

Е. П. ДЕРГУНОВ

ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ИЗ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ И РУБИДИЯ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 IV 1947)

Изучение диаграмм плавкости тройных систем из фторидов лития, натрия, калия и рубидия несомненно представляет теоретический интерес, так как к этим системам сводится ряд важных гетерогенных равновесий, характеризующихся образованием твердых растворов и эвтектических сплавов с весьма большим понижением температур плавления.

При исследовании диаграмм состояния этих тройных систем был взят метод плавкости с применением обычной аппаратуры и приемов для определения температур, принятых в лаборатории солей Института общей и неорганической химии АН СССР.

Была исследована поверхность кристаллизации систем. Линии ликвидусов на диаграммах определялись по появлению первых кристаллов при охлаждении и перемешивании сплавов. Сплавление солей велось в платиновом тигле. Термопара применялась Pt—PtRh, градуировка которой производилась по температуре плавления чистых металлов Zn, Pb и солей NaCl, KCl и Na₂SO₄. Соли для исследования употреблялись химически чистые, предварительно прокаленные для удаления воды; температуры плавления их приняты следующие: LiF — 842°, NaF — 992°, KF — 856° и RbF — 780°. Все соли по форме кристаллов имеют гранецентрированные кубические решетки с чередующимися атомами металла и фтора⁽¹⁾.

Укажем здесь также величины молекулярных объемов солей (представляющие интерес для объяснения явлений растворимости в твердом состоянии и большого понижения температур в бинарных системах):

LiF — 16,2; NaF — 24,7; KF — 37,9 и RbF — 44,6. (I)

Бинарные системы. В состав исследованных трех тройных систем входят следующие шесть бинарных систем: LiF—RbF, NaF—KF, NaF—RbF, LiF—NaF, LiF—KF, KF—RbF (рис. 1).

Системы LiF—NaF и LiF—KF исследованы Бергманом и Дергуновым⁽²⁾. Для первой эвтектическая точка соответствует составу 39% мол. NaF и температуре 652°. Вторая также является простой системой с эвтектической точкой 492°, соответствующей составу 50% мол. KF.

Система NaF—KF исследовалась многими авторами: Курнаковым и Жемчужным⁽³⁾, Домбровской и Колосковой⁽⁴⁾ и др. По данным авторов, система образует эвтектику 710° при составе 40% мол. NaF,

с ограниченными твердыми растворами от 0 до 12% NaF и 97 до 100% NaF.

Системы Li—RbF, NaF—RbF и KF—RbF исследованы мною впервые. Диаграмма состояния системы LiF—RbF обнаруживает растворимость во всех отношениях и одну эвтектику с температурой плавления 450° при составе 50% мол. RbF.

Диаграмма состояния системы NaF—RbF также обнаруживает растворимость во всех отношениях и одну эвтектику, отвечающую составу 33% мол. NaF и 67% мол. RbF с температурой плавления 644°.

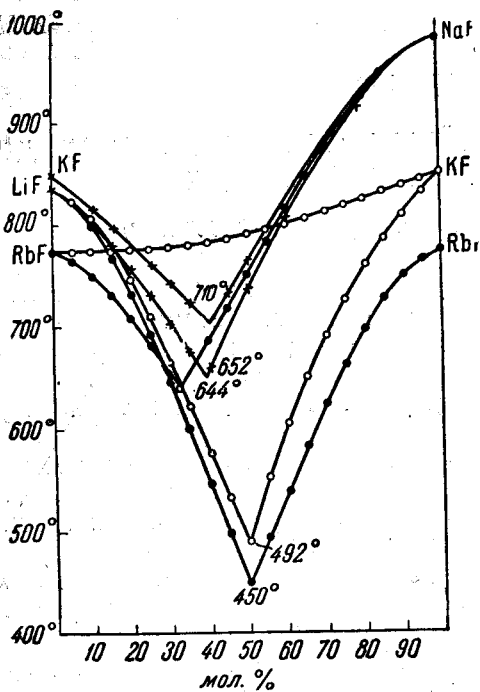


Рис. 1

На основании диаграммы состояния системы KF—RbF можно констатировать наличие растворимости во всех отношениях и образование непрерывного ряда твердых растворов в твердой фазе. Кривая плавкости представляет непрерывный ряд твердых растворов без минимума, поднимаясь вверх от RbF к KF.

Для выяснения причин, обуславливающих характер диаграмм плавкости изученности бинарных систем, способности отдельных пар солей образовывать твердые растворы и эвтектические сплавы с большим понижением температур, интересно сопоставить между собой величины молекулярных объемов солей для каждой пары.

В табл. 1 сопоставлены данные, характеризующие каждую из рассматриваемых шести пар солей, а также приведены разности молекулярных объемов солей каждой пары и падение температуры от низкоплавкого компонента до эвтектики.

Таблица 1

Пара солей	Диаграмма равновесия в расплавах	Разница в мол. объемах	Падение температур от низкоплавкого компонента до эвтектики
NaF—LiF	эвтектика 652°	8,5	на 190°
KF—LiF	» 492°	21,7	» 350°
RbF—LiF	» 450°	28,4	» 330°
KF—NaF	» 710° с ограниченными твердыми растворами	13,2	» 146°
RbF—NaF	эвтектика 644°	19,9	» 136°
RbF—KF	непрерывные твердые растворы без минимума	6,7	подъем температуры от RbF к KF

Из табл. 1 видно, что наибольшие разности в молекулярных объемах имеют те пары солей, которые образуют эвтектики с большим падением температур (LiF—KF и LiF—RbF). Наименьшую разность имеет пара солей KF—RbF, образующая непрерывные твердые растворы, не распадающиеся, повидимому, при хранении. Из таблицы

видно также, что чем больше разница в молекулярных объемах пары смешиваемых солей, тем больше характер диаграммы состояния направляется в сторону образования эвтектики.

Следует еще указать, что способность солей к более или менее совершенному образованию твердых растворов, очевидно, имеет тенденцию повышаться с увеличением атомного веса металла; так, NaF и KF образуют эвтектику с весьма ограниченными твердыми растворами, в то время как KF и RbF дают непрерывный ряд твердых растворов.

Тройные системы. Из исследованных мною трех тройных систем две (LiF—KF—RbF и NaF—KF—RbF) по своему характеру обнаруживают близкое сходство между собой (рис. 2 и 3). Поверхности ликвидусов обеих тройных систем представляют одно поле кристаллизации неограниченной взаимной растворимости солей KF и RbF в твердом состоянии и поле кристаллизации солей LiF и NaF. При

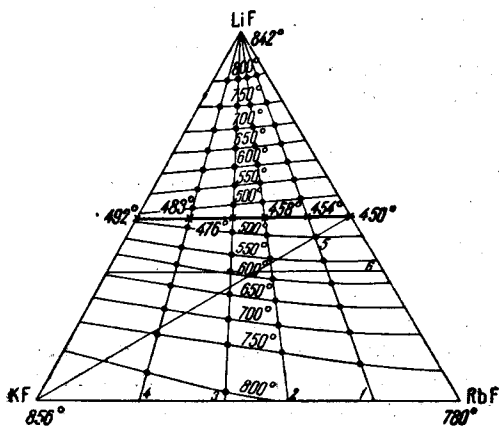


Рис. 2

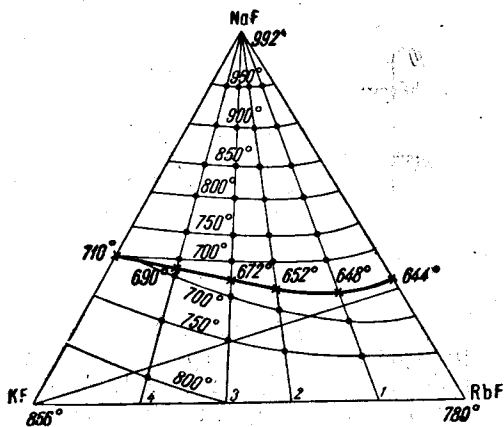


Рис. 3

рассмотрении процессов кристаллизации внутри обеих тройных систем следует указать, что введение третьего компонента (для первой LiF и для второй NaF) совершенно не вызывает распада твердых растворов KF и RbF внутри системы.

Для выявления границ полей кристаллизации и нахождения кривых совместной кристаллизации было исследовано по четыре внутренних разреза в обеих тройных системах.

Кривая совместной кристаллизации одновременно двух твердых фаз для тройной системы LiF—KF—RbF идет в виде прямой линии от эвтектических точек боковых бинарных систем LiF—RbF и LiF—KF и имеет восходящую кривую температур плавления от 450 до 492°. Поле кристаллизации твердых растворов занимает 75,4% и поле LiF—24,6%.

В тройной системе NaF—KF—RbF кривая совместной кристаллизации двух твердых фаз идет также от эвтектических точек боковых бинарных систем и имеет ясно выраженный наклон в сторону бинарной системы KF—RbF. Начинается кривая при температуре 644°, заканчивается при 710°. Поле кристаллизации твердых растворов занимает 55,6% и поле NaF—44,4%. Ход изотерм в обеих тройных системах в общем параллельный.

Наличие трех бинарных эвтектических точек в системе LiF—NaF—RbF обуславливает резкое отличие ее от вышеописанных двух тройных систем. В целях построения полной поверхности ликвидуса этой тройной системы было выполнено пять разрезов внутри равновесного

треугольника. Общий вид диаграммы плавкости системы LiF — NaF — RbF показан на рис. 4.

Треугольник состава разделяется кривыми совместной кристаллизации на три поля: NaF — 59,4% (от общей площади), LiF — 21,1% и RbF — 19,5%. Как видно, поле кристаллизации NaF занимает наибольшую часть поверхности треугольника. Тройная эвтектическая точка соответствует температуре 426° при составе в мол. %: NaF — 6,5; LiF — 46,5 и RbF — 47.

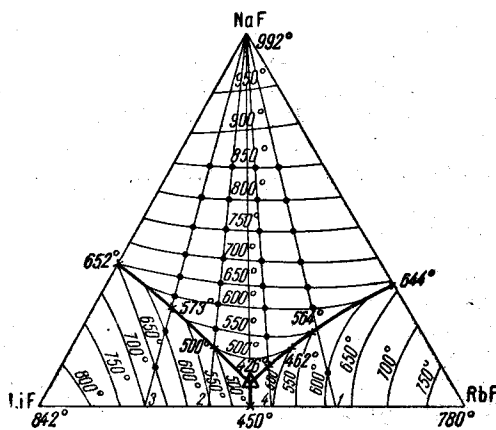


Рис. 4

Обращает на себя внимание чрезвычайно малое понижение температуры плавления тройной эвтектической точки по сравнению с двойной эвтектикой системы LiF — RbF. Такое явление, вероятно, может быть объяснено тем, что при образовании двойной эвтектики из молекул LiF и RbF, имеющих весьма различные молекулярные объемы, компоненты настолько уплотнены, что введение третьего компонента (NaF) не дает дальнейшего уплотнения и поэтому лишь незначительно понижает температуру тройной эвтектики.

Лаборатория расплавленных солей
Института общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
Академии Наук СССР

Поступило
26 IV 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ P. Ewald u. C. Herman, *Strukturbericht*, 1931. ² А. Г. Бергман и Е. П. Дергунов, *ДАН*, 31, № 8 (1941). ³ Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный, *Z. anorg. Chem.*, 52, 186 (1907). ⁴ Н. С. Домбровская и З. А. Колоскова, *Изв. сектора физ.-хим. анализа*, 10, 211 (1938).