

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես **62, №1-2, 2009** Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 553.677.546.16:546.286.46.54-114

**УЛЬТРАТОНКИЕ ТЕРМОСТАБИЛЬНЫЕ СЛОИСТЫЕ ФИЛЛОСИЛИКАТЫ ИЗ
СИНТЕТИЧЕСКОГО ДИГИДРАТА
СИЛИКАТА МАГНИЯ**

Л. А. ХАЧАТРЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутян II пер., дом 10
Факс: (374-10) 231275 E-mail: lidakhachat@yahoo.com

Поступило 13 XI 2008

Обобщены результаты экспериментальных исследований по синтезу ультратонких термостабильных слоистых филлосиликатов – фтортетракремнистых слюд составов: Na-фтортениолита и Na-четырекремнефтористой из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ, $MgO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$) в пирогенных условиях из расплава. Для этого исследованы реакционные смеси ДГСМ - Na_2SiF_6 – LiF, ДГСМ - Na_2SiF_6 - MgF_2 , ДГСМ - Na_2SiF_6 - NaF и ДГСМ - Na_2SiF_6 – NaCl, составы которых близки к стехиометрии слюд Na-фтортениолита ($NaMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$) и Na-четырекремнефтористой ($NaMg_{2.5}[Si_4O_{10}]F_2$) в интервале температур 1080 – 1225 °C.

Рис. 3, табл. 2, библиографических ссылок 34.

Слоистые силикаты из группы слюд обладают ценными в практическом отношении физико-химическими и техническими характеристиками. Основным параметром оценки качества слюды является характеристическое отношение диаметра частицы к ее толщине. Чем оно выше, тем лучше свойства материалов на основе слюд. Существующие способы механической, механо-, термо-, электрохимической, гидротермальной дезинтеграции (расщепления) кристаллов по плоскости совершенной спайности позволяют получить частицы толщиной ~1-5 мкм [1-3]. Для более широкого применения и удовлетворения современных требований к слюдосодержащим материалам необходимо получать слюды в виде ультратонких частиц (толщиной $\ll 1$ мкм). В связи с этим возрос интерес к набухающим

(расширяющимся) триоктаэдрическим 2:1 термостабильным слоистым филлосиликатам, в том числе и фтортетракремнистым слюдам (ФТКС) с типовой кристаллохимической формулой $X_{0,5-1}Y_{2-3}[Z_4O_{10}](OH,F)_2$, где X – крупные катионы межслоевого пространства (Na^+ , Li^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cs^+ и др.), Y – катионы октаэдрической сетки (Mg^{2+} , Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} и др.), Z – катионы тетраэдрической сетки (Si^{4+} , Al^{3+} , B^{3+} , Ge^{4+} и др.). Отличительной особенностью этих расширяющихся филлосиликатов, в том числе и ФТКС составов Na-фтортениолита ($NaMg_2Li[Si_4O_{10}]F_2$) и Na-четырекремнефтористой слюды ($NaMg_{2,5}[Si_4O_{10}]F_2$), является их способность при гидратации легко расщепляться на ультратонкие частицы, способные образовать с водой стабильный и однородный золь. В этом состоянии ФТКС обладают многофункциональными, необычными свойствами и рассматриваются как перспективный класс материалов для многих отраслей современного материаловедения, где их используют и могут использовать в качестве наполнителей в полимерных и керамических композитах (в виде керамических эластичных пластинок, теплостойких фильтров, теплообменного элемента, неорганической бумаги, картона, пленки, волокна и т.п.) с отличными электро- и теплоизоляционными, влаго-, химически-, термо-, огнестойкими свойствами; различных покрытий, смазочных и невоспламеняющихся строительных материалов; высокотемпературных катализаторов и их носителей, пигментов, люминофоров и т.п. [4-9]. Одним из перспективных научных подходов получения расширяющихся фтортетракремнистых слюд является их синтез из синтетического силикатного сырья, в частности, из синтетического дигидрата силиката магния (ДГСМ). Последний легко получают разными методами в лабораторных условиях и его можно производить на многих комбинатах по обогащению магнезиально- и алюмосиликатного сырья.

ФТКС указанных составов получают из расплава (при 1300 - 1500^oC) с использованием исходных смесей, состоящих из чистых реактивов (SiO_2 , SiF_4 в виде газа, MgO , MgF_2 , Na_2O , NaF , Na_2SiF_6 , Li_2O , LiF и др.) [4, 10, 11].

В настоящей работе обобщены результаты экспериментальных исследований по получению ультратонких термостабильных слоистых филлосиликатов – Na-фтортениолита и Na-четырекремнефтористой слюды, путем кристаллизации расплавов, полученных из реакционных смесей на основе ДГСМ. Эта работа является частью исследований по синтезу слоистых фторсиликатов из расплава [12].

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. В качестве исходных веществ использовали полученный нами ДГСМ и реактивы NaF, Na₂SiF₆, MgF₂, LiF, NaCl квалификации “х.ч”. Оксидный состав ДГСМ, рассчитанный на основании химического состава (масс. %): SiO₂ 44,03; MgO 27,73; R₂O₃ 0,8; H₂O⁺ 14,80; H₂O⁻ 12,41, Σ99,82, близок к стехиометрическому (MgO · SiO₂ · 2H₂O).

ДГСМ был исследован методами химического, кристаллооптического, термического, рентгенографического при комнатной и высокой температурах (рис. 1) и ИК-спектроскопического анализов. Подробности о ДГСМ и его поведении при нагревании приведены в [14].

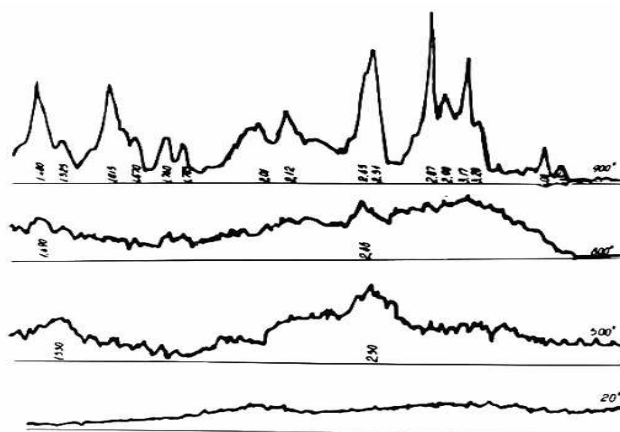


Рис. 1. Термодифрактограммы ДГСМ. По оси абсцисс - d/п. Температура, °С; время, мин. 1—20; 2—500, 30; 3 – 800, 15; 4 – 900, 15. При 900°С линии энстатита, d/п - 4.40, 3.17, 2.87, 2.51, 2.45, 2.12, 1.785, 1.670, 1.615, 1.525, 1.480 Е [13]; слабые линии форстерита, d/п 4.08, 2.98, 2.01, 1.74 Е [13].

Фазовый состав продуктов обработки ДГСМ (т.е. поликристаллических образцов) и полученные слоистые филлосиликаты – Na-фтортениолит и Na-четырекремнефтористая слюда, исследованы методами кристаллооптического, рентгенографического (дифрактометр “ДРОН-2”, Cu K α -излучение, Ni-фильтр) и химического анализов.

Составы реакционных смесей рассчитывали исходя из формул Na-фтортениолита (NaMg₂Li[Si₄O₁₀]F₂) (смесь I) и Na-четырекремнефтористой слюды (NaMg_{2.5}[Si₄O₁₀]F₂) (смеси II-IV) с некоторым избытком фтора. Были изучены четыре реакционные смеси следующих составов: ДГСМ – Na₂SiF₆ – LiF (I), ДГСМ – Na₂SiF₆ – MgF₂ (II), ДГСМ – Na₂SiF₆ – NaF (III) и ДГСМ – Na₂SiF₆ – NaCl (IV).

Синтез слоистых филлосиликатов осуществляли во фторустойчивых сосудах в электрических печах сопротивления.

Результаты и их обсуждение

Синтез ФТКС осуществляли путем нагревания исходных смесей I-IV до 1080-1225°C. Полученные расплавы выдерживали при этих температурах в течение 0,5-2 ч, после чего проводили их кристаллизацию с различной скоростью.

Исследования показали, что фазовый состав синтезируемых образцов, в том числе процент выхода фторсодержащих слюд, морфология и размеры кристаллов слюд зависят от состава реакционных смесей (и его отклонения от стехиометрического состава), от температурно-временных условий процесса плавления этих смесей, скорости охлаждения полученных расплавов и т.п.

Отклонение составов реакционных смесей от стехиометрии слюд привело к изменению температур плавления смесей и кристаллизации расплавов. При этом в продуктах синтеза количество слюд снизилось. Содержание фтора в смесях I-IV изменялось при введении того или иного количества фторвводящего агента Na_2SiF_6 , LiF , MgF_2 , NaF . Увеличение содержания фтора в составе реакционных смесей привело к снижению температур плавления этих смесей ($T_{\text{пл}} < 1180, 1200, 1120, 1130 \pm 5^\circ\text{C}$ соответственно для I-IV смесей) и кристаллизации слюд, увеличению количества примесей в виде мелкокристаллических фторидов (средний показатель преломления с $n_m < 1,39$), минерала из группы гумита – фторнорбергита ($\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ с $n_m = 1,546$), стекла и др. в общей массе закристаллизованного поликристаллического слитка. При недостатке фтора и соответственно при увеличении количества ДГСМ в смесях повышается температура плавления всех этих смесей ($T_{\text{пл}} > 1180, 1200, 1120, 1130 \pm 5^\circ\text{C}$ соответственно для I-IV смесей), увеличиваются количества примесей в виде стекла с $n_m = 1,490-1,506$, форстерита (Mg_2SiO_4) с $n_m = 1,650$, фторамфибола с $n_m \sim 1,587$ и др. в синтезируемых образцах. Проведенные исследования показали, что максимальное содержание фторслюд (~95, ~90, ~98%) наблюдалось в образцах, полученных из реакционных смесей, составы которых близки к стехиометрии Na-фтортениолита (I) и Na-четырекремнефтористой слюды (II-IV) с небольшим избытком фтора (~1-3 масс. %).

На состав расплавов, а следовательно, и на их кристаллизационные свойства влияют не только химический состав исходных смесей, но и физико-химические особенности поведения этих смесей при нагревании.

Экспериментально было доказано, что в температурном интервале 60-700°C в исследуемых смесях происходят процессы дегидратации и дегидроксилирования ДГСМ, сопровождающиеся выделением гигроскопической и структурной воды (H_2O^+ , H_2O), что ведет к его полной аморфизации и, следовательно, его активации. Дальнейшее повышение температуры до 790-800°C и выше приводит к образованию в основном одноцепочечного силиката магния – энстатита (MgSiO_3), и в незначительном количестве форстерита (Mg_2SiO_4) (рис. 1, при 900°C). Образованием этих соединений и обусловлен экзотермический пик в интервале 790-830°C ($T_s \sim 820^\circ\text{C}$) на кривой ДТА (рис. 2, кр. 1) [14, 15].

Нами показано, что добавление галогенсодержащих соединений (Na_2SiF_6 , NaF , MgF_2 , NaCl) существенно меняет дифференциально-термическую кривую ДГТСМ (рис. 2, кр. 2-5). При этом галогенсодержащие соединения снижают температуры дегидратации и дегидроксирования ДГТСМ и превращения его в рентгеноаморфный силикат магния (РАМФ СМ) и далее в энстатит и форстерит, протекающих по схеме [14-16]:

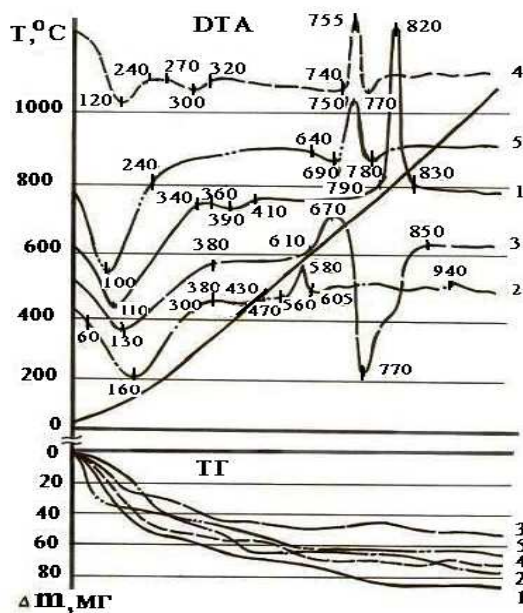
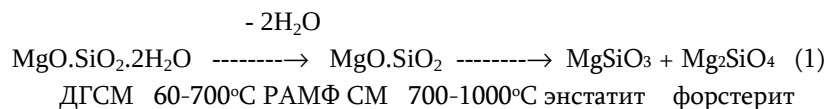
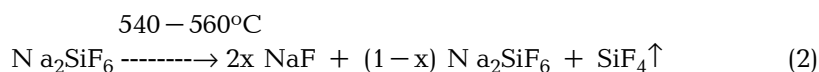


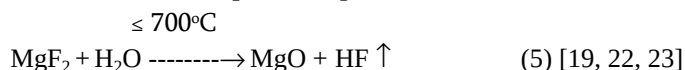
Рис. 2. Дериватограммы дигидрата силиката магния (ДГТСМ) (1) и смесей: ДГТСМ - Na_2SiF_6 (2), ДГТСМ - NaF (3), ДГТСМ - MgF_2 (4), ДГТСМ - NaCl (5). Скорость нагревания 10 град/мин¹.

В смесях I-IV при $T \leq 500^\circ\text{C}$ параллельно с вышеприведенными превращениями (1) происходит разложение гексафторсиликата натрия [17-19], которое можно представить следующими реакциями:



Дальнейшее повышение температуры $\geq 600^\circ\text{C}$ ведет к полному разложению Na_2SiF_6 [17, 20, 21].

В смеси II при $T \leq 700^\circ\text{C}$, возможно, протекает реакция:



Образовавшиеся по реакции (1) пары H_2O , несомненно, оказывают катализирующее действие на процессы, протекающие в реакционных смесях [17, 18, 24, 25]. Одновременно развиваются процессы испарения галогенсодержащих соединений (например, NaCl и др.), пиролиза фторидов с образованием фторида водорода (HF) (например, реакции (3), (5)). Последний ускоряет разложение ДГСМ, а также промежуточных соединений [19, 26] с образованием оксидов и фторидов с повышенной реакционной способностью. Исходные галогенсодержащие составляющие (Na_2SiF_6 , LiF , MgF_2 , NaF , NaCl), промежуточные соединения (РАМФ СМ, энстатит, фторнонорбергит, фториды, фторид-хлориды, SiO_2 и др.) образуют легкоплавкие эвтектические расплавы оксидно-солевого состава (рис.2, кр. 2-5). Исследования показали, что в смесях I и II расплав появляется при $\sim 700^\circ\text{C}$, а в смесях III и IV – при $< 700^\circ\text{C}$. Следует отметить, что в зависимости от температуры образовавшиеся в исследуемых смесях как газовая фаза, так и расплав в локальных участках отличаются друг от друга по количеству, составу и свойствам [19, 26-34]. В интервале $650\text{--}800^\circ\text{C}$ в смесях III и IV преобладает жидкая фаза. Таким образом, в ходе повышения температуры ($T \geq 600^\circ\text{C}$) в реакционных смесях происходят сложные твердофазовые реакции с участием газовой и жидкой фаз, которые способствуют ускорению процессов плавления этих смесей. Полное плавление смесей I-IV происходило в течение 0,5-2 ч при 1180, 1200, 1120, $1130 \pm 5^\circ\text{C}$, соответственно. При этом в результате гомогенизации получались расплавы, которые кристаллизовались путем снижения температуры. Охлаждали полученные расплавы с разными скоростями $300\text{--}500^\circ\text{C/ч}$. Максимальный выход Na-фтортениолита ($\sim 95\%$ из смеси I) и Na-четырекремнефтористых слюд ($\sim 90\%$ из смеси II и $\sim 98\%$ из смесей III и IV) ограничивался скоростями охлаждения $\sim 320\text{--}450^\circ\text{C/ч}$. Увеличение скорости охлаждения ($> 450^\circ\text{C/ч}$) приводило к уменьшению выхода слюд. Уменьшение скорости охлаждения ($< 320^\circ\text{C/ч}$) приводило к снижению количества слюд и возрастанию содержания примесей в виде: фторнонорбергита, фторидов, фторамфибола и других фаз в синтезируемых образцах, а также к повышению степени их закристаллизованности.

Подытоживая вышеизложенное, можно утверждать, что исследуемые реакционные смеси I-IV выгодно отличаются от других смесей, применяемых для получения слоистых филлосиликатов: Na-фтортениолита и Na-четырекремнефтористой слюды. Сравнительная легкость процессов синтеза этих слюд из смесей на основе ДГСМ по сравнению с их синтезом из смесей на основе химических реактивов обеспечивается вероятным образованием структурных группировок кремнекислородных анионов типа $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-\infty}$ (при более низких температурно-временных и др. условиях), входящих в состав расплавов и фторслюд. Следовательно, расплавы, полученные из исследуемых смесей, обладают высокой кристаллизационной способностью. Следует отметить, что максимальный выход Na-четырекремнефтористой слюды ($\sim 98\%$) наблюдался при применении реакционных смесей III и IV, в составе которых в качестве галогенсодержащих соединений используются сочетания: Na_2SiF_6 и NaF и Na_2SiF_6 и NaCl , соответственно. Высокую реакционную активность этих смесей можно объяснить высокой дисперсностью, однородностью, а также кристаллохимическими особенностями ДГСМ.

Синтезированные образцы представляют собой поликристаллические слитки, в которых пластинки и чешуйки, ориентированные в различных направлениях, пересекаются, образуя сноповидные, радиально-лучистые, субпараллельные агрегаты (рис. 3).



Рис. 3. Микрофотография агрегата кристаллов Na-четырекремнефтористой слюды. Увел. Ч900.

В дальнейшем слитки, содержащие Na-фтортениолит, подвергали обработке в воде в течение 2-3 ч или выдерживали на воздухе в течение 1-3 месяцев. Слитки, содержащие Na-четырекремнефтористую слюду, при 70-80°C в течение 1-2 ч помещали в воду, количество которой в 20-25 раз превышало количество слюды. При этом молекулы воды, проникшие в межслоевые пространства кристаллических решеток этих слюд, способствовали самодиспергированию синтезированных поликристаллических слитков на отдельные ультратонкие частицы и чешуйки слюд (толщиной $\leq 50\text{\AA}$ и диаметром в 1000-5000 раз больше толщины).

Синтезированные слюды в тонких листочках прозрачны, спайность кристаллов совершенная. Под микроскопом чешуйки имеют почти прямое погасание и положительное удлинение. Кристаллооптические характеристики этих слюд приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллооптические характеристики синтезированных фторсодержащих слоистых силикатов – Na-фтортениолита (смесь I) и Na-четырекремнефтористой слюды (смесь III)

Номер слюд	Ng	Np	Ng - Np	Угол погасания 2V, град
I	$1,562 \pm 0,003$	$1,553 \pm 0,003$	0,009	3–4
III	1,548–1,552	1,518–1,521	0,030–0,031	–

В табл. 2 приведены результаты рентгенографических исследований синтезированных фторсодержащих слоистых филлосиликатов – Na-фтортениолита (образец I), выдержанного на воздухе в течение 30 дней, и Na-четырекремнефтористой слюды (образец 2).

Таблица 2

Данные дифрактограмм синтезированных фторсодержащих слоистых силикатов: Na-фтортениолита (I) и Na-четырекремнефтористой слюды (III)

Образец 1				Образец 2			
d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I	d/n, Å	I
12.23	10	2,423	2	12.27	10	2,45	1
10.67	4	–	–	9.98	7	2,374	2
4,39	2	2,163	8	6,46	1	1,975	2
4,04	2	2,014	10	5,08	1	1,668	1
3,31	10	–	–	3,34	6	1,512	1
–	–	1,431	1	3.19	5	1,398	2

Примечание: d – межплоскостные расстояния, n – порядок отражения, I/I₀ – относительные интенсивности пиков.

На рентгенограммах синтезированных слоистых силикатов имеются базальные рефлексы 12,27 и 12,23 Å, характерные для расширяющихся фторслюд [10, 11].

Таким образом, найдены оптимальные условия проведения процессов синтеза термостабильных слоистых филлосиликатов – Na-фтортениолита ($\text{NaMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) и Na-четырекремнефтористой слюды ($\text{NaMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$), в виде ультратонких частиц из синтетического дигидрата силиката магния в пирогенных условиях путем кристаллизации расплава (1080–1225°C). Показана высокая реакционная активность исследуемых смесей на основе дигидрата силиката магния – ДГСМ, в результате которой синтез этих слюд протекает при более низких температурах (ниже на ~180–300°C), а продолжительность сокращается в несколько раз. Na-четырекремнефтористая слюда с наибольшим выходом образуется из реакционных смесей, в составе которых в качестве галогенсодержащих компонентов использованы сочетания – Na_2SiF_6 и NaF или Na_2SiF_6 и NaCl. Выявлены некоторые

особенности физико-химических процессов, протекающих в реакционных смесях при их термообработке.

ԳԵՐԲԱՐԱԿ ԶԵՐՄԱԿԱՅՈՒՆ ՇԵՐՏԱՎՈՐ ՖԻԼՈՍԻԼԻԿԱՏՆԵՐ ԱՐՀԵՍՏԱԿԱՆ ՄԱԳՆԻՈՒՄԻ ՄԻԼԻԿԱՏԻ ԵՐԿՀԴՐԱՏԻՑ

Լ. Ա. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ամփոփված են հրաժին պայմաններում հալույթից արհեստական մագնեզիումի սիլիկատի երկհիդրատից (MSDH , $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) գերբարակ ջերմակայուն շերտավոր ֆիլոսիլիկատների՝ Na- ֆտորտենիոլիտի և Na – չորսսիլիցիումական ֆտորփայլարի, ստացման մեթոդների կատարելագործման և ֆիզիկաքիմիական պարամետրերի օպտիմալացման փորձական հետազոտությունների արդյունքները: Այդ նպատակով ուսումնասիրվել են ՄՄԵՀ – Na_2SiF_6 – LiF, ՄՄԵՀ – Na_2SiF_6 - MgF_2 , ՄՄԵՀ – Na_2SiF_6 – NaF և ՄՄԵՀ – Na_2SiF_6 – NaCl ռեակցիոն խառնուրդները Na – ֆտորտենիոլիտի ($\text{NaMg}_2\text{Li}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) և Na – չորսսիլիցիումական ֆտորփայլարի ($\text{NaMg}_{2.5}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}_2$) բաղադրություններին համապատասխանող կոնցենտրացիոն տիրույթում, 1080 – 1225°C ջերմաստիճանային միջակայքում:

ULTRAFINE THERMOSTABLE LAYERED FILLOSILICATES FROM THE SYNTHETIC DIHYDRATE OF MAGNESIUM SILICATE

L. A. KHACHATRYAN

M. G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
Bld. 10, II lanes, Argutyan str., Yerevan, 0051, Armenia
E – mail: lidakhachat@ yahoo.com

The results of study concerning ultrafine thermostable layered fillosilicates Na-fluorotaeniolite and Na-fluorotetrasilicic mica synthesis in the melts obtained from reaction mixtures based on magnesium silicate dihydrate (MSDH, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were presented. The MSDH - Na_2SiF_6 – LiF, MSDH - Na_2SiF_6 - MgF_2 , MSDH - Na_2SiF_6 – NaF, and MSDH - Na_2SiF_6 – NaCl mixtures were studied in the temperature range 1080 – 1225°C. It has been shown that studied mixtures possessed a high reactivity, owing to which the thermostable layered fillosilicates were synthesized at lower temperatures (-180 – 300°C) and the duration of the synthesis was shortened severalfold. The maximal yield of the fluorotetrasilicic mica was observed in the reaction mixtures with the Na_2SiF_6 and NaF or the Na_2SiF_6 and NaCl as halogen –containing compounds. The specific effects of MSDH on the physicochemical processes proceeding during heat treatment of the reaction mixtures were described.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ikazaki Fumikazu, Ichida Kunio, Kamiya Kunio, Kawai Akiko, Yoda Satoshi, Gotoh Akihiro* // J. Soc. Powder Technol. Jap., 1994, v. 31, №9, p. 647.
- [2] *Пунин Ю.О., Мамина А.Х., Котельникова Е.Н.* // ЖПХ, 1998, т. 71, вып. 4, с.563.
- [3] *Марков И.В., Сыченков В.В., Бушева З.Г., Палагин В.Я.* Пат. России 2041067. Бюлл. №22. Оpubл. 09.08.95.
- [4] *Асано Кэйдзиро, Ока Родзи, Хаяси Кадвухино, Курода Тосио, Ямада Киедан.* Пат. Японии 55-45522. Оpubл. 11.11.81. МКИ С 04 В 35/00, В 28 С 1/02.
- [5] *Beall G.H., Grossman D.G., Hoda S.M., Kubinski K.R.* Pat. USA 4339540. Publ. 13.07.82. NCI 501/3.
- [6] *Такахама Коити, Хирао Седзо, Йокояма Кацу, Кисимото Такаси, Иокохава Хироси, Макино Ацуси.* // Мецусита дзенко к.к.-№63-299091. Заявл. 25.11.88. МКИ⁵ С 04 В 38/00. Оpubл. 4.06.90 // Кокай Токке кохо, сер. 3(1), 1990, №3, с. 569.
- [7] *Fukatani Juichi, Shibayama Koichi, Tanniguchi Joji, Takahashi Hhideyuki, Bando Akihiko, Iwasa Koichiro, Ueda Naoki.* Заявка ЕПВ 1245632, МПК⁷, С 08 L 23/00, С 08 К 7/00. Sekisui Chemical Co., Ltd, №00974895.5; Заявл. 10.11.2000; Оpubл. 032.10.2002. Англ.
- [8] *Karam R.E., Qi R. Y.* Pat. USA 5531926. Publ. 2.07.96. С 09 К 11/59.
- [9] *Johnson Jack W., Brody John F.* // Microstruct. and Prop. Catal.: Symp. Boston. Mass. Nov 30 -Dec 3, 1987 - Pittsburgh (Pa), 1988, p. 257.
- [10] *Kunio Kitajima, Daimon Nabutoshi.* // Chem. Lett., 1972, №10, p. 953.
- [11] *Kunio Kitajima, Fumihiko Kayami and Nobuo Takusagawa.* // Bull. Chem. Soc. Jap., 1985, v.58, №4, p. 1325.
- [12] *Хачатрян Л.А.* А.С. №191161, СССР, 1983.
- [13] *Михеев В.И.* Рентгенометрический определитель минералов. М., Госгеолиздат, 1957, 868 с.
- [14] *Хачатрян Л.А.* // Хим. ж. Армении, 1998, т. 51, №1, с.3.
- [15] *Хачатрян Л. А., Караханян С.С.* // Хим.ж. Армении, 2000, т. 53, №1-2, с.18.
- [16] *Хачатрян Л.А., Караханян С.С., Григорьева Л.Ф.* // Физика и химия стекла, РАН, 2004, т. 30, ¹¹, с. 93 [Glass Physics and Chemistry, RAS, 2004, v.30, №1, p. 60].
- [17] *Хачатрян Л. А.* Автреф. дисс." Синтетические волокнистые силикаты типа асбестов из горных пород Армении" канд. техн. наук. Л., ИХС АН СССР, 1969, 25 с.
- [18] Фтор и его соединения / под ред. Дж. Саймонса. М., ИЛ, 1953, 510 с.
- [19] *Рысс И.Г.* Химия фтора и его неорганические соединения. М., Госхимиздат, 1956, 718 с.
- [20] *Истомин С.С.* // ЖПХ, 1980, т.53, №6, с.1201.
- [21] *Буланов А.Д., Прахин Д.А., Балабанов В.В.* // ЖПХ, 2003, т. 76, вып. 9, с. 1433.
- [22] *Минакова Л.Ю., Минакова Т.С., Фиалко М.Б.* Термодинамический анализ взаимодействий в системах с участием фторида магния. Томский гос. ун-т, 1998, 11 с. Рукопись деп. в ВИНТИ. Деп. 718-1398, деп.
- [23] *Eitel W., Hatch A.R., Denny M. Y.* // J. Amer. Ceram. Soc., 1956, v.36, №10, p. 341.
- [24] *Третьяков Ю.Д.* Твердофазовые реакции. М., Химия, 1978, 360 с.
- [25] *Зырянов М.И.* // Цветные металлы, 1998, №5, с. 47.
- [26] *Когарко Л.Н., Кругман Л.Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. М., Наука, 1981, 124 с.
- [27] Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы / под общ. ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л., Изд. АН СССР, ЛО, 1965, т. 1, 845 с.
- [28] *Спицын В.А., Шостак В.И., Мееров М.А.* // ЖОХ, 1952, т. 22, №4, с.758.
- [29] *Кувакин М.А., Редькина Н.Ф.* // ЖНХ, 1971, т. 16, №12, с. 3290.

- [30] Белоусов В.И., Сидоров Л.Н., Акишин А.А. Масс-спектрометрическое исследование системы NaF-MgF₂, NaF-BeF₂. М., ВИНТИ. N 1299-69. Деп. 1989. 8с..
- [31] Hartmann E., Peller V.V., Rogalski G.I. // Solide- State Ionics, 1990, v. 37, №1-2, p.123.
- [32] Хохряков А.А., Хайменов А.П. ИК-эмиссионные спектры расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей. Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР. Свердловск. 1985. 16с. Рукопись деп. в ВИНТИ. Деп. 7126 – 13.деп.
- [33] Salma S.M., Otag A.A., Salama S.N. // Mater. Chem. Phys., 1984, v.11, №2, p.145.
- [34] Лугинин И.Г., Худякова Т.М. // Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1979, т.15, №8, с. 1462.