

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2:544.344.3

ВЫЯВЛЕНИЕ НИЗКОПЛАВКИХ СОСТАВОВ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$ ¹

© 2020 г. С. С. Лихачева^а, *, Е. М. Егорова^а, И. К. Гаркушин^а

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

*e-mail: bytheway927@yandex.ru

Поступила в редакцию 30.12.2019 г.

После доработки 19.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Методом дифференциального термического анализа изучены трехкомпонентные системы с общим катионом $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$. Соединение конгруэнтного плавления $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$, образующееся в системе $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$, разбивает систему $\text{NaI-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ на два треугольника, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. Определены характеристики неинвариантных точек и описаны фазовые равновесия в изученных системах.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, эвтектика, фазовые равновесия, конгруэнтное соединение, электролиты, теплоаккумулирующие составы

DOI: 10.31857/S0044457X20070144

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе неорганических солей щелочных металлов применяются в таких отраслях, как машиностроение, приборостроение, энергетика, металлургия, а также в качестве сред для выращивания монокристаллов [1]. Монокристаллы галогенидов щелочных металлов применяются в качестве оптических и лазерных материалов, детекторов ядерных излучений [2–4]. Материалы на основе многокомпонентных солевых систем обладают способностью при фазовом переходе к \rightleftharpoons ж сохранять свои свойства, что является основным требованием к теплоаккумулирующим составам и расплаваемым электролитам для химических источников тока. Таким образом, конденсированные солевые смеси являются равновесными системами, это определяет их свойства, ценные в практическом отношении [5–14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы трехкомпонентные системы $\text{NaCl-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KCl-KI-K}_2\text{WO}_4$. Двойные системы, ограничивающие треугольники составов трехкомпонентных систем, изучены ранее различными авторами. Так, система NaCl-NaI описана в работе [15], системы $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KI-K}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaI-Na}_2\text{WO}_4$ – в [16], KCl-KI и

$\text{KCl-K}_2\text{WO}_4$ – в [17]. Ограничивающие двухкомпонентные системы относятся к системам с образованием эвтектик. Система NaCl-NaI характеризуется наличием ограниченных твердых растворов (ОТР) с содержанием 25 и 96 экв. % NaCl , в двухкомпонентной эвтектике e_{4570} кристаллизуются фазы $(\text{NaCl})_{ss}$ и $(\text{NaI})_{ss}$ – твердые растворы на основе хлорида и иодида натрия соответственно. Аналогично вследствие образования ОТР с содержанием 40 и 96 экв. % KCl в системе KCl-KI кристаллизуются фазы $(\text{KCl})_{ss}$ и $(\text{KI})_{ss}$ – твердые растворы на основе хлорида и иодида калия соответственно. В системе $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ соединение конгруэнтного типа плавления $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$ (D) разбивает трехкомпонентную систему на два треугольника: NaCl-NaI-D и $\text{NaI-Na}_2\text{WO}_4-D$.

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа с использованием АЦП, преобразующего сигнал с платина-платинородиевых термопар, изготовленных из термоэлектродной проволоки (ГОСТ 10821-64) [18]. Точность измерения температуры составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$ при точности взвешивания составов 0.5% на аналитических весах Vibraht-220 SE. Используемые реактивы квалификации “ч. д. а.” (Na_2WO_4) и “х. ч.” (NaCl , KCl , NaI , KI , K_2WO_4) были предварительно обезвожены прокаливанием и переплавлены. Температуры плавления веществ и полиморфных переходов ($T_{\alpha \rightleftharpoons \beta}(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 576^\circ\text{C}$, $T_{\beta \rightleftharpoons \gamma}(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 589^\circ\text{C}$, $T_{\alpha \rightleftharpoons \beta}(\text{K}_2\text{WO}_4) = 375^\circ\text{C}$, $T_{\beta \rightleftharpoons \gamma}(\text{K}_2\text{WO}_4) = 455^\circ\text{C}$) со-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0044457X20070144 для авторизованных пользователей.

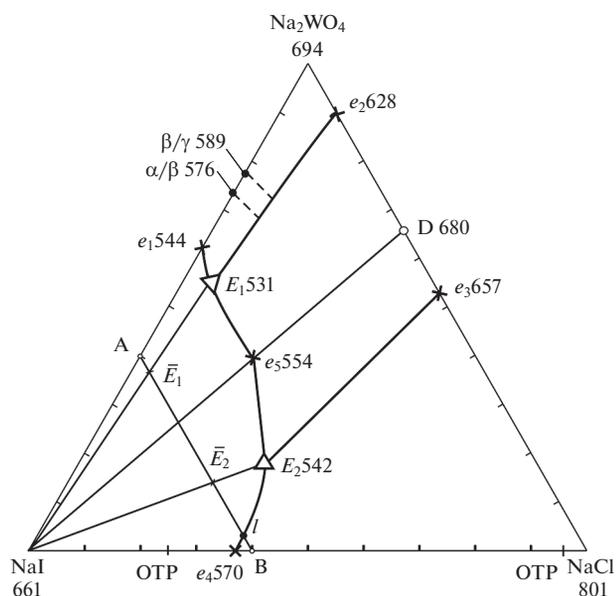


Рис. 1. Треугольник составов трехкомпонентной системы NaCl–NaI–Na₂WO₄ и расположение разреза АВ.

ответствовали справочным данным [19, 20]. Составы выражены в эквивалентных процентах (экв. %).

Трехкомпонентные системы NaCl–NaI–Na₂WO₄ и KCl–KI–K₂WO₄ изучены с целью выявления

фазового комплекса и нахождения низкоплавких составов, отвечающих точкам неинвариантного равновесия.

Для экспериментального исследования трехкомпонентной системы NaCl–NaI–Na₂WO₄ (рис. 1) выбран разрез A[60% NaI + 40% Na₂WO₄]–B[60% NaI + 40% NaCl] в поле кристаллизации иодида натрия (рис. 2). На бинарной стороне иодида и вольфрамата натрия образуется соединение конгруэнтного плавления и реализуются две эвтектические точки. Наличие соединения делит систему на два симплекса, каждый из которых следует рассматривать как отдельную тройную эвтектическую систему. Из T–x-диаграммы разреза АВ определены соотношения компонентов (иодида и вольфрамата натрия) в эвтектиках, а также температуры плавления эвтектик 531 и 542°С соответственно (рис. 2).

В ходе дальнейшего исследования неинвариантных разрезов, направленных из вершины иодида натрия и проходящих через точки пересечения ветвей вторичных кристаллизаций (рис. S1, S2), определено содержание трех компонентов в эвтектиках E₁ и E₂.

Аналогично изучена система KCl–KI–K₂WO₄, треугольник составов которой представлен на рис. 3. Экспериментально исследован политермический разрез F[55% KI + 45% K₂WO₄]–G[55% KI + 45% KCl] в поле кристаллизации

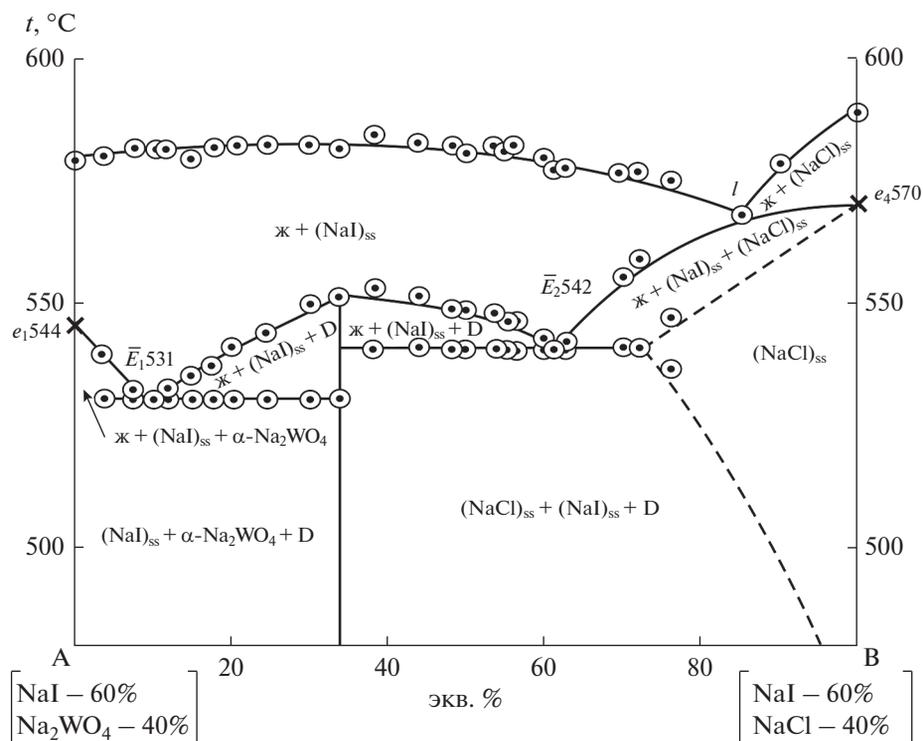


Рис. 2. T–x-диаграмма разреза АВ системы NaCl–NaI–Na₂WO₄.

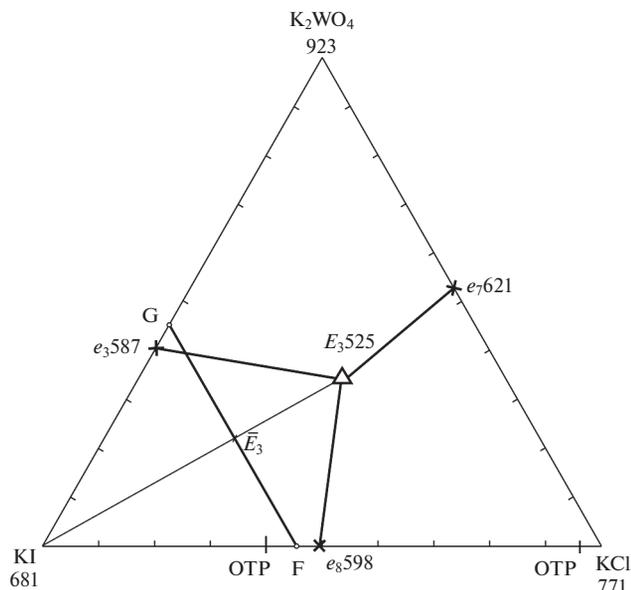


Рис. 3. Треугольник составов трехкомпонентной системы $KCl-KI-K_2WO_4$ и расположение разреза FG .

иодида калия (рис. 4). Дальнейшим изучением разреза, выходящего из вершины иодида калия и пересекающего точку направления на эвтектику на разрезе FG (рис. S3), определены характеристики трехкомпонентной эвтектики E_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментального исследования определены температуры плавления и содержание компонентов в сплавах эвтектических составов в трехкомпонентных системах $NaCl-NaI-Na_2WO_4$ и $KCl-KI-K_2WO_4-E_1531$: $NaCl - 6$, $Na_2WO_4 - 54$, $NaI - 40$ экв. %; E_2542 : $NaCl - 33$, $Na_2WO_4 - 18$, $NaI - 49$ экв. %; E_3525 : $KCl - 36$, $KI - 29$, $K_2WO_4 - 35$ экв. %.

В системе $NaCl-NaI-Na_2WO_4$ дополнительно исследована секущая $NaI-D$ (D – соединение конгруэнтного плавления $NaCl \cdot Na_2WO_4$). Экспериментально установлено, что секущая является квазибинарной системой с образованием эвтектики e_554 , содержащей 40 экв. % иодида натрия.

Поверхность кристаллизации системы $NaCl-NaI-Na_2WO_4$ представлена четырьмя полями: хлорида, иодида и вольфрамата натрия, а также соединения $NaCl \cdot Na_2WO_4$. Система $KCl-KI-K_2WO_4$ включает три поля кристаллизации: хлорида, иодида и вольфрамата калия. Линии монвариантных равновесий, отвечающих за совместную кристаллизацию фаз, сходятся в тройных эвтектических точках. Температуры плавления всех трех эвтектик – E_1531 , E_2542 и E_3525 очень близки, что в первую очередь связано с близкими значениями температур плавления солей натрия и калия. Несмотря на то, что вольфрамат калия гораздо более тугоплавкий ($t_{пл}(K_2WO_4) = 923^\circ C$), чем

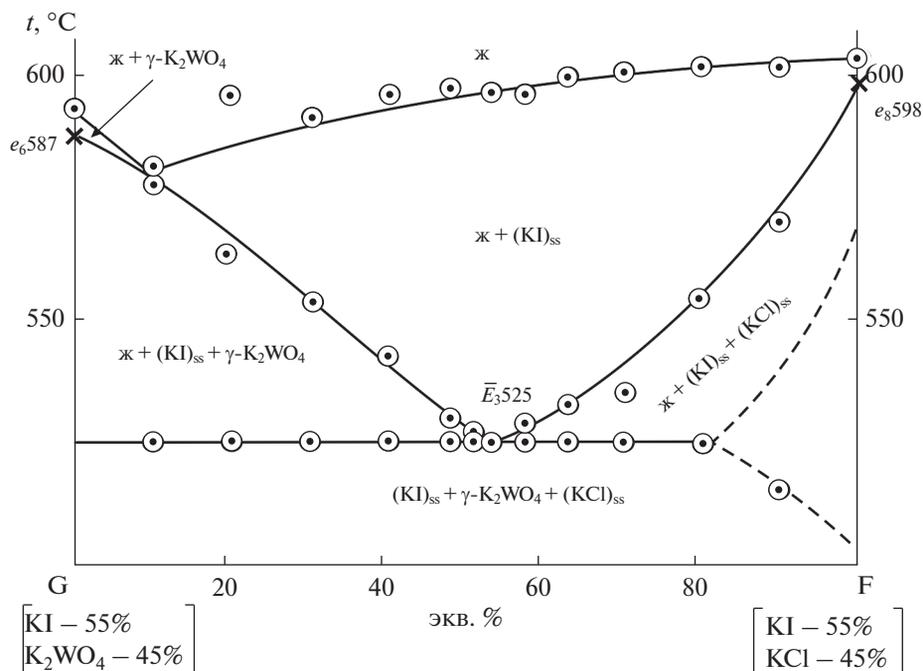


Рис. 4. $T-x$ -диаграмма разреза FG системы $KCl-KI-K_2WO_4$.

вольфрамат натрия ($t_{пл}(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 694^\circ\text{C}$), и кристаллическая решетка K_2WO_4 моноклинная (у остальных компонентов, входящих в объект, кубическая), эти обстоятельства не сильно сказываются на морфологии ликвидуса как двойных, так и тройных систем. Все системы эвтектического типа.

Для элементов изученных систем описаны фазовые равновесия (табл. S1).

ФИНАНСИРОВАНИЕ

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.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Рис. S1. T - x -диаграмма разреза $\text{NaI} \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow E_1$ системы $\text{NaCl}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{WO}_4$.

Рис. S2. T - x -диаграмма разреза $\text{NaI} \rightarrow \bar{E}_2 \rightarrow E_2$ системы $\text{NaCl}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{WO}_4$.

Рис. S3. T - x -диаграмма разреза $\text{KI} \rightarrow \bar{E}_3 \rightarrow E_3$ системы $\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{WO}_4$.

Таблица S1. Фазовые реакции, протекающие в трехкомпонентных системах $\text{NaCl}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{KCl}-\text{KI}-\text{K}_2\text{WO}_4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бланк А.А. Аналитическая химия в исследовании и производстве неорганических функциональных материалов. Харьков: Институт монокристаллов, 2005. 352 с.
2. Атращенко Л.В., Бурчас С.Ф., Гальчинский Л.П. и др. Кристаллы сцинтилляторов и детекторы ионизирующих излучений на их основе. Киев: Наук. думка, 1998. 212 с.
3. Глобус М.Б., Гринев Б.В. Неорганические сцинтилляторы. Новые и традиционные материалы. Харьков: Акта, 2001. 402 с.
4. Гектин А.В., Гринев Б.В. Функциональные материалы для науки и техники. Харьков: Институт монокристаллов, 2001. 607 с.
5. Kovalevskii A. V., Shishalov V. I. // Russ. J. Phys. Chem. 2011. V. 85. № 1. P. 136. [Ковалевский А.В., Шишалов В.И. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 1. С. 141.] <https://doi.org/10.1134/S0036024411010134>
6. 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/S0044457X1909006X>
7. 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>
8. Sveinhjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 9. P. A143. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
9. Ge J., Wang S., Hu L. et al. // Carbon. 2016. V. 98. P. 649. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.065>
10. Kochkarov Zh.A., Gasanaliyev A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 7. P. 1079. [Кочкар Ж.А., Гасаналиев А.М. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 7. С. 1176.]
11. Kochkarov Zh.A., Lok'yaeva S.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2004. V. 49. № 11. P. 1758. [Кочкар Ж.А., Локьяева С.М. // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1890.]
12. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н. и др. // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 59. № 8. С. 103.
13. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
14. Akhmedova P.A., Gasanaliyev, A.M., Gamataeva B. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1390. [Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорганической химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617100023>
15. 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.
16. Гаркушин И.К., Игнатьева Е.О., Бехтерева Е.М. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфрамов лития, натрия и калия. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. 169 с.
17. Посытайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
18. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
19. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
20. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.