

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.5+546.35+546.35

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ,
 СОДЕРЖАЩИХ ГЕКСАФТОРАЛЮМИНАТЫ ЛИТИЯ,
 РУБИДИЯ И ЦЕЗИЯ

II. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6

Г. Г. БАБАЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН и Р. Т. МКРТЧЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР
 Ереванский государственный университет

Поступило 24 IX 1970

Проведено термографическое и кристаллооптическое исследование системы Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 . Показано, что эти соединения образуют непрерывный ряд твердых растворов, которые с понижением температуры распадаются.

Рис. 1, табл. 2, библиография 1.

Настоящее исследование является продолжением нашей работы по изучению систем, содержащих гексафторалюминаты редких щелочных металлов [1]. Литературные сведения о системе Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 отсутствуют. Полученные результаты будут использованы при построении диаграммы плавкости тройной системы Li_2AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 .

Экспериментальная часть

Гексафторалюминаты рубидия и цезия приготовлены из химически чистых фторидов алюминия, рубидия, цезия путем растворения эквивалентных количеств AlF_3 в расплавах RbF и CsF при 850—950°. Сплавление производилось в платиновой посуде, по методике, описанной ранее [1].

В связи с возможностью нарушения соотношения компонентов в образцах в процессе сплавления их составы после охлаждения контролировались путем химического анализа. Полученные сплавы по составу практически не отличались от исходных смесей (табл. 1).

Диаграмма плавкости системы Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 строилась на основании температурных эффектов, отвечающих фазовым превращениям, происходящим при охлаждении различных по составу расплавов.

Термограммы получены на саморегистрирующем дериватографе «МОМ», с использованием платина-платинородиевой термодомы. В ка-

честве инертного материала использовалась прокаленная окись алюминия.

Таблица 1
Данные химического анализа

Элементы	Расчетный состав, вес. %	Содержание, вес. %
Rb	64,4	64,0
Al	6,8	7,0
F	28,8	29,2
Cs	73,9	73,3
Al	5,0	5,2
F	21,0	21,6

Для построения диаграммы плавкости системы $Rb_3AlF_6-Cs_3AlF_6$ проведено детальное исследование 21 образца, различного состава, от 100% Rb_3AlF_6 до 100% Cs_3AlF_6 . На полученных термограммах определены температуры фазовых превращений.

Таблица 2

Результаты кристаллических исследований

Содержание Rb_3AlF_6 в образце, мол. %	Кристаллооптическая характеристика образца
100	Видны изотропные кристаллы неправильной формы. Показатель преломления $N=1,414$.
84,4, незакаленный образец	Наблюдается значительное количество изотропной фазы. Анизотропной фазы мало.
Тот же образец закаленный при 700°	Наблюдаются изотропные кристаллы неправильной формы с показателем преломления $N=1,417$. Незначительное количество анизотропных призматических кристаллов.
57,6, незакаленный образец	Видны две фазы: изотропная и анизотропная. Ясно прослеживается зонная кристаллизация.
Тот же образец закаленный при 700°	Наблюдаются изотропные кристаллы неправильной формы и анизотропные кристаллы призматической формы. Средний показатель преломления $N=1,419-1,422$. Двухфазность образца можно объяснить несовершенностью метода закалки для стабилизации твердого раствора.
25,3, незакаленный образец	Видны три фазы: бурые слабизотропные кристаллы, изотропные кристаллы и анизотропные кристаллы. Прослеживается зонная кристаллизация. Наблюдаются агрегаты с сотовым строением, состоящие из кристаллов одной фазы, сцементированные другой фазой.
Тот же образец закаленный при 700°	Наблюдаются анизотропные кристаллы призматической формы со средним показателем преломления $N=1,420$.
0	Видны призматические кристаллы белого цвета. Интерференционная окраска серая. Показатель преломления $N=1,425$.

Ряд образцов исследован кристаллооптически как непосредственно после получения кривых охлаждения, так и после выдержки в муфельной печи (700°, 12 час.) и закалки в минеральном масле (табл. 2).

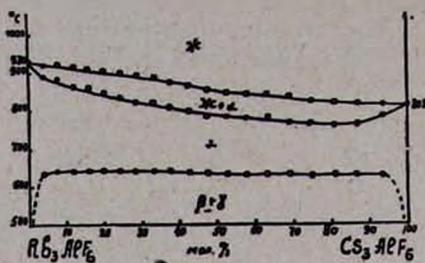


Рис. Диаграмма плавкости системы $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$.

На основании полученных данных можно заключить, что гексафторалюминаты рубидия и цезия обладают взаимной растворимостью как в жидком, так и в твердом состоянии. Благодаря этому при их сплавлении в различных соотношениях образуется непрерывный ряд твердых растворов, структуры которых видны при кристаллооптическом исследовании закаленных образцов. Однако образующиеся твердые растворы могут существовать в определенном температурном интервале и при температуре ниже 640° распадаются. Распад твердых растворов сопровождается термическим эффектом, на что указывают соответствующие температурные эффекты на дифференциальных кривых, снятых при охлаждении образцов. При исследовании под микроскопом медленно охлажденных образцов наблюдаются продукты разложения первоначально образующихся твердых растворов. Данные, полученные при термографических и кристаллооптических исследованиях, хорошо согласуются между собой и на их основании построена диаграмма плавкости системы $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$ (см. рис.), которая содержит непрерывный ряд твердых растворов.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ԱՆՎԱԴՆԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՅՏՈՐԱՆՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՄԻՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

II. $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$ միստեր շախախտ ԴԻՎԵՐՍԻՆ

Ղ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Ռ. Յ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Կատարվել է $Rb_3AlF_6 - Cs_3AlF_6$ սիստեմի թերմոգրաֆիկ և բյուրեղաօպտիկական ուսումնասիրություն և ցույց է տրվել, որ այդ սիստեմում առաջանում է պինդ լուծույթների անընդհատ շարք: Զերմաստիճանի անկման հետ պինդ լուծույթները քայքայվում են:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Г. Бабаян, К. А. Тер-Аракелян, С. А. Бабаян, Арм. хим. ж., 23, 503 (1970).