

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 536.421.1+546.16+546.32+546.34+546.621

Физико-химические исследования системы,
 содержащей Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6

II. Диаграмма плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6

Р. С. Едоян, Г. Г. Бабаян и М. Г. Манвелян

Построена диаграмма плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 и показано, что происходит образование трех соединений, составов: $2\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{Li}_3\text{AlF}_6$, $5\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 6\text{Li}_3\text{AlF}_6$ и $3\text{K}_3\text{AlF}_6 \cdot 5\text{Li}_3\text{AlF}_6$.

Исследование систем, содержащих Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 и Li_3AlF_6 , как уже было показано [1], связано с изысканием более легкоплавкого и обладающего высокими физико-химическими показателями электролита для криолито-глиноземной ванны. В литературе отсутствуют сведения по диаграмме плавкости K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Для построения диаграммы плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 были синтезированы калиевый и литиевый криолиты в платиновом тигле путем растворения в расплавах фтористого калия и лития соответствующих (3:1) количеств AlF_3 .

Из полученных криолитов отбиралась средняя проба для анализа, результаты которого приводятся в таблице 1.

Таблица 1

Элементы	Расчетный состав в вес. %	Содержание в вес. %
K	45,3	44,6
Al	10,5	11,4
F	44,2	43,4
Li	12,9	13,0
Al	16,6	16,5
F	70,3	69,3

Как видно из данных, полученные продукты по составу приближаются к расчетным значениям.

Диаграмма плавкости системы K_3AlF_6 — Li_3AlF_6 строилась на основании температурных эффектов, отвечающих превращениям, происходящим при охлаждении расплавов.

Термограммы получались на само-регистрирующем пирометре Курнакова. Запись велась при помощи платина-платинородиевой термопары, в качестве эталона использовалась прокален-

ная окись алюминия. Как анализ, так и запись термограммы осуществлялись в платиновой посуде в связи с сильной агрессивностью исследуе-

мых продуктов. Термопара предварительно калибровалась по температурам плавления следующих соединений: Sn, $CdCl_2$, KCl, NaF и K_2SO_4 .

В связи с возможностью нарушения состава синтезированного расплава, после кристаллизации некоторые из образцов подвергались химическому анализу. Для построения диаграммы плавкости системы $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ было произведено детальное исследование 41 образца (табл. 2) с содержанием от 100 до 0% K_3AlF_6 в интервале 2—3%. По полученным термограммам были рассчитаны температуры превращения, на основании которых была построена диаграмма плавкости

Таблица 2
Данные плавкости системы $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$

Весовые отношения в %		Молярные отношения в %		Температура превращения	
K_3AlF_6	Li_3AlF_6	K_3AlF_6	Li_3AlF_6	t_1	t_2
100	—	100	—	1000	—
97	0,3	95,43	4,57	982	750
95	5	92,23	7,77	975	760
93	7	89,33	10,67	950	760
90	10	85,12	14,88	942	750
87	13	80,81	19,19	940	770
85	15	78,14	21,86	925	760
83	17	75,41	24,59	910	770
80	20	71,57	28,43	875	760
77	23	67,73	32,27	821	740
75	25	65,31	34,69	818	735
73	27	63,03	36,97	805	690
70	30	59,65	40,35	785	700
67	33	56,15	43,85	775	700
65	35	53,85	46,15	760	700
63	37	52,10	47,90	750	695
60	40	48,43	51,57	730	690
57	43	45,47	54,53	740	705
55	45	43,47	56,53	740	690
53	47	41,41	58,59	720	690
50	50	38,64	61,36	717	690
47	53	35,56	64,44	715	640
45	55	33,92	66,08	710	640
43	57	31,63	68,37	705	640
40	60	29,52	70,48	695	640
37	63	26,93	73,07	690	640
35	65	25,18	74,82	685	640
33	67	23,66	76,34	675	640
30	70	21,17	78,83	658	640
27	73	18,90	81,10	640	640
25	75	17,32	82,68	660	640
23	77	15,78	84,22	670	640
20	80	13,48	86,52	698	640
17	83	11,42	88,58	—	—
15	85	9,96	90,04	715	640
13	87	8,52	91,48	723	640
10	90	6,91	93,09	735	640
7	93	4,49	95,51	745	640
5	95	3,14	96,86	750	640
3	97	1,80	98,20	765	640
0	100	0	100	770	—

системы $K_2AlF_6-Li_3AlF_6$ (см. рисунок 1), которая содержит пять полей кристаллизации образующихся и исходных соединений.

До 29 мол. % Li_3AlF_6 происходит кристаллизация калиевого криолита. Это поле ограничено линией моновариантного равновесия, отвечающей появлению первых кристаллов калиевого криолита; при этом происходит понижение температуры плавления с 1000 до 760°C.

Эвтектическая точка E_1 отвечает совместной кристаллизации K_2AlF_6 и $2K_2AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$. Повышение концентрации Li_3AlF_6 приводит к образованию новой фазы, имеющей состав $2K_2AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$, а поле кристаллизации этого соединения простирается до 50 мол. % Li_3AlF_6 и ограничено линией моновариантного равновесия E_1AE_2 , отвечающей выделению кристаллов $2K_2AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$. Температура плавления этого соединения равна 820° (33,3 мол. % Li_3AlF_6).

В интервале концентраций 50 мол. % — 58 мол. % Li_3AlF_6 находится поле кристаллизации второго соединения $5K_2AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$. Точка E_2 соответствует неинвариантному равновесию и отвечает совместной кристаллизации $2K_2AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$ и $5K_2AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$; температура плавления эвтектической точки равна примерно 700°. Максимум на кривой ликвидуса образуется при содержании Li_3AlF_6 , равном 55,5 мол. %. Область от E_2 до E_3 ограничена линией моновариантного равновесия E_2BE_3 , отвечающей выделению кристаллов $5K_2AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$. Следующее соединение, которое образуется в данной системе — $3K_2AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ (62,5 мол. % Li_3AlF_6), имеет температуру плавления 720°. Точка E_3 является эвтектической и отвечает совместной кристаллизации $5K_2AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$ и $5Li_3AlF_6 \cdot 3K_2AlF_6$ (58 мол. % Li_3AlF_6 и 695°). При дальнейшем повышении концентрации Li_3AlF_6 в интервале от 62,5 мол. % до 100 мол. % Li_3AlF_6 находится поле кристаллизации $3K_2AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ и Li_3AlF_6 . Эвтектическая точка E_4 соответствует совместной кристаллизации $3K_2AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$ и Li_3AlF_6 (81 мол. % Li_3AlF_6), температура плавления равна 640°.

Таким образом, при ознакомлении с диаграммой плавкости системы $K_2AlF_6-Li_3AlF_6$ видно, что в системе происходит образование трех химических соединений между калиевым и литиевым криолитами, типа двойных солей, причем, все эти соединения плавятся конгруэнтно (табл. 3).

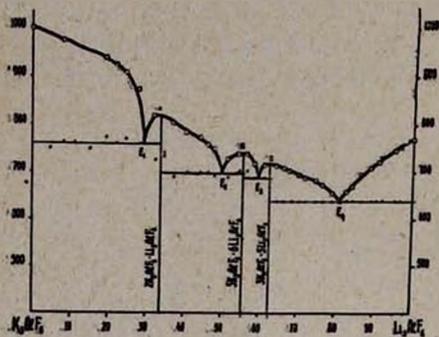


Рис. 1.

Таблица 3

Составы поинвариантных точек системы

Характер переходных точек	Твердые фазы	Содержание Li_3AlF_6 в мол. %	Температура превращения в °C
Эвтектика	$K_3AlF_6 + 2K_2AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$	29,0	760
Дистектика	$2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$	33,3	820
Энтектика	$2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6 + 5K_2AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$	50,0	700
Дистектика	$5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$	55,5	740
Эвтектика	$5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6 + 3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$	59,5	690
Дистектика	$3K_3AlF_6 \cdot 5K_2AlF_6$	62,5	720
Эвтектика	$3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6 + Li_3AlF_6$	81,0	640

Ереванский научно-исследовательский институт Госхимкомитета СССР

Поступило 4 XII 1964

Na_3AlF_6, K_3AlF_6 եւ Li_3AlF_6 ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍԻՍՏԵՄԻ ՑԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

II. $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ սիստեմի հալման գիագրամը

Ռ. Ս. Եզգոյան, Հ. Գ. Բարայան և Մ. Գ. Մանվելյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ներկա աշխատանքում տրված է մինչև այժմ չուսումնասիրված $K_3AlF_6-Li_3AlF_6$ սիստեմի հալման գիագրամը:

Պարզված է, որ առաջանում են երեք քիմիական միացություններ՝ $2K_3AlF_6 \cdot Li_3AlF_6$, $5K_3AlF_6 \cdot 6Li_3AlF_6$ և $3K_3AlF_6 \cdot 5Li_3AlF_6$:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. С. Едоян, М. Г. Манвелян, Г. Г. Бабаян, Изв. АН АрмССР, 18, 10 (1965).