

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.3:543.572.3

РАЗБИЕНИЕ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ  
Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub> И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА  
NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

© 2019 г. А. В. Бабенко<sup>1, \*</sup>, Е. М. Егорова<sup>1</sup>, И. К. Гаркушин<sup>1</sup>

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

\*E-mail: anastasya.babenko2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.12.2018 г.

После доработки 07.01.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2019 г.

Исследована четырехкомпонентная взаимная система Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub>, низкоплавкие смеси на основе которой перспективны в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов, сред для выращивания монокристаллов. С использованием теории графов проведено разбиение и построено древо фаз системы, которое является линейным и включает в себя четыре стабильных тетраэдра, связанных между собой стабильными секущими треугольниками. Методом дифференциального термического анализа исследован объединенный стабильный тетраэдр NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, поверхность кристаллизации которого представлена объемами фторида натрия, иодида рубидия, фторида рубидия, хромата рубидия и соединения Rb<sub>3</sub>CrO<sub>4</sub>F. Линии моновариантных равновесий сходятся в двух четырехкомпонентных инвариантных точках: эвтектике E<sup>□</sup>491 и перитектике P<sup>□</sup>508.

*Ключевые слова:* фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, инвариантное равновесие, эвтектика, перитектика

DOI: 10.1134/S0044457X1907002X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время расширяется область практического использования функциональных материалов из солей s<sup>1</sup>-элементов [1, 2], которые в большинстве случаев представляют собой многокомпонентные системы. Системы из неорганических солей находят применение в качестве теплоаккумулирующих материалов [3], теплоносителей для отопительного оборудования жилых зданий [4]. Из-за относительно высокой теплопроводности и достаточно низкой вязкости расплавленные соли используются для теплообмена или охлаждения во многих системах, включая солнечные электростанции, а также при термообработке сталей [5].

Объектом исследования является четырехкомпонентная взаимная система Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub>, схема развертки и призма составов которой представлена на рис. 1. Треугольная призма системы Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub> включает две трехкомпонентные системы и три трехкомпонентные взаимные системы.

По данным [6], в системе NaF–NaI–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> кристаллизуется трехкомпонентная эвтектика.

По данным [7], в системе RbF–RbI–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> кристаллизуются тройная эвтектика и перитектика. Трехкомпонентные взаимные системы, ограничивающие исследуемый объект, изучены ранее: в системе Na,Rb||F,I образуются две эвтектики [8], в системах Na,Rb||I,CrO<sub>4</sub> [9] и Na,Rb||F,CrO<sub>4</sub> [10] – две и три эвтектики соответственно. Данные по двухкомпонентным системам NaF–NaI, NaF–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и NaF–RbF представлены в [11], RbF–RbI – в [12], RbI–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – в [13], NaI–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> – в [14], по Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и NaI–RbI – в [15].

С использованием теории графов [16] проведено разбиение системы Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub> на симплексы. Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub> приведена в табл. 1.

На основании данных таблицы составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_4)(X_2 + X_6)(X_2 + X_{46}) \times \\ \times (X_3 + X_4)(X_3 + X_{46})(X_4 + X_6).$$

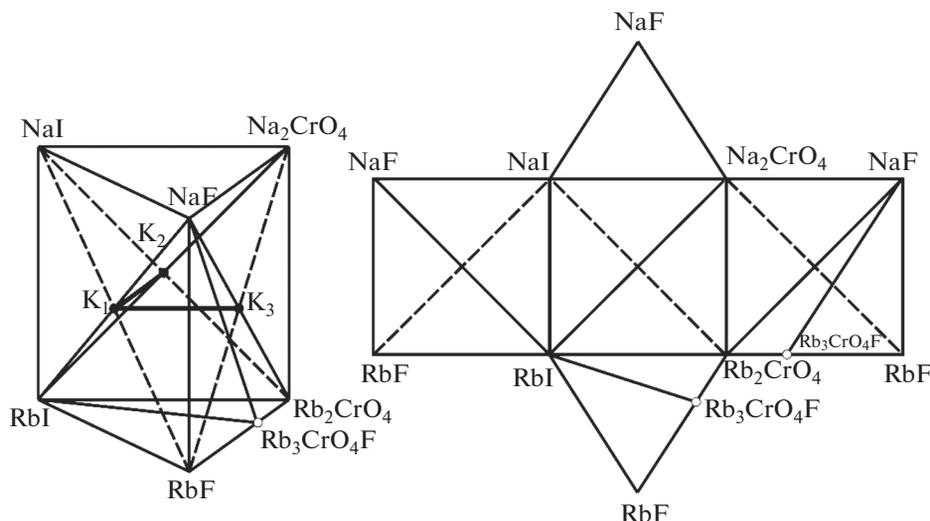


Рис. 1. Схема развертки и призма составов четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub>.

После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов:

- {1. X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>X<sub>6</sub>; 2. X<sub>2</sub>X<sub>3</sub>X<sub>4</sub>; 3. X<sub>2</sub>X<sub>4</sub>X<sub>46</sub>; 4. X<sub>4</sub>X<sub>6</sub>X<sub>46</sub>}.

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов получим набор стабильных ячеек и отвечающие им соли:

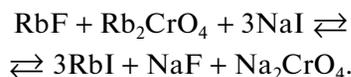
- I) X<sub>1</sub>X<sub>46</sub>X<sub>4</sub>X<sub>5</sub> NaF–d<sub>1</sub>–RbF–RbI,
- II) X<sub>1</sub>X<sub>6</sub>X<sub>46</sub>X<sub>5</sub> NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–d<sub>1</sub>–RbI,
- III) X<sub>3</sub>X<sub>1</sub>X<sub>6</sub>X<sub>5</sub> Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbI,
- IV) X<sub>2</sub>X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>X<sub>5</sub> NaI–NaF–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbI.

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущие элементы (стабильные треугольники): NaF–d<sub>1</sub>–RbI, NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbI и NaF–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbI. Наличие соединения Rb<sub>3</sub>CrO<sub>4</sub>F (d<sub>1</sub>) в тетраэдрах NaF–d<sub>1</sub>–RbF–RbI и NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–d<sub>1</sub>–RbI и связывающем их секущем треугольнике NaF–d<sub>1</sub>–RbI приводит к тому,

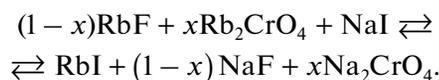
что эти элементы объединяются в один стабильный тетраэдр NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Это происходит вследствие того, что в системе RbF–RbI–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> соединение Rb<sub>3</sub>CrO<sub>4</sub>F с конгруэнтным типом плавления переходит в инконгруэнтное, поэтому один из симплексов, а именно NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–d<sub>1</sub>–RbI, не будет содержать четырехкомпонентных невариантных точек и его исследование нецелесообразно. В результате проведенного разбиения системы Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub> построено древо фаз (рис. 2).

Химическое взаимодействие в системе Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub> описывается двумя линиями конверсии: K<sub>2</sub>–K<sub>1</sub> и K<sub>1</sub>–K<sub>3</sub>, которые сходятся в точке полной конверсии K<sub>1</sub>. Фигура конверсии системы Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub> представлена на рис. 1.

В трехкомпонентных взаимных системах протекают реакции обмена в точках полной конверсии (табл. 2). Суммируя реакции (2) и (1) для составов точек полной конверсии K<sub>2</sub> и K<sub>1</sub>, получаем реакцию обмена, протекающую в составе, отвечающем центральной точке линии конверсии K<sub>2</sub>–K<sub>1</sub>:



Выражая содержание компонентов в точке K<sub>2</sub> через x, в точке K<sub>1</sub> через (1 – x), получаем уравнение реакции обмена для любой точки линии конверсии K<sub>2</sub>–K<sub>1</sub>:



Присутствующие фазы для линии конверсии K<sub>2</sub>–K<sub>1</sub>: NaF, RbI, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Таблица 1. Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,I,CrO<sub>4</sub>

Соединение	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>	X <sub>46</sub>
NaF	X <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	1	1
NaI	X <sub>2</sub>	1	1	0	1	0	0	
Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	X <sub>3</sub>	1	0	1	1	0		
RbF	X <sub>4</sub>	1	1	0	1			
RbI	X <sub>5</sub>	1	1	1				
Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	X <sub>6</sub>	1	1					
Rb <sub>3</sub> CrO <sub>4</sub> F	X <sub>46</sub>	1						

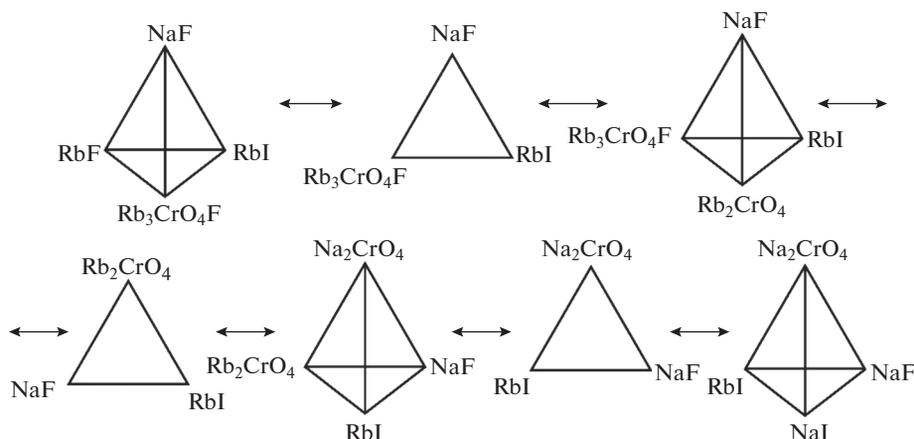
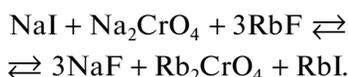
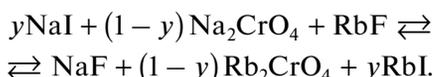


Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Na, Rb|F, I, CrO<sub>4</sub>.

Суммируя уравнения (1) и (3) для составов точек полной конверсии K<sub>1</sub> и K<sub>3</sub>, получаем реакцию обмена, протекающую в составе, отвечающем центральной точке линии конверсии K<sub>1</sub>–K<sub>3</sub>:



Выражая содержание компонентов в точке K<sub>1</sub> через  $y$ , в точке K<sub>3</sub> через  $(1 - y)$ , получаем уравнение реакции обмена для составов любой точки линии конверсии K<sub>1</sub>–K<sub>3</sub>:



Таким образом, стабильными продуктами реакции для составов линии конверсии K<sub>1</sub>–K<sub>3</sub> являются NaF, RbI и Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

Образованная линиями конверсии K<sub>2</sub>–K<sub>1</sub> и K<sub>1</sub>–K<sub>3</sub> треугольная плоскость отражает взаимодействие трех пар солей в четверной взаимной системе Na, Rb|F, I, CrO<sub>4</sub>.

Некоторые стабильные элементы четырехкомпонентной взаимной системы Na, Rb|F, I, CrO<sub>4</sub> были изучены авторами ранее: стабильный треугольник RbI–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–NaF, в котором образуется трехкомпонентная эвтектика при 502°C (состав:

37% RbI, 54% Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 9% NaF), стабильный треугольник NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbI, в котором выявлена трехкомпонентная эвтектика при 576°C (состав: 7.5% NaF, 30% Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 62.5% RbI), стабильный тетраэдр Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbI, в котором кристаллизуются непрерывные ряды твердых растворов.

Экспериментальное исследование стабильного объединенного тетраэдра NaF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–RbI–RbF проведено методом дифференциального термического анализа. Исходные реактивы квалификации “ч. д. а.” (NaF), “ч.” (Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, RbF) и “х. ч.” (RbI) были предварительно обезвожены. Температуры плавления, полиморфного превращения ( $t_{\alpha \rightleftharpoons \beta}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4) = 730^\circ\text{C}$ ) индивидуальных солей соответствовали справочным данным [17, 18]. Все составы выражены в экв. %.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Развертка стабильного тетраэдра NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> представлена на рис. 3. Анализ элементов ограничения позволил предположить образование четверных эвтектики и перитектики.

Для получения полной картины о фазовых взаимодействиях в системе рассмотрено политермическое сечение  $a[34\% \text{NaF} + 66\% \text{RbI}] - b[34\% \text{NaF} +$

Таблица 2. Реакции обмена в точках полной конверсии в трехкомпонентных взаимных системах

Система	Реакция	$\Delta_r H_{298}^\circ$	$\Delta_r G_{298}^\circ$
		кДж	
Na, Rb F, I	$2\text{RbF} + 2\text{NaI} \rightleftharpoons 2\text{NaF} + 2\text{RbI}$ (1)	–121.9	–118.1
Na, Rb I, CrO <sub>4</sub>	$2\text{NaI} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{RbI} + \text{Na}_2\text{CrO}_4$ (2)	–19.9	–19.7
Na, Rb F, CrO <sub>4</sub>	$2\text{RbF} + \text{Na}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons 2\text{NaF} + \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ (3)	–102.1	–98.4

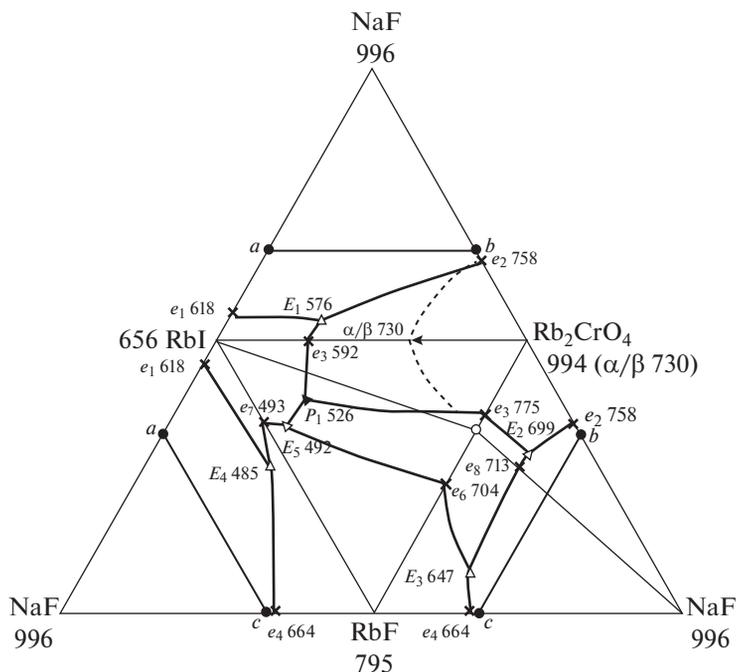


Рис. 3. Развертка стабильного тетраэдра NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

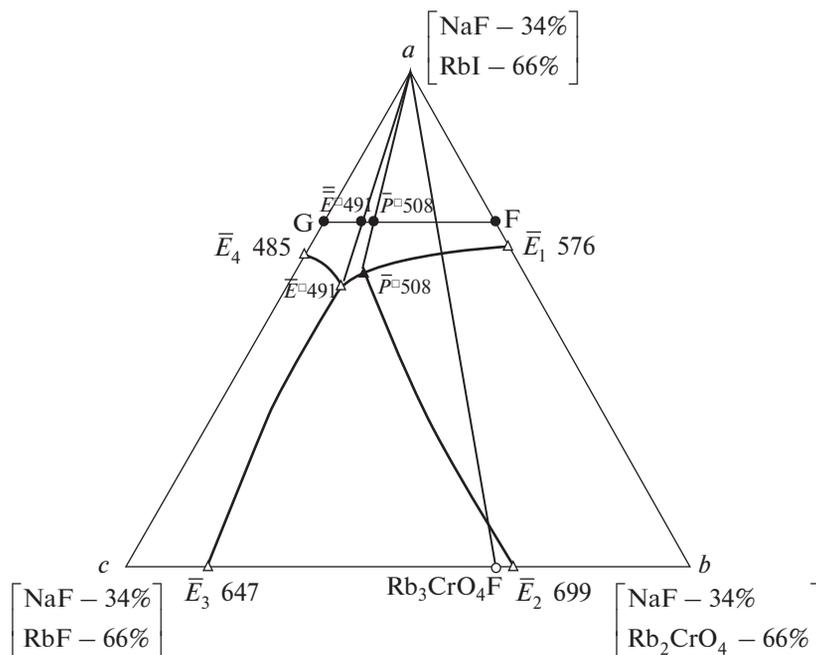


Рис. 4. Политермическое сечение четырехкомпонентной взаимной системы Na, Rb||F, I, CrO<sub>4</sub>.

+ 66% Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>]–c[34% NaF + 66% RbF] в поле кристаллизации компонента фторида натрия (рис. 4). Из *T*–*x*-диаграммы политермического разреза G[34.0% NaF + 46.2% RbI + 19.8% RbF]–F[34.0% NaF + 46.2% RbI + 19.8% Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>] уста-

новлены направления на проекции четырехкомпонентных эвтектики и перитектики (рис. 5).

При исследовании разрезов, выходящих из вершины *a*[34% NaF + 66% RbI] и проходящих через направления  $\bar{P}^{\square}508$  (рис. 6) и  $\bar{E}^{\square}491$  (рис. 7),

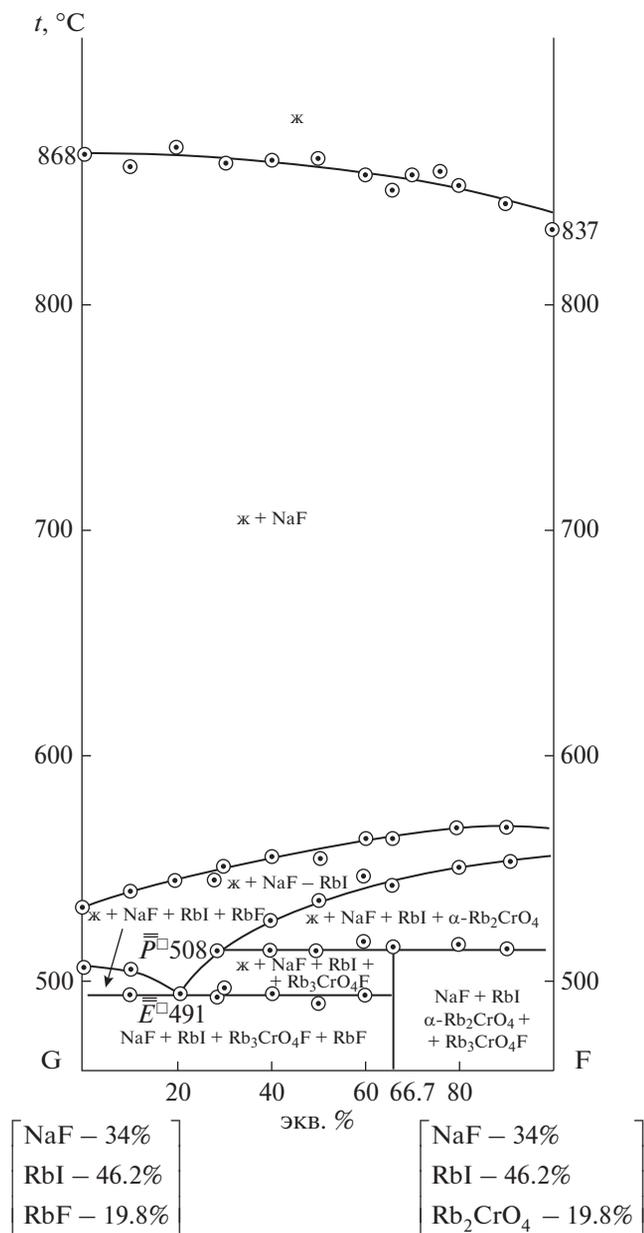


Рис. 5.  $T$ - $x$ -диаграмма политермического разреза GF четырехкомпонентной взаимной системы Na, Rb||F, I, CrO<sub>4</sub>.

найлены проекции на четверные перитектику  $\bar{P}508$  и эвтектику  $\bar{E}491$ . Содержание фторида натрия в четырехкомпонентных неинвариантных точках определено в ходе изучения разрезов NaF  $\rightarrow$   $\bar{P}508$  (рис. 8) и NaF  $\rightarrow$   $\bar{E}491$  (рис. 9).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Na, Rb||F, I, CrO<sub>4</sub>, которое представлено линейным древом фаз, включающим

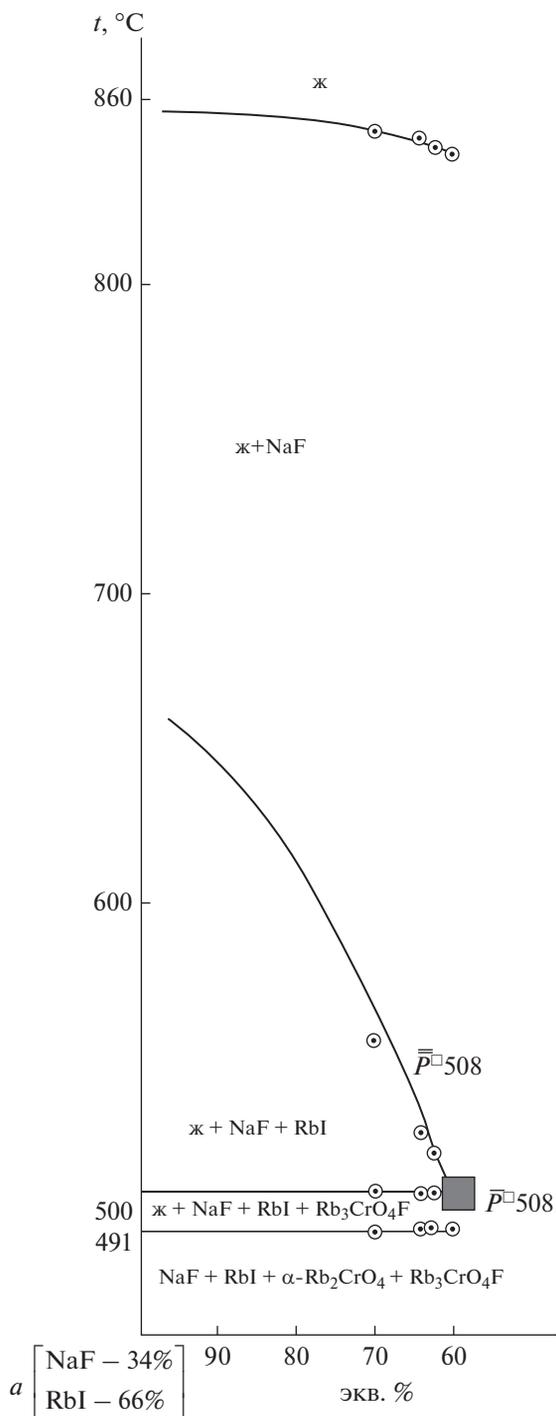


Рис. 6. Политермический разрез  $a[34\% \text{ NaF} + 66\% \text{ RbI}] \rightarrow \bar{P}508$ .

четыре стабильных тетраэдра, разделенных тремя стабильными секущими треугольниками. Аналогичный вариант разбиения приведен в работах [19, 20].

Исследован стабильный тетраэдр NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, поверхность кристаллизации ко-

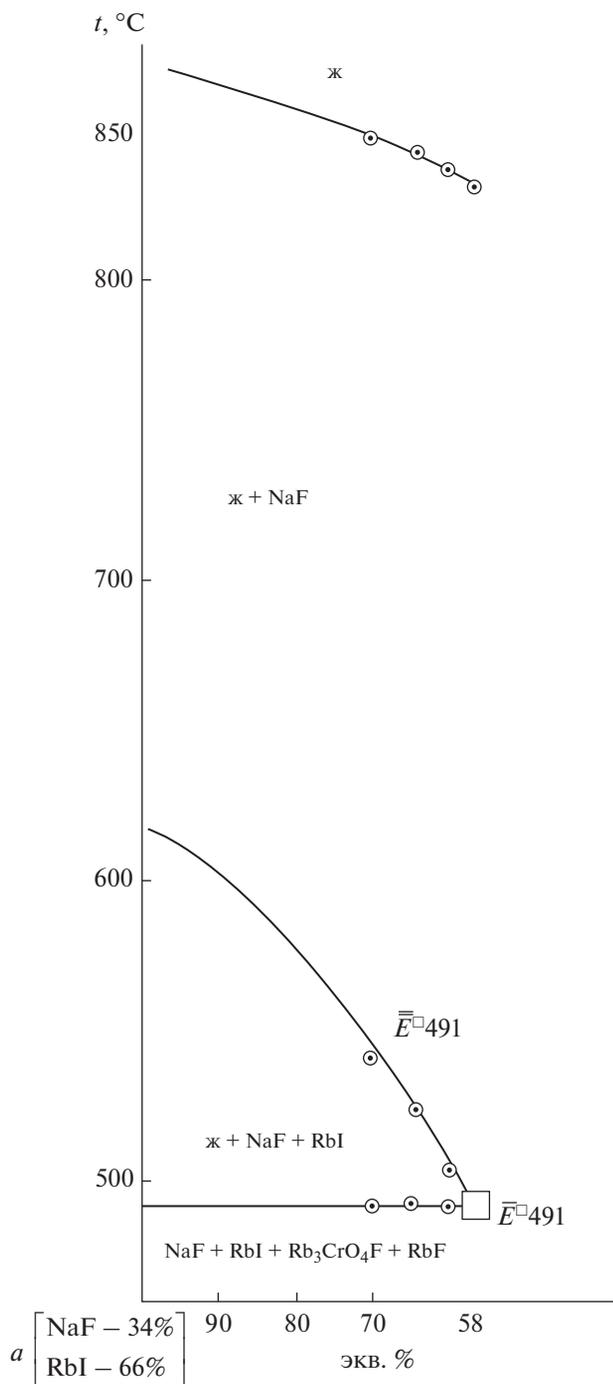


Рис. 7. Политермический разрез  $a[34\% \text{ NaF} + 66\% \text{ RbI}] \rightarrow E\bar{\square}491$ .

того представлена объемами фторида натрия, иодида рубидия, фторида рубидия, хромата рубидия и соединения  $\text{Rb}_3\text{CrO}_4\text{F}$ . Линии монвариантных равновесий сходятся в двух четырехкомпонентных нонвариантных точках: эвтектике  $E\bar{\square}491$  и перитектике  $P\bar{\square}508$ .

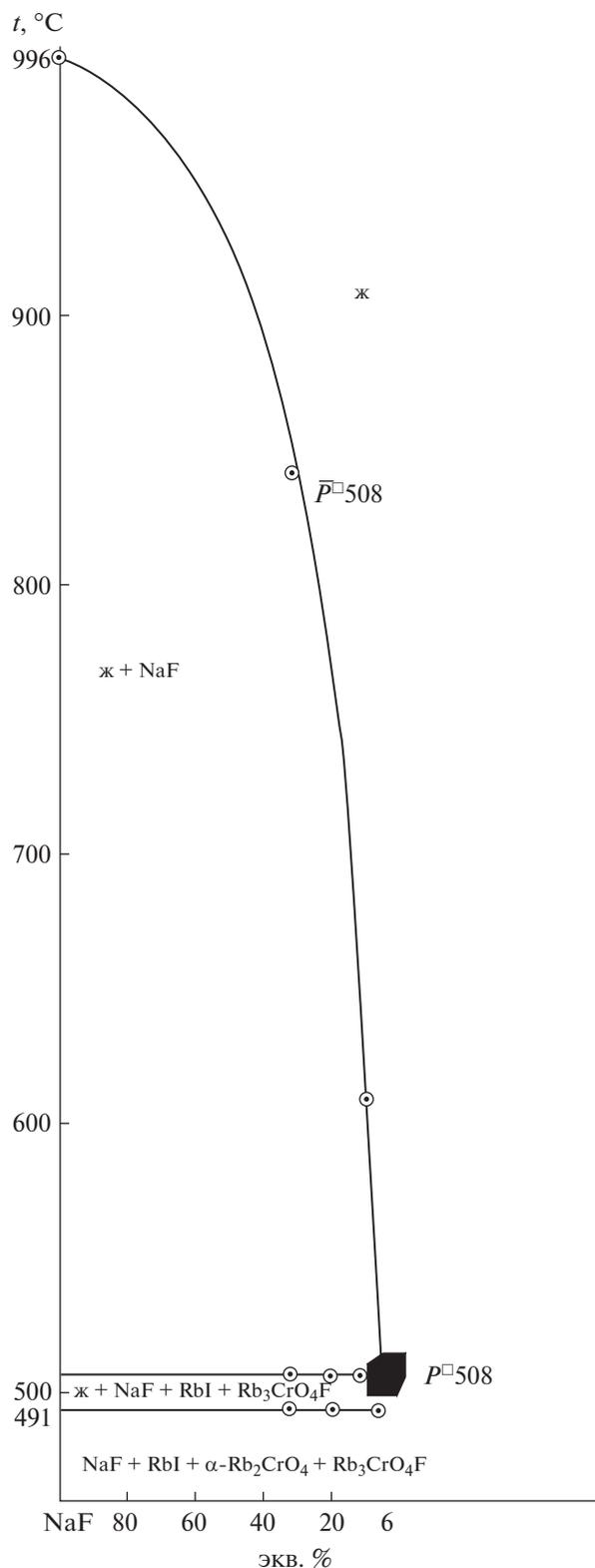
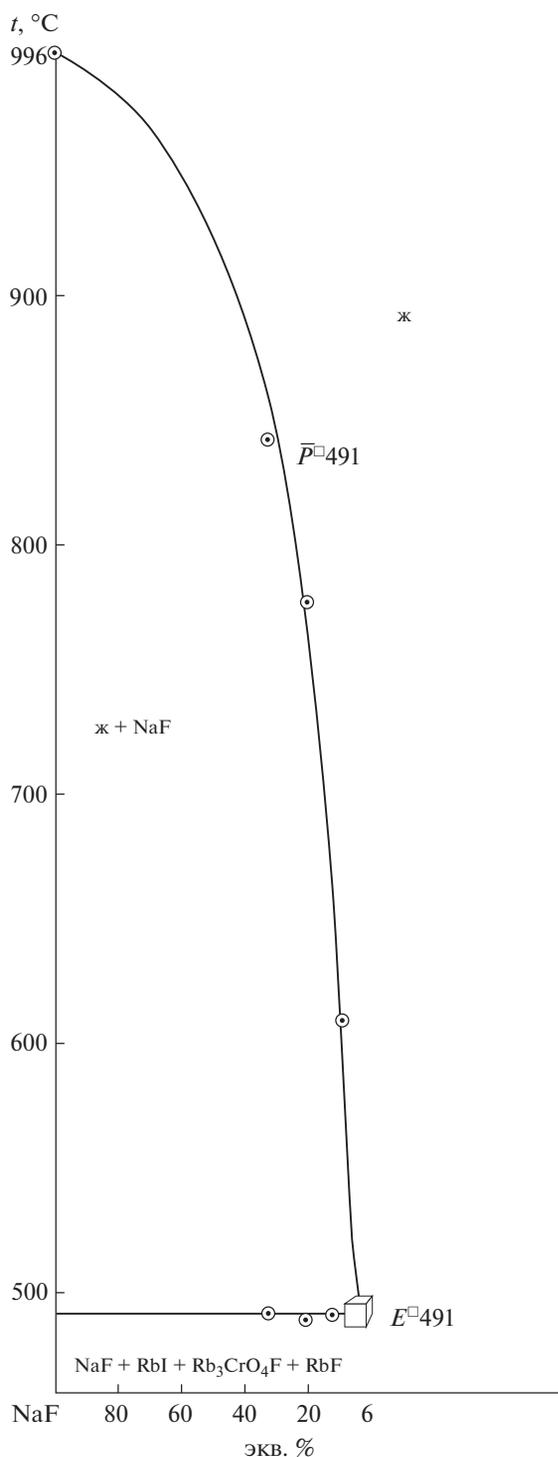


Рис. 8. Политермический разрез  $\text{NaF} \rightarrow P\bar{\square}508$ .

**Таблица 3.** Характеристики точек невариантного равновесия в тетраэдре NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

Система	Характер точки	Содержание компонентов, экв. %				$t_{пл}, ^\circ\text{C}$
		1	2	3	4	
NaF–RbF–RbI–Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$P^{\square}$	6	26.79	56.40	10.81	508
	$E^{\square}$	6	31.02	54.52	8.46	491

**Рис. 9.** Политермический разрез NaF → E<sup>□</sup>491.**Таблица 4.** Фазовые реакции, протекающие в тетраэдре NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

Элемент диаграммы	Фазовая реакция
Точка $E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons NaF + RbI + RbF + Rb_3CrO_4F$
Точка $P^{\square}$	$ж + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons NaF + RbI + Rb_3CrO_4F$
Моновариантные линии:	
$E_3\text{--}E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons RbF + NaF + Rb_3CrO_4F$
$E_4\text{--}E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons RbF + RbI + NaF$
$E_5\text{--}E^{\square}$	$ж \rightleftharpoons RbF + RbI + Rb_3CrO_4F$
$E^{\square}\text{--}P^{\square}$	$ж \rightleftharpoons NaF + RbI + Rb_3CrO_4F$
$E_1\text{--}P^{\square}$	$ж \rightleftharpoons RbI + NaF + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$
$E_2\text{--}P^{\square}$	$ж \rightleftharpoons NaF + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4 + Rb_3CrO_4F$
$P_1\text{--}P^{\square}$	$ж \rightleftharpoons RbI + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4 + Rb_3CrO_4F$

Характеристики точек невариантного равновесия экспериментально исследованного тетраэдра NaF–RbI–RbF–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> приведены в табл. 3.

Фазовые равновесия элементов стабильного тетраэдра представлены в табл. 4.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mancini T. Advantages of Using Molten Salt. Sandia National Laboratories. Internet resources. <http://www.webcitation.org/60AE7heEZ>
2. Uhlir J. // J. Nucl. Mater. 2007. V. 360. № 1. P. 6. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.008>
3. Dinker A., Agarwal M., Agarwal G.D. // J. Energy Institute. 2017. V. 90. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2015.10.002>
4. Zhihang Zh., Mohammad T.A., Amanullah M.T.O. // Energy Procedia. 2017. V. 110. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.134>
5. Rapp B. // Materialstoday. 2015. V. 8. № 12. P. 6. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)71195-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)71195-0)

6. *Garkushin I.K., Ignat'eva E.O., Dvoryanova E.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. № 5. P. 732. [*Гаркушин И.К., Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М.* // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 5. С. 800.] <https://doi.org/10.1134/S0036023612050063>
7. *Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 4. P. 511. [*Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М.* // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 572.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615040038>
8. *Трунин А.С., Гаркушин И.К., Воронин К.Ю. и др.* А.с. 1089100 СССР, МК 44 С09К 5106. Теплоаккумулирующий состав. СССР // Бюл. изобр. 1984. № 16. 2 с.
9. *Саламаткина А.А., Бехтерева Е.М.* // VI Всерос. конф. молодых ученых, аспирантов и студентов с междунар. участием “Менделеев-2012”. СПб., 2012. С. 510.
10. *Саламаткина А.А.* // Тез. докл. III Конф. молодых ученых по общей и неорган. химии. М., 2013. С. 107.
11. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР. М., 1961. Т. 1. 845 с.
12. *Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К.* // Изв. Самарск. научн. центра РАН. Химия и хим. технология. 2004. С. 12.
13. *Бурчаков А.В., Бехтерева Е.М., Кондратюк И.М.* // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 8. С. 40.
14. *Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К.* // Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та. 2011. Т. 57. № 10. С. 153.
15. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977. 304 с.
16. *Оре О.* Теория графов. М.: Наука, 1980.
17. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
18. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
19. *Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С. и др.* Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1, 2005. 118 с.
20. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Grachev E.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 63. № 3. P. 318. [*Косяков В.И., Шестаков В.А., Грачев Е.В.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 63. № 3. С. 314.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X17030102>