# УДК 546.33.621.162.46

Химия

# Р. Х. АДАМЯН, М. Г. АРУТЮНЯН, С. К. ГРИГОРЯН, Г. Г. БАБАЯН<sup>1</sup>, В. С. МИРЗОЯН<sup>2</sup>

## НОВЫЕ ТВЕРДЫЕ ФАЗЫ В СИСТЕМЕ Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub>

Методом термографического, рентгенофазового, кристаллооптического анализов и измерением удельной электропроводности расплавов, нами впервые была исследована бинарная система Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>1</sub>, являющаяся частью трехкомпонентной системы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>2</sub>-KCaF<sub>2</sub>. Показано, что в бинарной системе Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - KMgF<sub>3</sub> образуется конгруентно плавящееся соединение Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - KMgF<sub>2</sub>, которое между исходными компонентами образует твердые растворы.

Несмотря на большое количество работ, посвященных изучению фторидных материалов, их свойства еще недостаточно хорошо исследованы, а возможности технического использования далско не исчерпаны. Особенно важно исследование многокомпонентных систем, т.к. получение новых материалов с заранее заданными свойствами является основной проблемой химии неорганических веществ.

В связи с этим, большой научный и практический интерес представляет изучение природы взаимодействия между Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> и KMgF<sub>3</sub>, которое дает теоретические предпосылки для выявления новых материалов, обладающих специфическими свойствами.

Целью настоящей работы является систематическое исследование системы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub> методами физико-химического анализа с построением диаграмм плавкости.

Впервые нами с применением термографического, ренттенофазового, кристаллооптического анализов и определением удельной электропроводности была исследована бинарная система Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub>.

ДТА образцов проводился на пирометре Н. С. Курнакова "ФРУ-64" с использованием платино-платинородиевой термопары, точность определения температуры составляла  $\pm 5^{\circ}$ С, навеска составляла  $2 \pm 0,01$  г.

Рентгеновские съемки исследованных образцов проводились в камере монохроматоре Гинье де Вольфа. В качестве внутренного стандарта использовался германий полупроводниковой чистоты. Все полученные рентгенограммы промерялись на юмпораторе "ИЗА-2". Рентгеноструктурные измерения проводились проф. Труновым В. К. (г. Москва

<sup>1</sup> ЕГУ <sup>2</sup> АрГУ "ИРЕА").

Кристаллооптические исследования проводились иммерсионным методом на оптическом микроскопе "МИН-8".

Для определения электропроводности расплавов использовалась платиновая ячейка с платиновыми электродами. Измерения проводились с помощью моста переменного тока P-58, на частоте 10000 герц.

Синтез Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> и KMgF<sub>3</sub> осуществлялся плавлением простых фторидов марки "хч" в платиновых тиглях при температурах 20-30<sup>O</sup>C, превышающих температуры плавления синтезируемого соединения (1,2).

Из за летучести простых фторидов их количество в исходной шихте несколько отличались от стехиометрически необходимых. Количество простых фторидов необходимые для синтеза каждого гексафторида, были определены предварительно опытным путем. Ввиду чрезвычайной гигроскопичности простых фторидов, а также синтезированных двойных фторидов, все операции осуществлялись в сухой изолированной камере.

Диаграмма плавкости бинарной системы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub> была построена на основе исследования 22 образцов содержащих от 100 % Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> до 100 % KMgF<sub>3</sub>. В некоторых случаях запись павторялась для подтверждения воспроизводимости полученных данных. На основании термограммы были определены температуры фазовых превращений в системе Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>6</sub>. Для подтверждения данных термического анализа были проведены рентгенофазовые и кристаллооптические исследования твердых фаз. Для этой цели образцы приготовились методом твердофазного синтеза. В агатовой ступке хорошо растертые образцы находящиеся в боксе высипались в платиновые тигли и выдерживались в сосудах из оптического кварца при 650°С в вакууме 10<sup>3</sup> мм. рт. ст. в течение 10-15 часов, затем закаливались в четыреххлористом углеродс. На основании этих анализов была построена диаграмма плавкости бинарной системы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>1</sub> (рис.1). Вид ликвидуса был подтвержден измерением удсльной электропроводности расплавов. Температуры и составы отвечающие нонвариантным точкам, приведены в таблице 1, а в таблице 2 приведены условные обозначения и составы фаз по данным рентгенофазового и кристаллооптического анализов.

Табл. І

мол%	С	тип превращения	фазовые превращения
100	1000	конгруснтное	ж≓Na <sub>t</sub> AlF₀
		плавление	
	563	полиморфный переход	$\alpha_2$ -Na <sub>3</sub> AJF <sub>6</sub> - $\alpha_2$ -Na <sub>3</sub> AJF <sub>6</sub>
77,5	755	эвтектика	<b>ж</b> ← Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (r μ)+Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> . KMgF <sub>3</sub> (r μ)
	550	полиморфный переход	$\alpha_2$ -Na, AlF <sub>6</sub> (2p)- $\alpha_2$ -Na, AlF <sub>6</sub> (2p)
50	950	конгруснтное плавление	<b>ж</b> ← Na,AlF <sub>6</sub> . KMgF,
30	745	эвтектика	$\mathfrak{m} \rightleftharpoons \mathrm{Na}_{3}\mathrm{AlF}_{6}$ , $\mathrm{KMgF}_{\mathfrak{g}(\mathfrak{r},\mathfrak{p})} + \mathrm{KMgF}_{\mathfrak{g}(\mathfrak{r},\mathfrak{p})}$
00	1070	конгруентное плавление	<b>ж≓</b> KMgF <sub>1</sub> (τ.p.)

Нонвариантные равновесия в системе Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub>



Tabs.

Состав и условные обозначения твердых фаз в системе Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub>

мол%	фазы (условные обозначения приведены в скобках)	
100-90	$Na_3AIF_{6^{(1,p)}}$ -( $\alpha_2$ )	
100-90	$Na_3AlF_{6^{11}P}(\alpha_2)$	
90-67,5	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6<sup>(1)</sup></sub> +Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> , KMgF <sub>3<sup>(1)</sup></sub> -( $\alpha_2$ + $\beta_2$ )	
90-67,5	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> ( $r_p$ ) + Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> . KMgF <sub>3</sub> ( $r_p$ ) - ( $\alpha'_2$ + $\beta_2$ )	
67,5-47	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> . KMgF <sub>3(*2)</sub> -( $\beta_2$ )	
47-14	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> . KMgF <sub>3<sup>(1p)</sup></sub> + KMgF <sub>3<sup>(1p)-</sup></sub> ( $\beta_2 + \gamma_2$ )	
14-0	$KMgF_{J^{(r,p)}}(\gamma_2)$	

На диаграмме плавкости системы Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub> имеется 7 поле кристаллизации твердых растворов на исходных компонентах и вновь об разовавщиеся соединения.

Методом рентгенофазового анализа исследованы исходные компоненты и вновобразовавщиеся соединения. Указанное конгруентно плавя щееся соединение кристаллизуется в кубической сингонии с параметро элементарной ячейки а = 8,046 ± 0,009 А<sup>О</sup> (табл. 3).

Табл

Результаты	индицирования	линий	рентгенограммы	образца
$Na_3AIF_6:KMgF_3=1:1$				

I	d <sub>9</sub> , A <sup>0</sup>	hKl	$d_{\rm Bhive,s} A^0$
10	4,6454	111	4,65
5	4,0286	200	4,02

32

1	2	3	4
100	2,84412	220	2,845
40	2,3225	222	2,32
50	2,0124	420	2,011
5	1,6379	422	1,642
5	1,4204	440	1,422

Линии рентгенограммы используемые нами в системе  $KMgF_3$  индицируются в кубической сингонии с параметром  $a=3,983A^{O}$  (3), а  $Na_3AlF_6$ моноклинной сингонии  $a=7,769A^{O}$ ,  $b=5,593A^{O}$  и  $c=5,404A^{O}$  (4).

Кафедра неорганической химии

### ЛИТЕРАТУРА

Дергунов Е. П., ДАН СССР, 60, 7, 1185, 1948.
Де Врис Роу, Jamer. chem. Soc. 1953, 75, 10, 2479-2484.
ASTM card 3-0627
ASTM card 18-1033

#### Ռ.Խ. ԱԴԱՄՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Հ. Գ. ԲԱԲԱՅՄՆ, Վ. Ս. ՍԻՐՋՈՅԱՆ

Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> - KMgF<sub>3</sub> ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ՆՈՐ ՊԻՆԴ ՖԱԶԵՐԻ ՈՒՄՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

#### Ամփոփում

Թերմոգրաֆիական, ռենտգենոֆազ, բյուրեղաօպտիկ և հալույթների տեսակարար էլեկտրահաորդականության որոշման եղանակներով ուսումնասիրվել է Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub> երկկոմպոնենտ համակարգը։ Յույց է տրված, որ նշված համակարգում առաջանում է կոնգրուենտ հալվող Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>-KMgF<sub>3</sub> միացությունը, որը ելային կոմպոնենտների հետ առաջացնում է պինդ լուծույթներ երկու էվտեկտիկայով։

## R. KH. ADAMYAN, M. G. HAROUTUNYAN, S. K. GRIGORIAN, H. G. BABAYAN, V. S. MIRZOYAN

#### NEM SOLID PHASES IN Na<sub>3</sub>AIF<sub>6</sub> - KMgF<sub>3</sub> SYSTEM

#### Summary

At the first time Na3ALF6-KMgF3 binary system has been studied which is a part of Na3ALF6-KMgF3-KCaF3 ternary system, using methods of thermogravimetric, roentgeno-phase, and crystal-optic analysis and measuring specific electroconductivity of melts.

It has been shown that Na3ALF6.KMgF3 congruent melting compound is forming in this system, which form solid solutions with initial components.