

6. Корсукова М. Н., Попов В. Е., Гурич В. И. // Сверхтвердые материалы. -1980. -№ 6. -С. 7—8.  
7. Серебрякова Т. И., Неронов В. Н., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. -Москва: Металлургия, 1991.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев  
Киевский университет им. Тараса Шевченко  
Украинский государственный университет пищевых технологий, Киев

Поступила 28.11.95,  
вторично — 07.04.97

УДК 536.722:546.65

Н. П. Ефрюшина, В. Ф. Зинченко,  
Е. М. Менчук, Ю. В. Воробьев, Л. В. Садковская

## ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ \*

Предложен критерий основности оксидов, определяемый из размерно-зарядовых характеристик катионов металлов и неметаллов и энтальпии образования оксида. Из значений энтальпий образования сложных оксидов рассчитаны величины эффективных электроотрицательностей простых оксидов. Наблюдается обратная зависимость в изменении параметра основности и эффективной электроотрицательности оксидов. Показано влияние основности оксидов на ширину их области оптической прозрачности, что позволяет прогнозировать оптические свойства оксидных материалов.

Сложные композиции на основе оксидов металлов широко используются в качестве технологических материалов в энергетике, оптическом приборостроении и т.д. В этой связи возникает вопрос об оценке термической стабильности сложнооксидных материалов, а, следовательно, способности исходных оксидов к донорно-акцепторному (или, иначе, кислотно-основному) взаимодействию между собой. Как известно, мерой стабильности сложного, например, тройного, оксида, то есть его устойчивости к распаду на простые (бинарные) оксиды, является величина свободной энергии Гиббса ( $-\Delta G^\circ$ ) для реакции образования сложного оксида из простых оксидов. Однако в большинстве случаев термодинамические данные имеются лишь для ограниченного числа сложных оксидов.

Ранее [1] предпринимались попытки установить взаимосвязь между термической прочностью сложных оксидов и фундаментальными параметрами исходных оксидов. Однако при этом в качестве критерия основности (кислотности) оксида принимался обобщенный потенциал соответствующего катиона ( $z_k/r_k$ ) и не учитывался характер связи металл — кислород (степень ее ионности). Нами [2] показана роль последнего фактора в стабильности сложного оксида; установлено, что основность (донорная способность) оксида тем выше, чем выше (по абсолютной величине) энтальпия его образования из элементов (в расчете на 1 экв.). Этот факт подтверждает, что гетерополярность связи металл—кислород возрастает с увеличением энтальпии образования оксида в соответствии с известным соотношением Полинга:

$$i = 1 - e^{-\frac{(-\Delta H^0)^{1/2}}{n}}$$

где  $n$  принимается равным 5, а  $\Delta H^0$  выражено в эВ/экв.

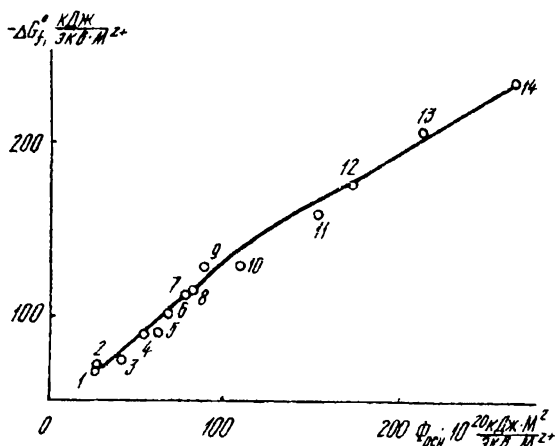
\* Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Объединенного фонда правительства Украины и Международного научного фонда (грант № K2L100).

С другой стороны, способность оксида к отщеплению иона  $O^{2-}$ , а значит к проявлению основных свойств, тем выше, чем меньше поверхностная плотность заряда на катионе, то есть, чем больше величина  $r_k^2/z_k$ . Представлялось интересным ввести в качестве обобщенного критерия основности ( $\Phi_{осн}$ ) произведение двух указанных выше параметров:

$$\Phi_{осн} = \Delta H_f^0 \cdot r_k^2 / z_k,$$

где  $z_k$  — относительный заряд атома, соответствующий валентности элемента в оксиде;  $r_k$  — его эффективный ионный радиус (при условии полного отрыва всех ионов  $O^{2-}$ ). Значения  $r_k$ , а также термодинамические параметры оксидов взяты из справочников [3, 4].

На рисунке представлена зависимость термической стабильности сульфатов металлов от параметров основности оксида. Наблюдающаяся удовлетворительная прямая зависимости в изменении указанных двух параметров является подтверждением корректности выбора обобщенного параметра основности. Следует отметить, что для сравнительной характеристики были взяты оксиды с заметно различающимися величинами  $\Delta H_f^0$  (для CaO и PbO — почти в 3 раза),  $r_k$  (для  $Al_2O_3$  и  $La_2O_3$  — почти в 2 раза) и  $z_k$  (от 2 до 4). Близкие значения  $\Phi_{осн}$  для MgO и MnO согласуются с практически полным совпадением термической прочности всех сложных оксидов указанных двух металлов: так,  $\Delta H_f^0$  для сульфатов составляет соответственно 123 и 120, карбонатов — 53 и 51, силикатов — 15 и 14, для гидроксидов — по 20 кДж/экв·М<sup>z+</sup>.



Зависимость термической прочности сульфатов металлов от фактора основности оксидов металлов: 1 — Cr<sup>3+</sup>; 2 — Al<sup>3+</sup>; 3 — In<sup>3+</sup>; 4 — Ce<sup>4+</sup>; 5 — Zn<sup>2+</sup>; 6 — Th<sup>4+</sup>; 7 — Mn<sup>2+</sup>; 8 — Mg<sup>2+</sup>; 9 — Pb<sup>2+</sup>; 10 — La<sup>3+</sup>; 11 — Ti<sup>4+</sup>; 12 — Ca<sup>2+</sup>; 13 — Sr<sup>2+</sup>; 14 — Ba<sup>2+</sup>.

Зависимость термической прочности сульфатов металлов от фактора основности оксидов металлов: 1 — Cr<sup>3+</sup>; 2 — Al<sup>3+</sup>; 3 — In<sup>3+</sup>; 4 — Ce<sup>4+</sup>; 5 — Zn<sup>2+</sup>; 6 — Th<sup>4+</sup>; 7 — Mn<sup>2+</sup>; 8 — Mg<sup>2+</sup>; 9 — Pb<sup>2+</sup>; 10 — La<sup>3+</sup>; 11 — Ti<sup>4+</sup>; 12 — Ca<sup>2+</sup>; 13 — Sr<sup>2+</sup>; 14 — Ba<sup>2+</sup>.

Далее, по аналогии с простыми веществами, можно для каждого оксида в определенной степени основности (соответствующей степени окисленности элемента) оценить эффективную электроотрицательность. В отличие от метода выравнивания электроотрицательностей [1, 5], данный метод полностью основывается на экспериментально определенных термодинамических параметрах исходных простых и образующихся сложных оксидов. Для этого эффективная электроотрицательность наиболее основного из оксидов (в данном случае BaO) принимается за 1. Электроотрицательность ( $\chi$ ) его партнера в сульфате бария — SO<sub>3</sub> рассчитывается исходя из формулы, аналогичной формуле Полинга:

$$-\Delta H_f^0 = (\chi_{SO_3} - \chi_{BaO})^2$$

или

$$\chi_{SO_3} = 1 + (-H_f^0)^{1/2},$$

где  $\Delta H_f^0$  — энтальпия образования сложного оксида, выраженная в эВ/экв·М<sup>z+</sup>. Отнесение величины  $\Delta H_f^0$  к одному эквиваленту металла в катионной форме объясняется тем, что изменение (увеличение) ионности

связей металл—кислород при образовании сложного оксида в основном осуществляется за счет внешнесферных катионов [6, 7]. Затем по известной величине  $\chi_{\text{SO}_3}$  рассчитывается  $\chi$  других оксидов.

В табл. 1 приведены рассчитанные таким образом значения  $\chi$  для оксидов металлов включительно от BaO до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Значения эффективных электроотрицательностей кислотных и амфотерных оксидов в анионной форме (от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) рассчитывались из значений  $\Delta H_f^0$  соответствующих соединений кальция и натрия. Как следует из данных табл. 1, обратная зависимость в изменении величин параметра основности и эффективной электроотрицательности оксидов отчетливо наблюдается в тех случаях, когда атом металла имеет внешнесферную координацию, т.е. является катионом. При переходе к сугубо кислотным оксидам, начиная с Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, корреляция в изменении параметров  $\Phi_{\text{осн}}$  и  $\chi$  наблюдается не столь четко: во-первых, по причине неопределенности самого значения ионного радиуса атома при столь незначительных размерах и больших формальных зарядах, а во-вторых, из-за неодинаковости координационного числа атома в анионной группировке. Более того, значение  $\chi$  одного и того же кислотного оксида в значительной степени зависит от того, в какой из форм, орто- или мета-, он входит в кислотный остаток образуемого сложного оксида (это особенно проявляется для P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Следует отметить, что для амфотерных оксидов величина  $\chi$  катионной формы несколько ниже, чем  $\chi$  того же оксида в анионной форме.

На основании величин эффективных электроотрицательностей оксидов представляется возможным оценить значения энтальпий образования сложных оксидов, для которых отсутствуют термодинамические данные. Так, значение расчетной величины  $\Delta H_f^0$  для LaPO<sub>4</sub> составляет 109.1 кДж/экв·La<sup>3+</sup>, экспериментальной — 108.7 кДж/экв·La<sup>3+</sup>, то есть они практически совпадают.

Важной характеристикой оксидных материалов является ширина области прозрачности, ограниченная в коротковолновом диапазоне краем

Т а б л и ц а 1

Эффективные электроотрицательности и фактор основности оксидов металлов

Оксид	$\chi$ , отн. ед.	$\frac{\Phi_{\text{осн}} \cdot 10^{20}}{\text{кДж} \cdot \text{м}^2 / \text{экв} \cdot \text{M}^{z+}}$	Оксид	$\chi$ , отн. ед.	$\frac{\Phi_{\text{осн}} \cdot 10^{20}}{\text{кДж} \cdot \text{м}^2 / \text{экв} \cdot \text{M}^{z+}}$
BaO	1.00	266	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.84	26
SrO	1.09	213		1.88 *	
CaO	1.23	172	TiO <sub>2</sub>	1.89 *	24
Tl <sub>2</sub> O	1.32	154	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.92 *	17.8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40	108	SiO <sub>2</sub>	2.06 *	8.7
PbO	1.43	87	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08 *	7.0
MgO	1.47	82	CO <sub>2</sub>	2.19 *	1.0
MnO	1.48	80	CrO <sub>3</sub>	2.34 *	2.0
ThO <sub>2</sub>	1.53	73	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.32 *	4.2
GeO <sub>2</sub>	1.57	53	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.43 *	3.7
ZrO <sub>2</sub>	1.58	46	SeO <sub>3</sub>	2.49 *	0.6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	43	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.51 *	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	30	SO <sub>3</sub>	2.60 *	1.0
	1.81 *		Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.75 *	—

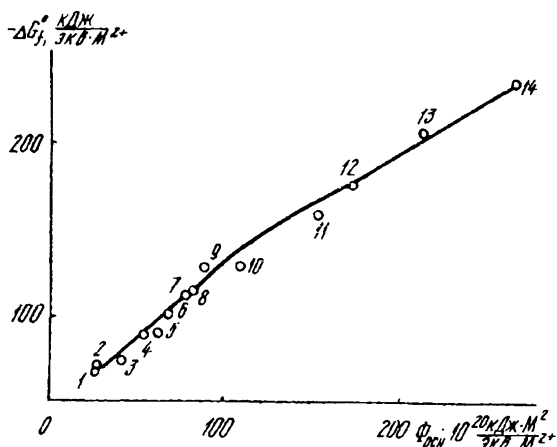
\* В анионной форме.

С другой стороны, способность оксида к отщеплению иона  $O^{2-}$ , а значит к проявлению основных свойств, тем выше, чем меньше поверхностная плотность заряда на катионе, то есть, чем больше величина  $r_k^2/z_k$ . Представлялось интересным ввести в качестве обобщенного критерия основности ( $\Phi_{осн}$ ) произведение двух указанных выше параметров:

$$\Phi_{осн} = \Delta H^0 \cdot r_k^2 / z_k,$$

где  $z_k$  — относительный заряд атома, соответствующий валентности элемента в оксиде;  $r_k$  — его эффективный ионный радиус (при условии полного отрыва всех ионов  $O^{2-}$ ). Значения  $r_k$ , а также термодинамические параметры оксидов взяты из справочников [3, 4].

На рисунке представлена зависимость термической стабильности сульфатов металлов от параметров основности оксида. Наблюдающаяся удовлетворительная прямая зависимости в изменении указанных двух параметров является подтверждением корректности выбора обобщенного параметра основности. Следует отметить, что для сравнительной характеристики были взяты оксиды с заметно различающимися величинами  $\Delta H^0$  (для  $CaO$  и  $PbO$  — почти в 3 раза),  $r_k$  (для  $Al_2O_3$  и  $La_2O_3$  — почти в 2 раза) и  $z_k$  (от 2 до 4). Близкие значения  $\Phi_{осн}$  для  $MgO$  и  $MnO$  согласуются с практически полным совпадением термической прочности всех сложных оксидов указанных двух металлов: так,  $\Delta H_f^0$  для сульфатов составляет соответственно 123 и 120, карбонатов — 53 и 51, силикатов — 15 и 14, для гидроксидов — по 20 кДж/эquiv·M<sup>z+</sup>.



Зависимость термической прочности сульфатов металлов от фактора основности оксидов металлов: 1 —  $Cr^{3+}$ ; 2 —  $Al^{3+}$ ; 3 —  $In^{3+}$ ; 4 —  $Ce^{4+}$ ; 5 —  $Zn^{2+}$ ; 6 —  $Th^{4+}$ ; 7 —  $Mn^{2+}$ ; 8 —  $Mg^{2+}$ ; 9 —  $Pb^{2+}$ ; 10 —  $La^{3+}$ ; 11 —  $Ti^+$ ; 12 —  $Ca^{2+}$ ; 13 —  $Sr^{2+}$ ; 14 —  $Ba^{2+}$ .

Зависимость термической прочности сульфатов металлов от фактора основности оксидов металлов: 1 —  $Cr^{3+}$ ; 2 —  $Al^{3+}$ ; 3 —  $In^{3+}$ ; 4 —  $Ce^{4+}$ ; 5 —  $Zn^{2+}$ ; 6 —  $Th^{4+}$ ; 7 —  $Mn^{2+}$ ; 8 —  $Mg^{2+}$ ; 9 —  $Pb^{2+}$ ; 10 —  $La^{3+}$ ; 11 —  $Ti^+$ ; 12 —  $Ca^{2+}$ ; 13 —  $Sr^{2+}$ ; 14 —  $Ba^{2+}$ .

Далее, по аналогии с простыми веществами, можно для каждого оксида в определенной степени основности (соответствующей степени окисленности элемента) оценить эффективную электроотрицательность. В отличие от метода выравнивания электроотрицательностей [1, 5], данный метод полностью основывается на экспериментально определенных термодинамических параметрах исходных простых и образующихся сложных оксидов. Для этого эффективная электроотрицательность наиболее основного из оксидов (в данном случае  $BaO$ ) принимается за 1. Электроотрицательность ( $\chi$ ) его партнера в сульфате бария —  $SO_3$  рассчитывается исходя из формулы, аналогичной формуле Полинга:

$$-\Delta H_f^0 = (\chi_{SO_3} - \chi_{BaO})^2$$

или

$$\chi_{SO_3} = 1 + (-H_f^0)^{1/2},$$

где  $\Delta H_f^0$  — энтальпия образования сложного оксида, выраженная в эВ/эquiv·M<sup>z+</sup>. Отнесение величины  $\Delta H_f^0$  к одному эквиваленту металла в катионной форме объясняется тем, что изменение (увеличение) ионности

связей металл—кислород при образовании сложного оксида в основном осуществляется за счет внешнесферных катионов [6, 7]. Затем по известной величине  $\chi_{\text{SO}_3}$  рассчитывается  $\chi$  других оксидов.

В табл. 1 приведены рассчитанные таким образом значения  $\chi$  для оксидов металлов включительно от BaO до Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Значения эффективных электроотрицательностей кислотных и амфотерных оксидов в анионной форме (от Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) рассчитывались из значений  $\Delta H_f^0$  соответствующих соединений кальция и натрия. Как следует из данных табл. 1, обратная зависимость в изменении величин параметра основности и эффективной электроотрицательности оксидов отчетливо наблюдается в тех случаях, когда атом металла имеет внешнесферную координацию, т.е. является катионом. При переходе к сугубо кислотным оксидам, начиная с Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, корреляция в изменении параметров  $\Phi_{\text{осн}}$  и  $\chi$  наблюдается не столь четко: во-первых, по причине неопределенности самого значения ионного радиуса атома при столь незначительных размерах и больших формальных зарядах, а во-вторых, из-за неодинаковости координационного числа атома в анионной группировке. Более того, значение  $\chi$  одного и того же кислотного оксида в значительной степени зависит от того, в какой из форм, орто- или мета-, он входит в кислотный остаток образуемого сложного оксида (это особенно проявляется для P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Следует отметить, что для амфотерных оксидов величина  $\chi$  катионной формы несколько ниже, чем  $\chi$  того же оксида в анионной форме.

На основании величин эффективных электроотрицательностей оксидов представляется возможным оценить значения энтальпий образования сложных оксидов, для которых отсутствуют термодинамические данные. Так, значение расчетной величины  $\Delta H_f^0$  для LaPO<sub>4</sub> составляет 109.1 кДж/экв·La<sup>3+</sup>, экспериментальной — 108.7 кДж/экв·La<sup>3+</sup>, то есть они практически совпадают.

Важной характеристикой оксидных материалов является ширина области прозрачности, ограниченная в коротковолновом диапазоне краем

Т а б л и ц а 1

Эффективные электроотрицательности и фактор основности оксидов металлов

Оксид	$\chi$ , отн. ед.	$\frac{\Phi_{\text{осн}} \cdot 10^{20}}{\text{экв} \cdot \text{M}^{z+}},$ $\frac{\text{кДж} \cdot \text{м}^2}{\text{экв} \cdot \text{M}^{z+}}$	Оксид	$\chi$ , отн. ед.	$\frac{\Phi_{\text{осн}} \cdot 10^{20}}{\text{экв} \cdot \text{M}^{z+}},$ $\frac{\text{кДж} \cdot \text{м}^2}{\text{экв} \cdot \text{M}^{z+}}$
BaO	1.00	266	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.84	26
SrO	1.09	213		1.88 *	
CaO	1.23	172	TiO <sub>2</sub>	1.89 *	24
Tl <sub>2</sub> O	1.32	154	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.92 *	17.8
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.40	108	SiO <sub>2</sub>	2.06 *	8.7
PbO	1.43	87	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.08 *	7.0
MgO	1.47	82	CO <sub>2</sub>	2.19 *	1.0
MnO	1.48	80	CrO <sub>3</sub>	2.34 *	2.0
ThO <sub>2</sub>	1.53	73	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.32 *	4.2
GeO <sub>2</sub>	1.57	53	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.43 *	3.7
ZrO <sub>2</sub>	1.58	46	SeO <sub>3</sub>	2.49 *	0.6
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.68	43	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2.51 *	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.72	30	SO <sub>3</sub>	2.60 *	1.0
	1.81 *		Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.75 *	—

\* В анионной форме.

фундаментального поглощения ( $\lambda_1$ ), а в длинноволновом диапазоне ( $\lambda_2$ ) — валентными колебаниями связей металл—кислород. В качестве материалов для оптики используются оксиды, которые могут быть охарактеризованы как основные либо амфотерные, поскольку они сочетают в себе высокие эксплуатационные характеристики с широкой областью оптической прозрачности. В настоящей работе предпринята попытка установить влияние степени выраженности основных свойств оксида на ширину области оптической прозрачности материала. В качестве последней может быть принята величина  $\lambda_2/\lambda_1$ . В табл. 2 представлены данные по ширине области оптической прозрачности для ряда оксидных материалов, начиная с основных оксидов ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{MgO}$ ) и заканчивая кислотными ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ). Характерным для всех оксидов является уменьшение ширины области оптической прозрачности с увеличением эффективной электроотрицательности оксида.

Т а б л и ц а 2

Ширина области прозрачности для различных оксидов металлов (данные [8] и наши данные)

Оксид	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\frac{\lambda_2}{\lambda_1}$	$\chi$ , отн. ед.
	мкм			
$\text{La}_2\text{O}_3$	0.26	13	50	1.40
$\text{PbO}$	0.35	17	49	1.43
$\text{MgO}$	0.20	9	45	1.47
$\text{ZrO}_2$	0.25	10	40	1.58
				1.62*
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.22	8	36	1.72
				1.81*
$\text{TiO}_2$	0.35	12	34	1.89*
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0.30	10	33	1.92*
$\text{SiO}_2$	0.20	6	30	2.06*

\* Анионная форма.

Положение каждой из границ области прозрачности неоднозначно связано с величиной  $\chi$  оксида. Величина  $\lambda_1$  связана с энергией связи ( $W_0$ ) металл—кислород соотношением

$$\lambda_1 = \frac{a}{W_0},$$

где  $a$  — величина, относительно постоянная для веществ одного типа.

В то же время длинноволновый край области прозрачности определяется несколько иными параметрами связи металл—кислород, а именно [9]:

$$\lambda_2 = b l_{\text{O-M-O}} \left( \frac{\mu^x}{W_0} \right)^{1/2},$$

где  $\mu^x$  — эффективное значение приведенной массы осциллятора, которое возрастает с увеличением  $r_{\text{M}^{2+}}$  и уменьшается с увеличением  $z$ ;  $l_{\text{O-M-O}}$  — длина связи металл—кислород. Для оксидов значительную часть всей энергии связи металл—кислород составляет вклад, обусловленный энтальпией ее образования, т.е. гетерополярной составляющей. Таким образом,  $W_0$  тем больше, чем больше  $-\Delta H^0$ . Запишем для ширины области прозрачности:

$$\frac{\lambda_2}{\lambda_1} = \frac{b l_{\text{O-M-O}} \left( \frac{\mu^x}{W_0} \right)^{1/2}}{\frac{a}{W_0}} = \frac{b}{a} l_{\text{O-M-O}} (\mu^x \cdot W_0)^{1/2}.$$

Из полученного выражения следует, что ширина области оптической прозрачности должна быть тем выше, чем больше размеры катиона, меньше его заряд и чем больше энергия связи (а значит, ее вклад за счет энтальпии образования связи металл—кислород), что коррелирует с величиной фактора основности. Найденное соответствие позволяет успешно прогнозировать оптические свойства оксидных материалов.

**РЕЗЮМЕ.** Запропоновано критерій донорно-акцепторних властивостей оксидів, що базуються на розмірно-зарядових характеристиках катіонів металів та ентальпіях утворення оксидів. Зі значень утворення складних оксидів оцінені величини ефективних електронегативностей простих оксидів. Встановлено антибатьну зміну параметру основності та ефективної електронегативності оксидів. Показано кореляцію між основністю та шириною області оптичної прозорості, що дозволяє прогнозувати оптичні властивості оксидних матеріалів.

**SUMMARY.** Criterium of donor-acceptor properties of oxides based on the dimension-charge characteristics of metal cations and enthalpies of oxide formation is proposed. From the enthalpies of formation of complex oxides the effective values of electronegativities of simple oxides were estimated. Antibate change of basidity parameter and effective electronegativities of oxides was established. Correlation between basidity and width of the transparence domain of oxides was shown, so it makes it possible the prognostication of optical properties of oxide materials.

1. *Витцинг П. М.* Высокотемпературные растворы-расплавы. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
2. *Тетерин Г. А., Зищенко В. Ф., Минаев И. М.* // Доклады АН УССР. Сер. Б. Геол., хим. и биол. науки. -1990. -№ 3. -С. 48—49.
3. *Ефимов А. И., Белорукова Л. П., Василькова И. В., Чесев В. П.* Свойства неорганических соединений. Справочник. -Л.: Химия, 1983.
4. *Рабинович В. А., Хавин З. Я.* Краткий химический справочник. -Л.: Химия, 1978.
5. *Jolly W. L., Perry W. B.* // J. Inorg. Chem. -1987. -13, № 1. -P. 2686—2692.
6. *Макаров Л. Л., Зайцев Ю. М., Батраков Ф. Ю.* // Изв. АН СССР. Сер. физ. -1976. -40, № 2. -С. 399—406.
7. *Журавлев Ю. Ф., Слепухин В. К.* // Физ. и хим. стекла. -1986. -№ 4. -С. 23—27.
8. *Бубис И. Я., Вейденбах В. А. и др.* Справочник технолога-оптика. По ред. С. М. Кузнецова, М. А. Окатова. -Л.: Машиностроение, 1983.
9. *Воробьев Ю. В., Тетерин Г. А., Зищенко В. Ф.* // Тез. докл. VII Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу. -Фрунзе. -1088.

Физико-химический институт им. А. В. Богатского  
НАН Украины, Одесса

Поступила 17.02.97

УДК 541.123.2'5

А. А. Андрийко, Э. В. Панов, В. В. Яковлев, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш

## ПЛАВКОСТЬ И ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СОЛЕВОЙ СИСТЕМЕ K, Al, Si/F

Установлено, что стабильные составы исследованной системы находятся в пределах концентрационного треугольника  $KF-K_3AlF_6-K_3SiF_7$ . Эта частная система является простой эвтектической. Тройная эвтектика (% (мас.))  $KF(28)-K_3AlF_6(10)-K_3SiF_7(62)$  плавится при  $715^\circ C$ . Двойная эвтектика  $K_3AlF_6(18)-K_3SiF_7$  имеет температуру плавления  $817^\circ C$ . В расплавах, не относящихся к указанному треугольнику, протекает химическое взаимодействие с переходом кремния в газовую фазу в виде  $SiF_4$ .

Солевые смеси, содержащие фториды калия, алюминия и кремния, могут быть использованы как флюсы для пайки [1] и рафинирования [2]

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований при ГКНТ Украины.

© А. А. Андрийко, Э. В. Панов, В. В. Яковлев, В. Ф. Хорунов, О. М. Сабадаш, 1997