

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2:544.344.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ $\text{RbCl-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ и $\text{CsCl-CsI-Cs}_2\text{CrO}_4$

© 2020 г. Е. М. Егорова^а, *, И. К. Гаркушин^а, И. М. Кондратюк^а, О. А. Тарасова^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 05.11.2019 г.

После доработки 21.11.2019 г.

Принята к публикации 27.11.2019 г.

Методом дифференциального термического анализа исследованы трехкомпонентные системы $\text{MCl-MI-M}_2\text{CrO}_4$ ($\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$) и определены характеристики (температура плавления, содержание компонентов) сплавов составов, отвечающих точкам неинвариантных равновесий. Изученные системы относятся к ряду однотипных систем, которые образуются при замене катиона щелочного металла в соответствии с увеличением порядкового номера в Периодической системе. Все двухкомпонентные системы, входящие в трехкомпонентные системы, образуют эвтектики. На основании элементов ограничения высказано предположение об образовании в трехкомпонентных системах эвтектических точек. Низкоплавкие эвтектические смеси из галогенидов и хроматов щелочных металлов обладают химической стойкостью даже в расплавленном состоянии, низкой вязкостью и малой летучестью, что делает их пригодными для использования в качестве теплоаккумулирующих материалов или электролитов для химических источников тока. При рассмотрении систем $\text{MCl-MI-M}_2\text{CrO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) сделан вывод о том, что замена в них катиона щелочного металла не влияет на морфологию ликвидуса.

Ключевые слова: фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, ликвидус, неинвариантное равновесие, эвтектика, электролит, теплоаккумулирующий материал

DOI: 10.31857/S0044457X20040042

ВВЕДЕНИЕ

Применению физико-химического анализа для разработки материалов функционального назначения посвящено множество работ. Солевые смеси, обладающие существенной электропроводностью, могут использоваться для получения расплавляемых электролитов [1, 2]. Системы из солей щелочных металлов могут также служить смесями для органического синтеза и электролитического выделения веществ [3, 4]. Ведутся работы по усовершенствованию антигололедных составов [5], а также систематические исследования многокомпонентных конденсированных систем, в частности из галогенидов и кислородсодержащих солей щелочных металлов [6–9]. Важной областью исследований фазовых равновесий и ионного обмена является качественное и количественное прогнозирование термодинамических характеристик, активностей ионов, типов ликвидусов трех- и более компонентных систем [10–12].

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование трехкомпонентных систем из солей рубидия и цезия, принадлежащих ряду систем

$\text{MCl-MI-M}_2\text{CrO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). Две системы данного ряда – $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{CrO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{CrO}_4$ – изучены ранее [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом дифференциального термического анализа в стандартном исполнении [14]. Использовали реактивы марки “х. ч.” (RbCl , RbI , Rb_2CrO_4 , CsCl , Cs_2CrO_4) и “ч. д. а.” (CsI). Все реактивы были предварительно обезвожены. Температуры плавления и полиморфного превращения ($T_{\alpha \rightleftharpoons \beta}(\text{Rb}_2\text{CrO}_4) = 730^\circ\text{C}$, $T_{\alpha \rightleftharpoons \beta}(\text{Cs}_2\text{CrO}_4) = 800^\circ\text{C}$) индивидуальных солей соответствовали справочным данным [15]. Составы выражены в молярных долях эквивалентов (экв. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Треугольник составов исследованной трехкомпонентной системы $\text{RbCl-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ представлен на рис. 1. Системы $\text{RbCl-Rb}_2\text{CrO}_4$,

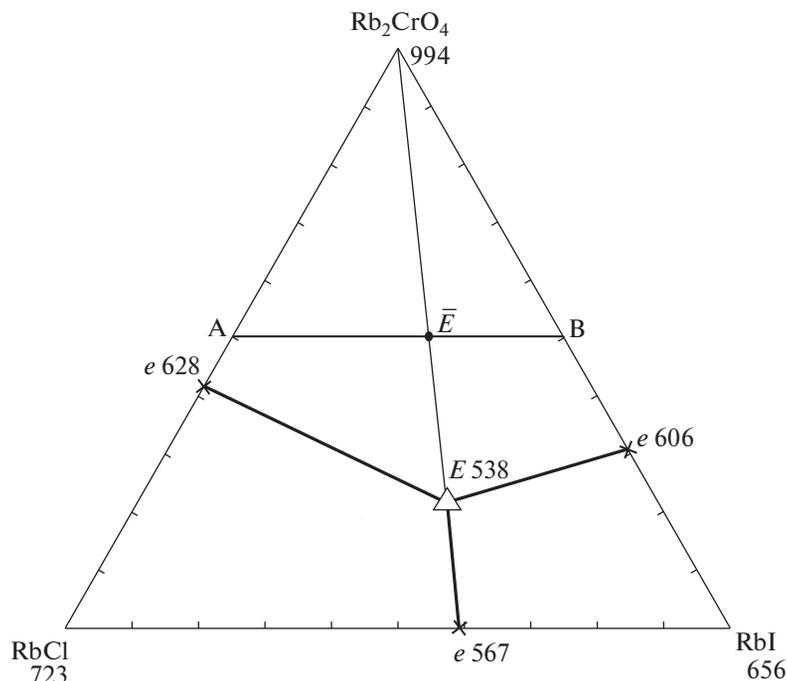


Рис. 1. Треугольник составов трехкомпонентной системы $\text{RbCl-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ и расположение политермического разреза АВ.

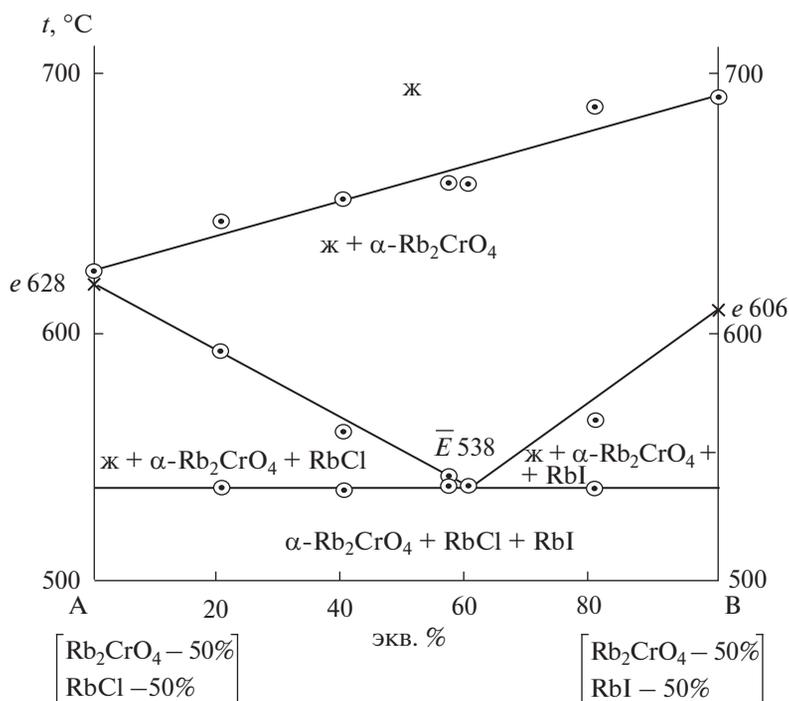


Рис. 2. T - x -диаграмма политермического разреза АВ системы $\text{RbCl-RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$.

RbCl-RbI и $\text{RbI-Rb}_2\text{CrO}_4$ исследованы ранее в работах [16, 17].

Изученный экспериментально политермический разрез, выбранный в поле соединения хромата рубидия, имеет соотношение компонентов в точ-

ках: А [$\text{Rb}_2\text{CrO}_4 - 50\%$, $\text{RbCl} - 50\%$], В [$\text{Rb}_2\text{CrO}_4 - 50\%$, $\text{RbI} - 50\%$]. Из T - x -диаграммы разреза (рис. 2) выявлено соотношение хлорида и иодида рубидия (точка \bar{E}) в тройной эвтектике E и ее температура плавления. Последующим изучени-

ем разреза $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 \rightarrow E \rightarrow E$ (рис. 3) определен состав тройной эвтектики E : 538°C , $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 - 22\%$, $\text{RbCl} - 31\%$, $\text{RbI} - 47\%$.

Треугольник составов трехкомпонентной системы $\text{CsCl}-\text{CsI}-\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ показан на рис. 4. Ограничивающие системы $\text{CsCl}-\text{CsI}$ и $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ исследованы в [16]. Справочные данные по двухкомпонентной системе $\text{CsI}-\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ отсутствуют. Экспериментальное исследование показало образование в этой системе эвтектики с температурой плавления 584°C и содержанием CsI 67%.

Изученный экспериментально политермический разрез, выбранный в поле соединения хромата цезия, имеет соотношение компонентов в точках: С [$\text{Cs}_2\text{CrO}_4 - 40\%$, $\text{CsCl} - 60\%$], D [$\text{Cs}_2\text{CrO}_4 - 40\%$, $\text{CsI} - 60\%$]. Из $T-x$ -диаграммы разреза (рис. 5) выявлено соотношение хлорида и иодида цезия (точка \bar{E}) в тройной эвтектике E и ее температура плавления. В ходе изучения разреза $\text{Cs}_2\text{CrO}_4 \rightarrow E \rightarrow E$ (рис. 6) определен состав тройной эвтектики E : 482°C , $\text{Cs}_2\text{CrO}_4 - 18\%$, $\text{CsCl} - 45\%$, $\text{CsI} - 37\%$.

На рис. 7 представлен массив трехкомпонентных систем $\text{MCl}-\text{MI}-\text{M}_2\text{CrO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$). В данном ряду все ограничивающие двухкомпонентные системы являются эвтектическими, и, как следствие, во всех трехкомпонентных системах наблюдается образование эвтектик, что подтверждают экспериментальные исследования. Единственная система, образованная солями лития, не изучена вследствие гигроскопичности иодида лития. Обезводит иодид лития сложно, так как он возгоняется и плавится в виде кристаллогидратов. Поэтому работать с безводным иодидом лития необходимо в инертной атмосфере или в токе иодоводорода [18].

Существует ряд методик и подходов, позволяющих провести качественный прогноз ликвидуса трехкомпонентной системы [19–21]. Анализ ряда систем позволяет с большой вероятностью спрогнозировать характер ликвидуса в системе $\text{LiCl}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$. Поскольку все системы ряда эвтектические, в литиевой системе также прогнозируется образование трехкомпонентной эвтектики. На рис. 7 прогноз моновариантных линий нанесен пунктиром.

Таким образом, полученные в настоящей работе экспериментальные данные дополняют информацию по системам $\text{MCl}-\text{MI}-\text{M}_2\text{CrO}_4$ и являются справочным материалом по фазовым равновесиям в конденсированных системах с общим катионом – щелочным металлом.

Поверхность кристаллизации в системе $\text{RbCl}-\text{RbI}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ представлена полями хлорида,

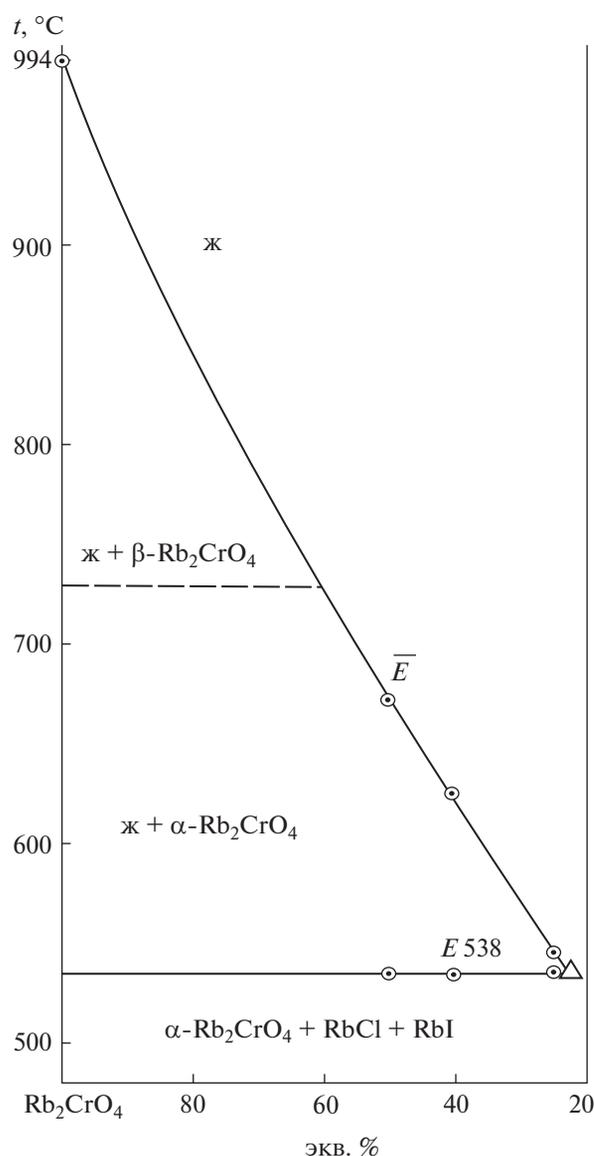


Рис. 3. $T-x$ -диаграмма разреза $\text{Rb}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ системы $\text{RbCl}-\text{RbI}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$.

Таблица 1. Фазовые реакции, протекающие в трехкомпонентных системах $\text{RbCl}-\text{RbI}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ и $\text{CsCl}-\text{CsI}-\text{Cs}_2\text{CrO}_4$

Элемент диаграммы	Фазовая реакция
$\text{RbCl}-\text{RbI}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$	
Точка E	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{RbCl} + \text{RbI} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$
Моновариантные линии:	
$e628-E538$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{RbCl} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$
$e606-E538$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{RbI} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4$
$e567-E538$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{RbCl} + \text{RbI}$
$\text{CsCl}-\text{CsI}-\text{Cs}_2\text{CrO}_4$	
Точка E	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CsCl} + \text{CsI} + \alpha\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$
Моновариантные линии:	
$e556-E482$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CsCl} + \alpha\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$
$e584-E482$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CsI} + \alpha\text{-Cs}_2\text{CrO}_4$
$e493-E482$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{CsCl} + \text{CsI}$

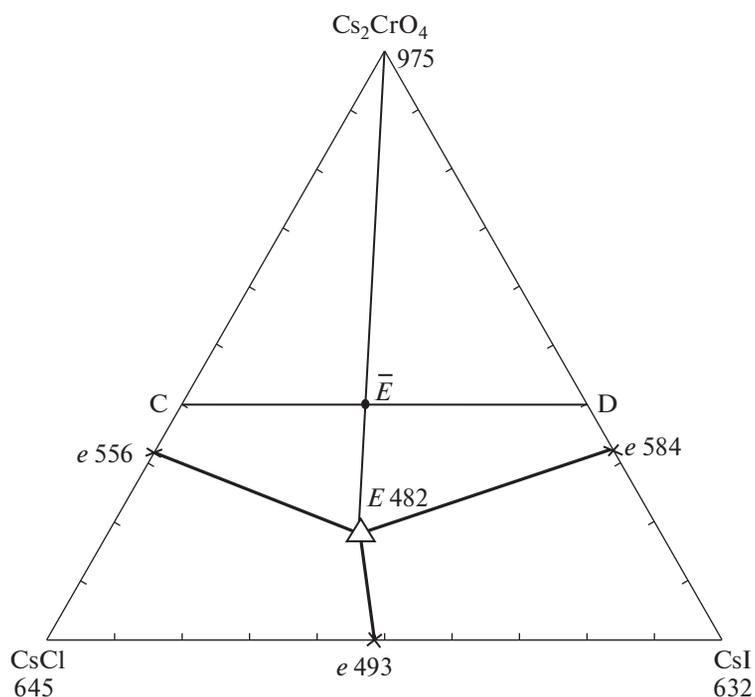


Рис. 4. Треугольник составов системы CsCl–CsI–Cs₂CrO₄ и расположение политермического разреза CD.

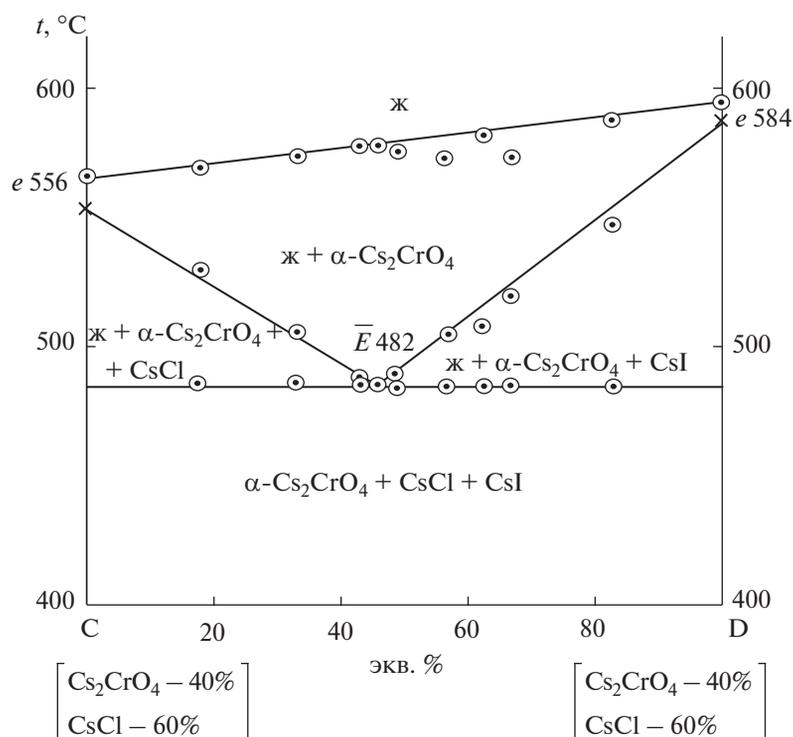


Рис. 5. T–x-диаграмма политермического разреза CD системы CsCl–CsI–Cs₂CrO₄.

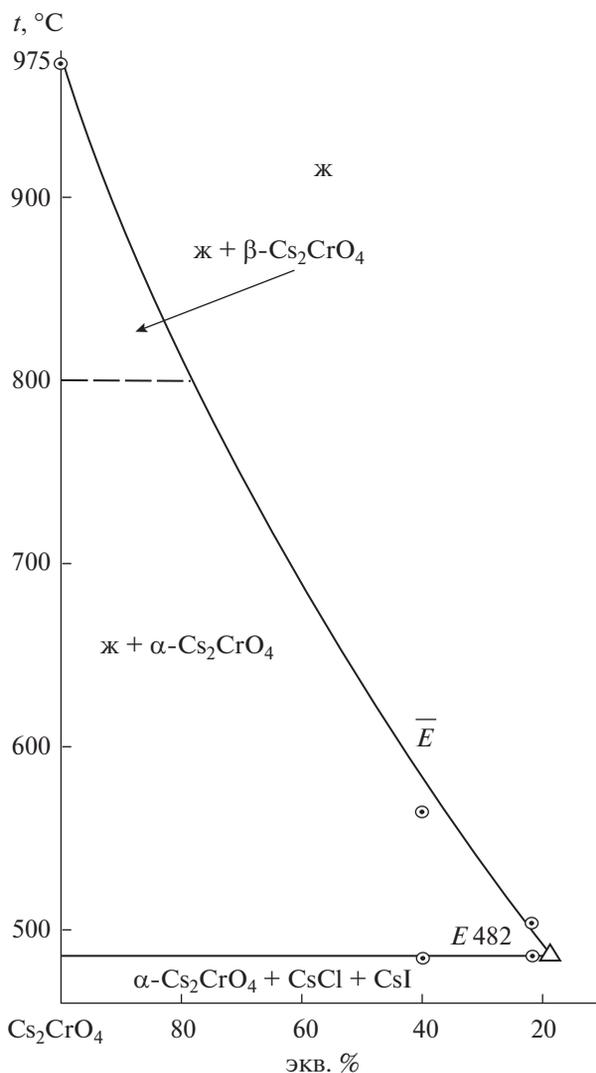


Рис. 6. Фазовая диаграмма разреза $\text{Cs}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ системы $\text{CsCl}-\text{CsI}-\text{Cs}_2\text{CrO}_4$.

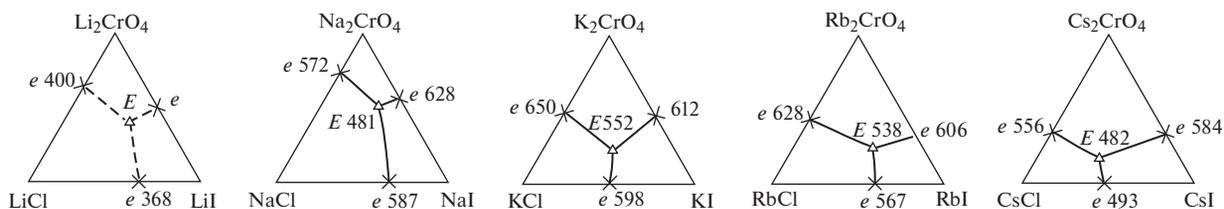


Рис. 7. Трехкомпонентные системы $\text{MCl}-\text{MI}-\text{M}_2\text{CrO}_4$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$).

иодида и хромата рубидия, линии моновариантных кривых сходятся в трехкомпонентной эвтектике. В системе $\text{CsCl}-\text{CsI}-\text{Cs}_2\text{CrO}_4$ наблюдается аналогичный ликвидус с полями кристаллизации хлорида, иодида и хромата цезия.

Фазовые равновесия элементов трехкомпонентных систем представлены в табл. 1.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Masset P., Poinso J.-Y., Schoeffert S. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. № 2. P. A405. <https://doi.org/10.1149/1.1850861>
2. *Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 9. P. A1432. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
3. *Semwal R., Ravi C., Kumar R. et al.* // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 2. P. 792. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02637>
4. *Ge J., Wang S., Hu L. et al.* // Carbon. 2016. V. 98. P. 649. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.065>
5. *Danilov V.P., Frolova E.A., Kondakov D.F. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1165. [Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 984.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619090067>
6. *Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010169> [Расулов А.И., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 1. С. 99.]
7. *Ignat'eva E.O., Dvoryanova E.M., Garkushin I.K.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 2. P. 236. [Игнат'ева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 245.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617020073>
8. *Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al.* // J. Phase Equilibria Diffusion. 2018. V. 39. № 6. P. 916. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0695-3>
9. *Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al.* // Thermochim. Acta. 2017. V. 653. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024>
10. *Garcia E., Rodriguez L., Ferro V. et al.* // Fluid Phase Equilibria. 2019. V. 498. P. 132. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.07.002>
11. *Cui R.Z., Li W., Dong Y.P.* // J. Chem. Eng. Data. 2019. V. 64. № 10. P. 4206. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00271>
12. *Si H.J., Jiang Y.X., Tang Y. et al.* // J. Magnesium Alloys. 2019. V. 7. № 3. P. 501. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2019.04.006>
13. *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. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 1. С. 105.] <https://doi.org/10.1134/S0036023616010149>
14. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
15. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.
16. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавокости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
17. *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., Кондратьюк И.М. // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. № 4. С. 572.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615040038>
18. *Коровин С.С., Зимица Г.В., Резник А.М. и др.* Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. М.: МИСИС, 1996. Кн. I. 376 с.
19. *Громаков С.Д.* // Журн. физ. химии. 1981. Т. 24. № 6. С. 641.
20. *Луцык В.И.* Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
21. *Гаркушин И.К., Кондратьюк И.М., Дворянова Е.М. и др.* Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.