

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 543.572.3:544.015.3

### РАЗБИЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Na, K||Cl, I, CrO<sub>4</sub> И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ СТАБИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2019 г. Е. М. Егорова<sup>1</sup>, \*, С. С. Лихачева<sup>1</sup>, И. К. Гаркушин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Россия, 443100 Самара, ул. Молодогвардейская, 244

\*e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 20.06.2017 г.

После доработки 16.05.2018 г.

Принята к публикации 06.07.2018 г.

Исследование многокомпонентных солевых систем актуально в связи с широким применением невариантных смесей в качестве электролитических сред для выделения металлов, теплоаккумулирующих материалов. В работе проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na, K||Cl, I, CrO<sub>4</sub> на симплексы с использованием теории графов. Построено древо фаз системы, определены стабильные элементы. Методом дифференциального термического анализа исследован стабильный тетраэдр NaCl–KCl–KI–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> системы Na, K||Cl, I, CrO<sub>4</sub>. В стабильном тетраэдре определены температура плавления (451°C) и содержание компонентов (экв. %) в четырехкомпонентной эвтектике (0.25% KCl + 42.40% NaCl + 30.92% KI + 26.43% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>).

*Ключевые слова:* фазовые равновесия, эвтектика, невариантная точка, дифференциальный термический анализ

**DOI:** 10.1134/S0044457X19020041

#### ВВЕДЕНИЕ

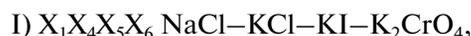
Нонвариантные смеси на основе солей натрия, калия находят применение в качестве теплоаккумулирующих материалов, электролитов для химических источников тока и других функциональных материалов [1–5]. Информация о выявленных низкоплавких невариантных составах на основе солей щелочных металлов имеет также справочную ценность, так как пополняет базу данных о фазовых равновесиях в ранее не исследованных конденсированных системах.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является взаимная система Na, K||Cl, I, CrO<sub>4</sub>, схемы призмы составов и развертки которой представлены на рис. 1. Для изучения фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы проведено разбиение на симплексы с применением теории графов [6]. Использован алгоритм разбиения полиэдров составов, разработанный авторами [7, 8] для физико-химических систем с точками невариантного равновесия и преобразованный в [9, 10] для систем, осложненных наличием твердых растворов различного типа. В качестве исходных данных использовали положение стабильных секущих элементов в системах меньшей размерности.

Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы Na, K||Cl, I, CrO<sub>4</sub> приведена в табл. 1. На основании данных таблицы составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин.

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов получена совокупность симплексов:



Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущие элементы (стабиль-

**Таблица 1.** Матрица смежности системы Na, K||Cl, I, CrO<sub>4</sub>

Вещество	Индекс	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>6</sub>
NaCl	X <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1
NaI	X <sub>2</sub>		1	1	0	1	1
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	X <sub>3</sub>			1	0	1	1
KCl	X <sub>4</sub>				1	1	1
KI	X <sub>5</sub>					1	1
K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	X <sub>6</sub>						1

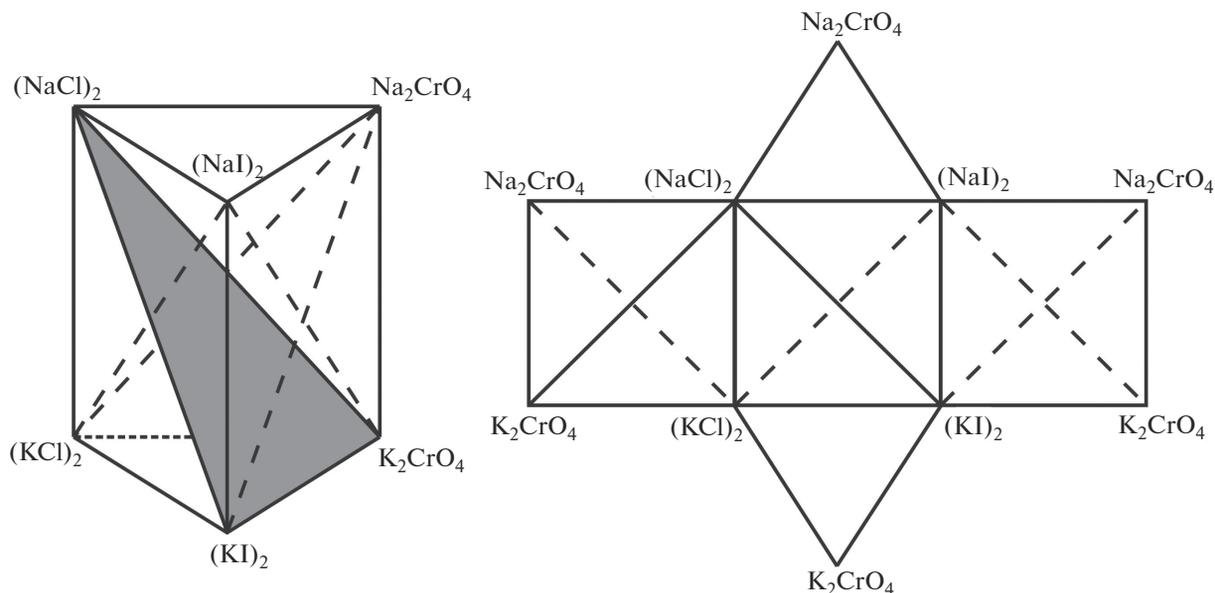


Рис. 1. Схема призмы составов и схема развертки четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na, K}||\text{Cl, I, CrO}_4$ .

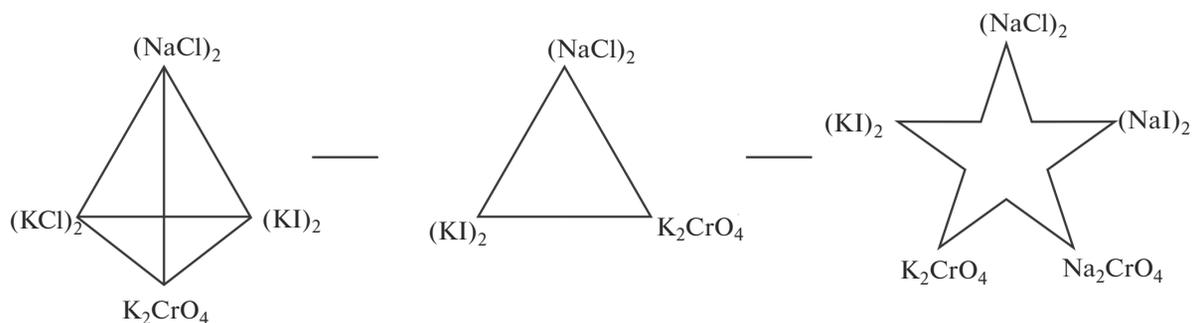


Рис. 2. Древо фаз системы  $\text{Na, K}||\text{Cl, I, CrO}_4$ .

ные треугольники), в нашем случае  $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ .

Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы представлено на рис. 2. Разбиение системы  $\text{Na, K}||\text{Cl, I, CrO}_4$  позволило определить, что четырехкомпонентная взаимная система состоит из стабильных тетраэдра и пентагопа, связанных стабильным секущим треугольником.

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении. Использовали химические реактивы квалификации “х. ч.”:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Все исходные вещества предварительно обезвоживали, температуры плавления, полиморфного превращения (для  $\text{K}_2\text{CrO}_4$   $\alpha \rightleftharpoons \beta$   $666^\circ\text{C}$ ) веществ соответствовали справочным данным [11, 12].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра  $\text{NaCl-KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$  и расположение политермического сечения  $jkl$  представлены на рис. 3. Данные по двух- и трехкомпонентным системам взяты из литературы:  $\text{NaCl-KCl}$  [13, 14],  $\text{KCl-KI}$  [13],  $\text{KCl-K}_2\text{CrO}_4$  [14],  $\text{KI-K}_2\text{CrO}_4$  [15, 16],  $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$  [17],  $\text{Na, K}||\text{Cl, I}$  [18],  $\text{Na, K}||\text{Cl, CrO}_4$  [19]. Стабильный треугольник  $\text{NaCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$  исследован авторами [20]. Для определения характеристик эвтектической смеси в объеме кристаллизации иодида калия выбрано треугольное сечение  $j$  [70%  $\text{KI}$  + 30%  $\text{NaCl}$ ]  $k$  [70%  $\text{KI}$  + 30%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ]  $l$  [70%  $\text{KI}$  + 30%  $\text{KCl}$ ], в котором изучен политермический разрез  $\text{YU}$  (рис. 4). Запись кривых ДТА образцов составов, соответствующих сечению  $jkl$ , показала, что кристаллизация в тетраэдре заканчивается при температуре четырехкомпонентной эвтектики  $451^\circ\text{C}$ .

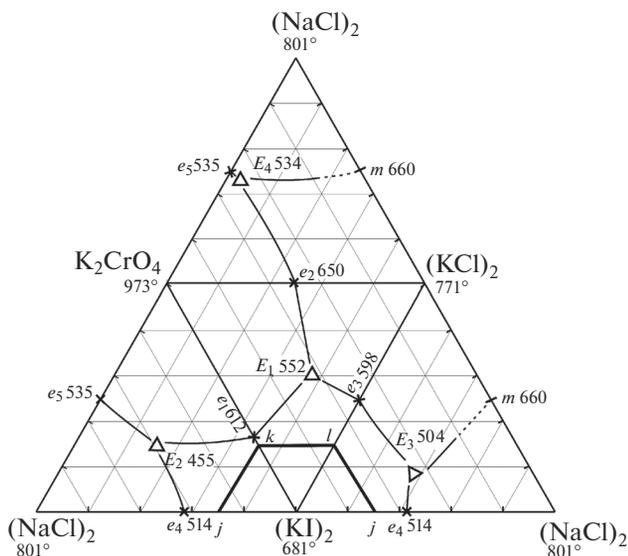


Рис. 3. Развертка стабильного тетраэдра NaCl–KCl–KI–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и расположение политермического сечения *jkl*.

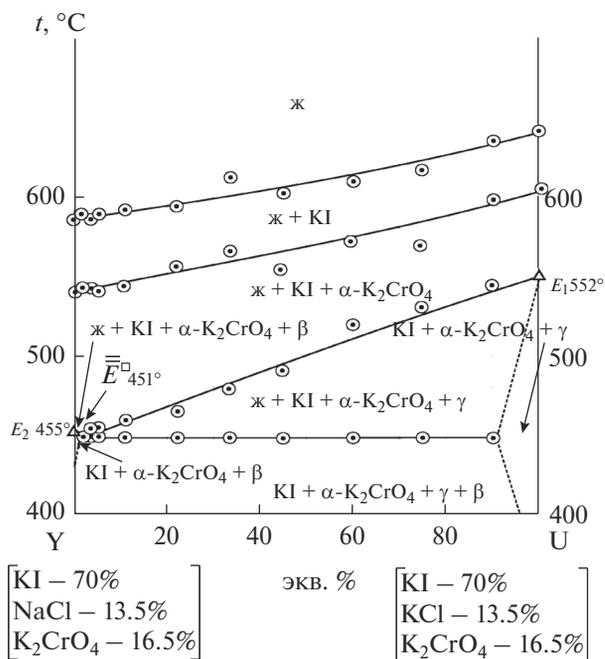


Рис. 5. *T*-*x*-диаграмма политермического разреза YU четырехкомпонентной системы NaCl–KCl–KI–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

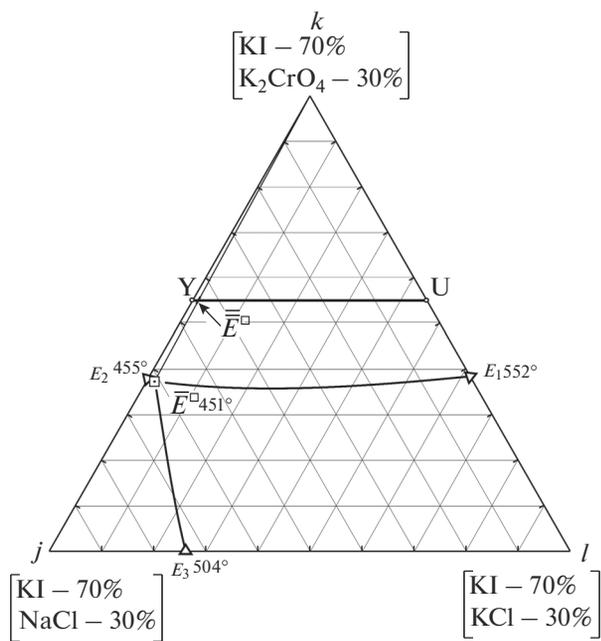


Рис. 4. Треугольное сечение *jkl* и расположение разреза YU четырехкомпонентной системы NaCl–KCl–KI–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

*T*-*x*-диаграмма разреза YU представлена на рис. 5. При изучении данного разреза определено соотношение двух компонентов – хлоридов натрия и калия в четырехкомпонентной эвтектике, которое соответствует пересечению двух ветвей третичной кристаллизации и обозначено  $\overline{E}^{\square} 451^{\circ}$ . В ходе изучения разреза, выходящего из вершины

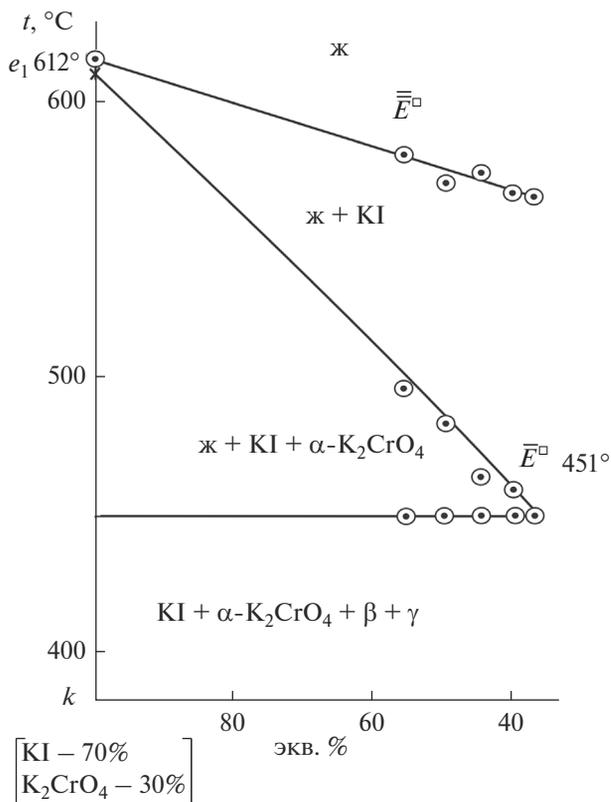


Рис. 6. *T*-*x*-диаграмма разреза  $k \rightarrow \overline{E}^{\square} \rightarrow E^{\square}$  системы NaCl–KCl–KI–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

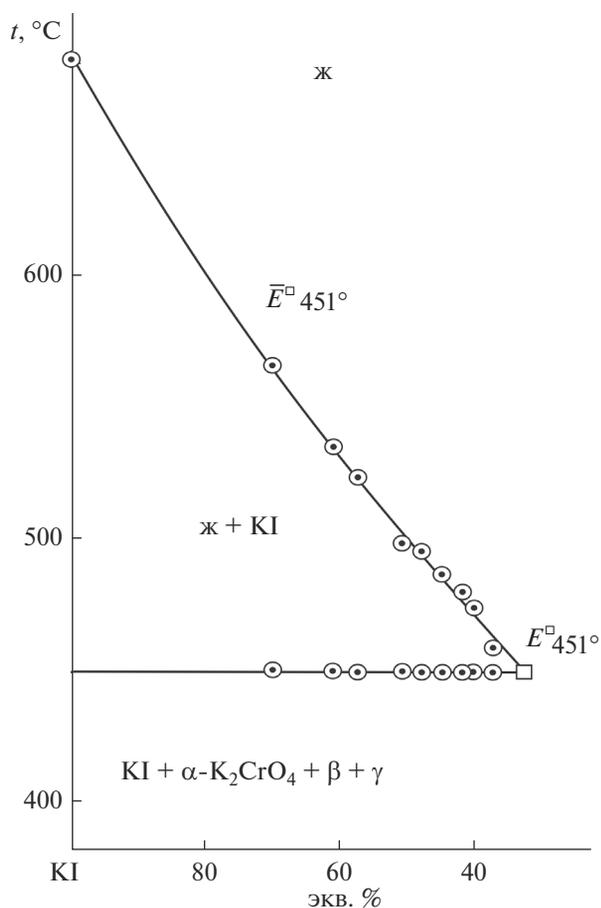


Рис. 7.  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $KI \rightarrow E^{\square} \rightarrow E^{\square}$  системы  $NaCl-KCl-KI-K_2CrO_4$ .

сечения  $k$  и проходящего через направление на проекцию четырехкомпонентной эвтектики  $\bar{E}^{\square}$  451, определено соотношение трех компонентов в четырехкомпонентной эвтектике – хлоридов калия, натрия и хромата калия (рис. 6). При даль-

Таблица 2. Фазовые реакции, протекающие в системе  $NaCl-KCl-KI-K_2CrO_4$

Элемент диаграммы	Фазовая реакция
Точка $E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons \beta + \gamma + KI + \alpha-K_2CrO_4$
Моновариантные линии:	
$E_1-E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons \gamma + KI + \alpha-K_2CrO_4$
$E_2-E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons \beta + KI + \alpha-K_2CrO_4$
$E_3-E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons \beta + \gamma + KI$
$E_4-E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons \beta + \gamma + K_2CrO_4$

нейшем изучении разреза, выходящего из вершины иодида калия и проходящего через проекцию на эвтектику  $\bar{E}^{\square}$  451 (рис. 7), определено содержание четвертого компонента – иодида калия в системе  $NaCl-KCl-KI-K_2CrO_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что система относится к эвтектическому типу плавления. В эвтектике при температуре 451°C кристаллизуются 0.25%  $KCl$  + 42.40%  $NaCl$  + 30.92%  $KI$  + 26.43%  $K_2CrO_4$ . Фазовые равновесия элементов стабильного тетраэдра представлены в табл. 2. Поскольку в двухкомпонентной ограничивающей системе из хлоридов натрия и калия образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом, в четырехкомпонентной эвтектике чистые фазы хлоридов натрия и калия не кристаллизуются. Эти фазы обозначены на рисунках:  $\beta$  – твердый раствор с большим содержанием хлорида натрия,  $\gamma$  – твердый раствор с большим содержанием хлорида калия.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВО СамГТУ. Проект № 4.5534.2017/8.9.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Garkushin I.K., Gubanov T.V., Frolov E.I. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. T. 60. № 3. С. 324. [Гаркушин И.К., Губанов Т.В., Фролов Е.И. и др. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 61. № 1. С. 374.]
- Ritchie A., Wilmont H. // J. Power Sources. 2006. V. 162. № 2. P. 809.
- Химические источники тока. Справочник / Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
- Garkushin I.K., Gubanov T.V., Sorokina E.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 1. P. 96. [Гаркушин И.К., Губанов Т.В., Сорокина Е.И. // Журн. неорганической химии. 2013. Т. 58. № 1. С. 101.]
- Chen F., Howlett P., Forsyth M. // J. Phys. Chem. 2013. V. 11. № 1. P. 105.
- Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 3. С. 752.
- Сечной А.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. // Журн. неорганической химии. 1988. Т. 33. № 4. С. 1014.
- Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е., Истомова М.А. // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 2. С. 95.
- Сечной А.И., Колосов И.Е., Гаркушин И.К. и др. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 4. С. 1001.
- Kosmynin A.S., Garkushin I.K., Shter G.E. et al. // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 333.

11. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
12. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
13. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
14. Посытайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgia, 1979. 204 с.
15. Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. Прогнозирование и экспериментальное исследование  $T$ - $x$ -диаграммы двухкомпонентной системы  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ - $\text{NaI}$  // Тез. Докл. IX Междунар. Курнаковского совещ. по физ.-хим. анализу. Пермь, 2010. С. 177.
16. Лихачева С.С., Дворянова Е.М. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе  $\text{KCl}$ - $\text{KI}$ - $\text{K}_2\text{CrO}_4$  // Матер. 53 Международной научной студенческой конференции (МНСК-2015). Новосибирск. НГУ. Секция химия. С. 191.
17. Likhacheva S.S., Dvoryanova E.M., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 99. [Лихачева С.С., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 105.]
18. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2. 585 с.
19. Кочкаров Ж.А., Гасаналиев А.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 7. С. 89.
20. Dvoryanova E.M., Likhacheva S.S., Garkushin I.K. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 10. P. 1321. [Дворянова Е.М., Лихачева С.С., Гаркушин И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 1375.]