------------|----------|---------------------------|---------------------|
| K | 36,64 | 36,8 | Li | 12,9 | 12,7 |
| Y | 27,76 | 27,6 | Al | 16,6 | 16,5 |
| F | 35,61 | 35,5 | F | 70,5 | 70,7 |

Диаграмма плавкости системы K_3YF_6 — Li_3AlF_6 строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов. Термограмма для каждого расплава записывалась на саморегистрирующем дериватографе «МОМ» с использованием платина-платинородиевой термодпары. Точность измерения температуры $\pm 1,0^\circ$. В качестве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия.

Ввиду сильной агрессивности исследуемых веществ их получение 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 [4;5]. Однако полученные сплавы по составу практически не отличались от исходных смесей. Для построения диаграммы плавкости системы K_3YF_6 — Li_3AlF_6 было произведено детальное исследование 21 образца, содержащего от 100% K_3YF_6 до 100% Li_3AlF_6 .

Ряд образцов был подвергнут кристаллооптическому и рентгенофазовому анализам как непосредственно после получения кривых охлаждения, так и после закалки в минеральном масле при 600—750° (табл. 2 и рис. 1).

Из диаграммы видно, что добавление незначительного количества гексафторалюмината лития к гексафторитрату калия приводит к образованию новой фазы—твердого раствора «а», который при 825° и содержании 80 мол. % K_3YF_6 перитектически переходит в твердый раствор «β». При дальнейшем увеличении содержания гексафторалюмината лития до 47,5 мол. % и 735° происходит перитектический переход твердого раствора «β» в «γ», который в твердофазном состоянии при 560° распадается на «β» и «δ». Из расплавов, содержащих незначительные количества K_3YF_6 , кристаллизуется твердый раствор «δ», который совместно

с «γ», при 630° образует эвтектику в точке, содержащей 78 мол. % Li_3AlF_6 .

Таблица 2

Результаты кристаллооптических исследований

| Содержание в образце K_3YF_6 , мол. % | Кристаллооптическая характеристика образца |
|---|--|
| 100 | Мелкие анизотропные кристаллы в виде агрегатных скоплений и и двойников прорастания. $n_g=1,414$; $n_p=1,412$; $n_g-n_p=0,002$. |
| 97 | Сильно анизотропные кристаллы фазы „α“. $n_g=1,474$; $n_p=1,372$; $n_g-n_p=0,102$. |
| 85 образец закален при 750° | Тонкопризматические и игольчатые кристаллы в виде радиально-лучистых образований. Угасание кристаллов прямое (N_g/C), удлинение положительное ($l = +$). $n_g = 1,418$; $n_p = 1,414$; $n_g-n_p=0,004$. Кристаллы фазы „β“, в незначительном количестве кристаллы фазы „α“, что объясняется несовершенностью закалки. |
| 70 | Кристаллы фазы „β“ и чешуйчатые, округлые анизотропные образования розоватого цвета. $n_g=1,370$; $n_p=1,367$; $n_g-n_p=0,003$. Кристаллы фазы „δ“. |
| 70 образец закален при 600° | Кристаллы фазы „β“. Наблюдаются также анизотропные призматические кристаллы фазы „γ“. $n_g=1,428$; $n_p=1,417$; $n_g-n_p=0,011$. |
| 50 образец закален при 700° | Кристаллы фазы „γ“. |
| 3 образец закален при 600° | Розоватые кристаллы фазы „δ“. |
| 0 | Игольчатые слабодвупреломляющие кристаллы с хорошо выраженной спайностью. Часть с полисинтетическими двойниками. Показатель преломления $n < 1,408$. Интерференционная окраска серая. Кристаллы в основном образуют агрегаты. Оптически положительное погасание косое. Угол погасания 50—55°. |

Результаты рентгенографического анализа подтверждают наличие в образцах фаз, обнаруженных при кристаллооптическом анализе.

По хорошо согласующимся между собой результатам термографических, кристаллооптических и рентгенографических исследований построена диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ (рис. 2), содержащая 12 полей кристаллизации исходных и образующихся фаз.

Таким образом, диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ содержит два первичных твердых раствора и два промежуточных инконгруэнтно плавящихся твердых раствора.

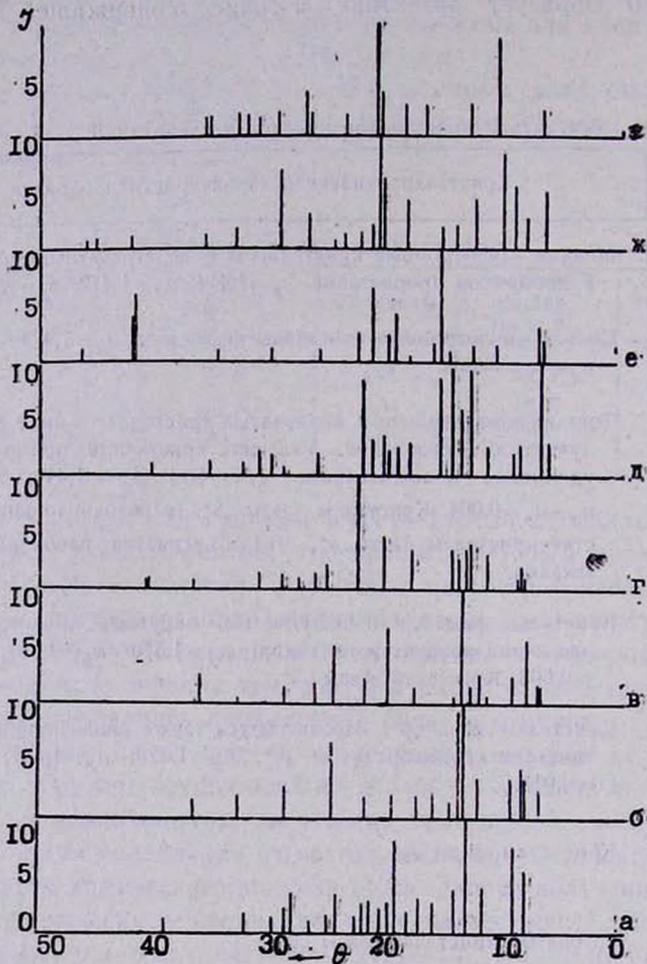


Рис. 1. Штрихрентгенограммы некоторых сплавов системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ (мол. % K_3YF_6): а — 100, б — 97, в — 85 (образец закален); г — 70, д — 60 (образец закален); е — 50 (образец закален); ж — 3 (образец закален); з — Li_3AlF_6 .

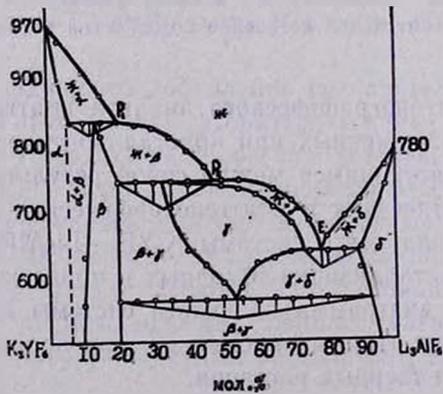


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы $K_3YF_6-Li_3AlF_6$.

ԱԼԿԱԼԻԱԿԱՆ ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՖՏՈՐԻՏՐԱՏՆԵՐԻՑ ԵՎ
ՖՏՈՐԱԼՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐԻՑ ԲԱՂԿԱՑԱԾ ՍԻՍՏԵՄԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

I. $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ ՍԻՍՏԵՄԻ ՀԱՄԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԸ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ժ. Խ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼԻԱՆ Լ Ս. Գ. ՂԱՄԲԱՐՅԱՆ

Կատարվել է $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ սխտեմի թերմադրաֆիզիկ, ռենտգենա-
դրաֆիզիկ և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ այդ
սխտեմում առաջանում է երկու սկզբնական և երկու միջանկյալ ինկոնգրուենտ
հալվող պինդ լուծույթներ:

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF THE FLUOROYTTTRIAE
AND FLUOROALUMINATE SYSTEMS OF ALCALINE METALS

I. FUSIBILITY DIAGRAM OF THE $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ SYSTEM

H. G. BABAYAN, Zh. Kh. GRIGORIAN, K. A. TER-ARAKELIAN
and S. G. GHAMBARIAN

The results of thermographical, crystalloptical and X-ray studies
of the $K_3YF_6-Li_3AlF_6$ system has been described. It has been shown,
that the substances form two primary solid solutions and two interme-
diate, incongruent fusible solid solutions.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е. П. Дергунов, ДАН, 60, 1185 (1948).
2. Г. А. Бухалова, Э. П. Бабаева, ЖНХ, 11, 624 (1966).
3. М. П. Борзенкова, Г. Н. Кузнецова, А. В. Новоселова. Неорг. материалы, 7, 242 (1971).
4. А. П. Белоусова, И. В. Власова, С. Б. Степина, В. Е. Пломцев, Сб. докл. II Всесоюзн. совещания по редким и щелочным элементам, Новосибирск, 1967.
5. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морчевский, Сб. Анализ минерального сырья, Л., ГНТИ хим. лит., 1959, стр. 109 и др.