

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ
 $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$

Р. Х. АДАМЯН, М. Г. АРУТЮНЯН, Г. Г. БАБАЯН и С. К. ГРИГОРЯН

Ереванский государственный университет

Методами термографического, рентгенографического, кристаллооптического анализов и определением удельной электропроводности исследованы бинарные системы $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$, $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ и тройная система $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ с построением диаграммы плавкости. Показано, что в бинарных системах образуется непрерывный ряд твердых растворов I типа по классификации Розебома, а в тройной системе – непрерывный ряд твердых растворов как в жидком, так и в твердом состоянии.

Рис. 5, библи. ссылок 6.

Неорганические фториды, особенно фториды редкоземельных элементов, находят широкое применение во многих областях современной техники, таких, как микроэлектроника, лазерная техника, полупроводниковые и люминофорные материалы и т.д.

Дальнейший прогресс в использовании фторидных материалов зависит от выявления закономерностей взаимодействия между различными классами неорганических фторидов. Исследования взаимодействия между фторидами $\text{Me}'\text{Me}'''\text{F}_6$ (Me' – щелочной металл, Me''' – элементы III группы), проведенные методами физико-химического анализа, выявили образование ряда сложных соединений постоянного и переменного составов [1-2]. Однако в литературе мало сведений о системах, в состав которых входят комплексные фторэрибаты, фтор-празеодиматы и фториттраты редких щелочных металлов. Благодаря особенностям строения щелочных катионов их комплексные соединения обладают большой склонностью к образованию новых фаз переменного состава, обладающих физико-химическими свойствами, представляющими практический интерес. В связи с изложенным исследование химического взаимодействия между этими соединениями может привести к обнаружению новых фаз и дать сведения об их свойствах.

Основной целью данной работы является систематическое исследование химического взаимодействия в двойных системах $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$, $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ и тройной системе $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ с графическим построением их диаграмм плавкости, а также

выявление общих закономерностей образования твердых фаз в исследуемых системах и выяснение возможностей их практического применения.

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости тройной системы $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ первоначально были исследованы бинарные системы $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$ и $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$, составляющие стороны треугольника $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{P}_2\text{F}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$, а данные о системе $\text{Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ были взяты из литературы [3]. Последовательному изучению подвергались тройные сплавы, которые были взяты на разрезах, исходящих из угла Rb_3ErF_6 , с постоянными массовыми отношениями гексафторэрибата к гексафториттрату, равными 9:1, 7:3, 1:1, 3:7 и 1:9. Синтез исходных компонентов осуществлялся сплавлением простых фторидов марки “х.ч.” в платиновых тиглях при температурах, на 20-30°C превышающих температуры плавления синтезированного соединения [4-5]. Индивидуальность синтезированных соединений была доказана методами физико-химического анализа.

Учитывая тот факт, что исходные компоненты окисляются, все исследования проводились в инертной среде с подачей фторирующего агента.

На основании согласующихся между собой данных химического, термографического, рентгенофазового, кристаллооптического анализов и измерением удельной электропроводимости были построены диаграммы плавкости бинарных систем $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$, $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ и тройной системы $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$.

По термограммам были определены температуры фазовых превращений в системах $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$ и $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$. Для подтверждения данных термического анализа были проведены рентгенофазовые и кристаллооптические исследования некоторых твердых фаз. Для этой цели образцы были приготовлены методом твердофазного синтеза. Хорошо растертые в агатовой ступке образцы, находящиеся в боксе, высыпались в платиновые тигли и выдерживались в сосудах из оптического кварца при 650°C в вакууме 10^{-3} мм рт.ст. в течение 10-15 ч, затем закачивались в четыреххлористом углероде. На основании этих анализов были построены диаграммы плавкости бинарных систем $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$ (рис. 1) и $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ (рис. 2) [6].

Данные ликвидуса были подтверждены измерением электропроводности расплавов.

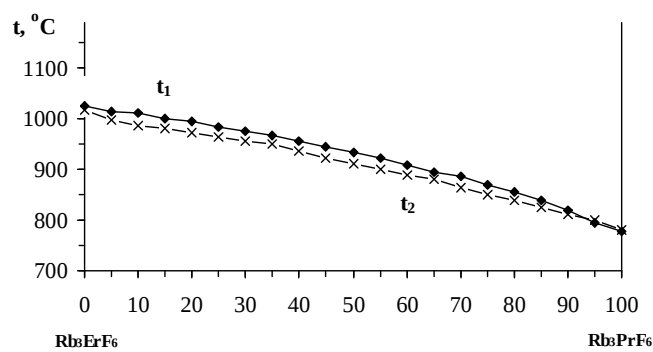


Рис. 1. Диаграмма плавкости бинарной системы Rb_3ErF_6 - Rb_3PrF_6

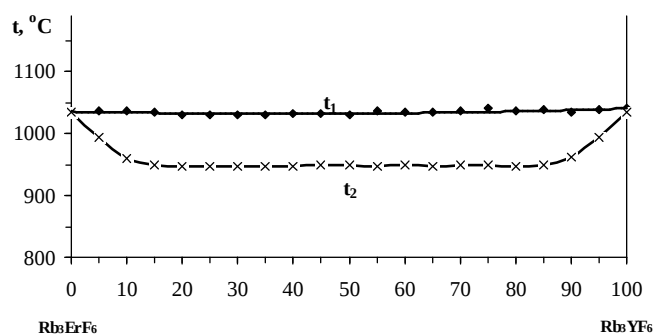


Рис. 2. Диаграмма плавкости бинарной системы Rb_3ErF_6 - Rb_3YF_6

В вышеуказанных бинарных системах образуется непрерывный ряд твердых растворов I типа по классификации Розебома. Образование непрерывного ряда твердых растворов подтверждается плавным изменением показателей преломления образцов (рис. 3 и 4).

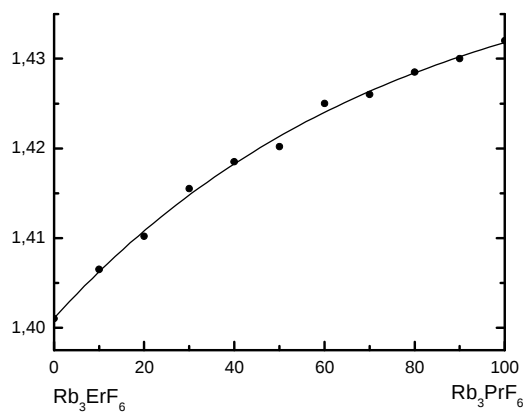


Рис. 3. Изменение показателей преломления в системе Rb_3ErF_6 - Rb_3PrF_6

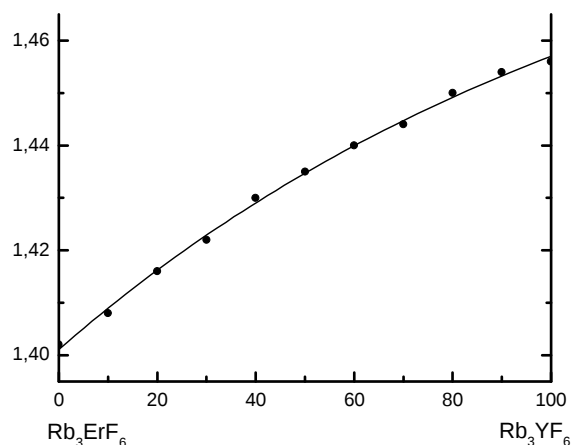


Рис. 4 Изменение показателей преломления в системе $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$

Изоструктурность исходных компонентов (все они кристаллизуются в кубической сингонии с параметрами $a=9,4\text{\AA}$ для Rb_3ErF_6 , $a=9,401\text{\AA}$ для Rb_3PrF_6 и $a=9,3\text{\AA}$ для Rb_3YF_6) также подтверждает образование твердых растворов. Образовавшиеся твердые растворы кристаллизуются в кубической сингонии, причем параметры их элементарных ячеек закономерно возрастают с увеличением концентрации празеодиматов и эрбиатов рубидия.

Исходя из литературных данных и на основании результатов, полученных при изучении двух указанных выше двойных систем и пяти политермических разрезов, построена диаграмма плавкости трехкомпонентной системы, состоящей из гексафторэрбиата рубидия, гексафторпразеодимата рубидия, гексафториттрата рубидия (рис. 5), представленной неограниченной взаимной растворимостью исходных компонентов как в жидком, так и в твердом состоянии.

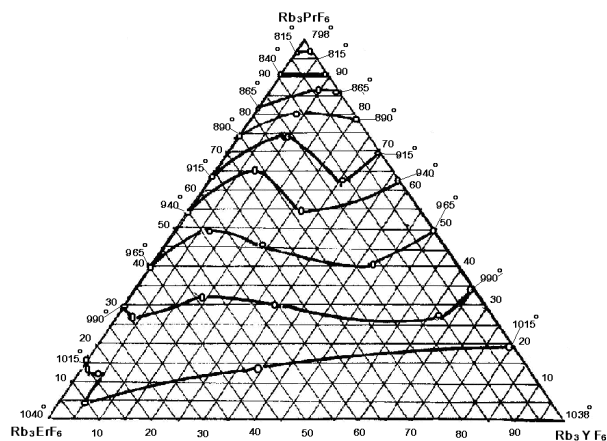


Рис. 5. Диаграмма плавкости тройной системы $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$

**ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$
ԵՌԿՈՄՊՈՆԵՆՏ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ**

Ռ. Խ. ԱԴԱՄՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ և Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Թերմոգրաֆիկ, ռենտգենոգրաֆիկ, բյուրեղաօպտիկ անալիզների եղանակներով և տեսակարար էլեկտրահաղորդականության որոշման միջոցով ուսումնասիրվել են $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$, $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ բինար և $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ եռկոմպոնենտ համակարգերը: Հալույթային դիագրամի կառուցմամբ ցույց է տրվել, որ բինար համակարգերում առաջանում է Ռոզեբոմի դասակարգմամբ I տիպի պինդ լուծույթների անընդհատ շարք, իսկ եռկոմպոնենտ համակարգում՝ պինդ լուծույթների անընդհատ շարք՝ ինչպես հեղուկ, այնպես էլ պինդ վիճակում:

THE INTERACTION IN THE $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ TERNARY SYSTEM

R. Kh. ADAMYAN, M. G. HAROUTYUNYAN, H. G. BABAYAN and S. K. GRIGORYAN

Fluorides of rare-earth elements and their binary salts with fluorides of alkaline and alkaline-earth metals serve as matrix for high-effective antistokes luminophors. In this connection studying the interaction in the $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ system and graphical construction of fusibility diagrams, as well as revealing general laws on solid phase formation in this system are of significant practical and theoretical interest.

Interaction in the ternary $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ system has been studied by thermogravimetric, XRD, crystallooptics analysis and by measuring specific electroconductivity of melts. Binary $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$, $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$ systems have been studied for designing the fusibility diagram of $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ ternary system (data of $\text{Rb}_3\text{YF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ has been taken in literature).

Ternary alloys which have been taken on cuts starting from a corner Rb_3ErF_6 with constant mass relation (9:1; 7:3; 1:1; 3:7 and 1:9) of rubidium hexafluorine proseodimate to rubidium hexafluorine yttriumate were subjected to consecutive research.

Above-mentioned investigation methods showed that in binary $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ systems and $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$ continuous row of solid solutions (by Rosebome classification) are formed.

In the $\text{Rb}_3\text{YF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6$ system solid solutions are formed with rupture of homogeneity in the range 12-25 mol% of Rb_3YF_6 .

Resulting from the data obtained the fusibility diagram of the ternary $\text{Rb}_3\text{ErF}_6\text{-Rb}_3\text{PrF}_6\text{-Rb}_3\text{YF}_6$ system has been constructed which was presented by unlimited mutual solubility of initial components both liquid and solid states.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов. Днепропетровск, 27-30 июня 1978. Тезисы докладов АН СССР и др. М., Наука, 1978, 312 с.
- [2] Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах, М., Металлургия, 1979, 182 с.
- [3] Арутюнян Р.В., Тер-Аракелян К.А., Бабаян Г.Г. // Уч. записки ЕГУ, 1978, №1, с.46.
- [4] Adamyan R.Kh., Grigoryan S.K., Babayan G.G., Nersisyan S.A. // Chemical Environ. Res., 2001, v.10, p.263.
- [5] Adamyan R.Kh., Grigoryan S.K., Nersisyan S.A., Babayan G.G. // Chemical Environ. Res., 2004, v. 13, p.173.
- [6] Адамян Р.Х. // Информационные технологии и управление, 2001, №1, с.62.