

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.016.2:544.344.3

АНАЛИЗ РЯДА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ MF–MBr–M₂CrO₄
(M = Li, Na, K, Rb, Cs) И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ RbF–RbBr–Rb₂CrO₄

© 2022 г. А. В. Харченко^а, *, Е. М. Егорова^а, И. К. Гаркушин^а

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

*e-mail: anastasya.babenko2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.07.2021 г.

После доработки 01.09.2021 г.

Принята к публикации 17.09.2021 г.

Многокомпонентные системы из галогенидов и хроматов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока, теплоаккумулирующих материалов и др. В работе объектом исследования являлась трехкомпонентная система RbF–RbBr–Rb₂CrO₄. Проведен анализ трехкомпонентных систем MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) методом сравнения типа ликвидуса в рядах, образованных последовательной заменой щелочного металла в соответствии с увеличением порядкового номера в Периодической системе. Методом дифференциального термического анализа исследована система RbF–RbBr–Rb₂CrO₄. Изучены фазовые равновесия в системе, установлены кристаллизующиеся фазы, выявлены характеристики трехкомпонентных эвтектики и перитектики (экв. %): RbF – 39.5, RbBr – 52.0, Rb₂CrO₄ – 8.5, температура плавления 522°C и RbF – 19.7, RbBr – 55.0, Rb₂CrO₄ – 25.3, температура плавления 554°C соответственно.

Ключевые слова: электролит, теплоаккумулирующий материал, дифференциальный термический анализ, эвтектика, ликвидус

DOI: 10.31857/S0044457X22020064

ВВЕДЕНИЕ

Изучению многокомпонентных солевых систем посвящено большое количество работ разных исследователей, что позволяет накапливать и систематизировать материал о фазовых равновесиях и типах ликвидусов в системах. Анализ накопленных данных и рассмотрение объекта исследования путем построения однотипных рядов систем при замене в соли катиона или аниона в порядке размещения соответствующего элемента в Периодической системе позволяют прогнозировать характер ликвидуса неизученной системы, входящей в рассматриваемый ряд [1–7].

Предварительный теоретический анализ системы и включающих ее рядов, использование расчетных методов для прогноза характеристик невариантных точек [8–10], комбинация расчетного и экспериментального методов [11] позволяют минимизировать объем экспериментальных данных и, соответственно, сократить время изучения систем.

В работе объектом исследования выбрана трехкомпонентная система RbF–RbBr–Rb₂CrO₄, по которой информация в справочной литературе отсутствует. Данная система может выявить цен-

ные в прикладном смысле низкоплавкие невариантные сплавы, перспективные для разработки расплавляемых электролитов для химических источников тока [12, 13]. Для оптимизации экспериментального исследования проведен предварительный теоретический анализ ликвидусов систем из фторидов, бромидов и хроматов s¹-элементов MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Массив систем представлен рядом, образованным при последовательной замене щелочного металла в порядке увеличения заряда ядра атома.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 1 представлен ряд трехкомпонентных систем MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Системы MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Cs) исследованы ранее [14–16]. Проекция поверхности ликвидуса неизученной системы RbF–RbBr–Rb₂CrO₄ (наиболее вероятный вариант) нанесена пунктиром. В данном ряду систем при замене катиона щелочного металла происходит усложнение характера взаимодействия, вызванное образованием соединения конгруэнтного плавления в бинарных системах с участием солей калия, руби-

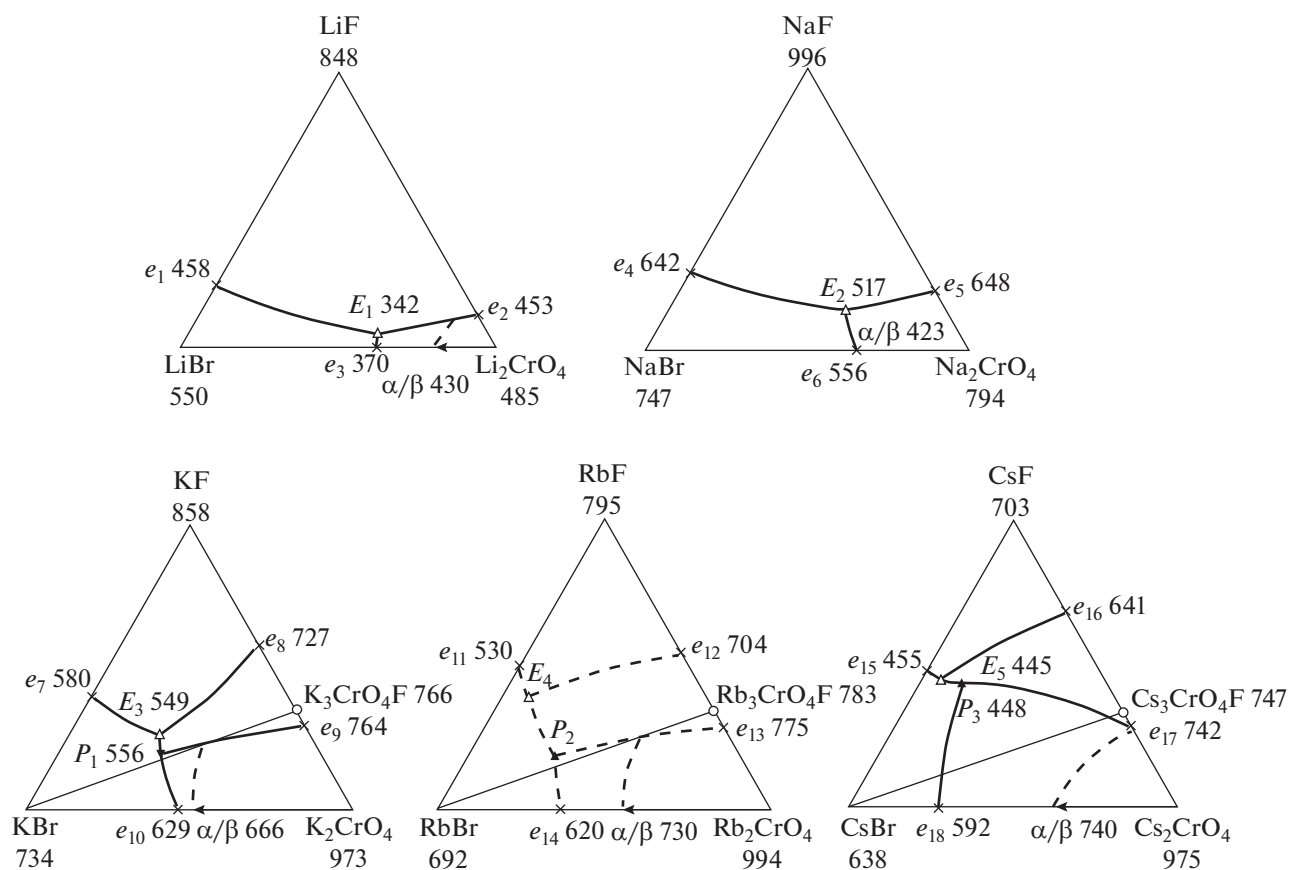


Рис. 1. Ряд трехкомпонентных систем MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs).

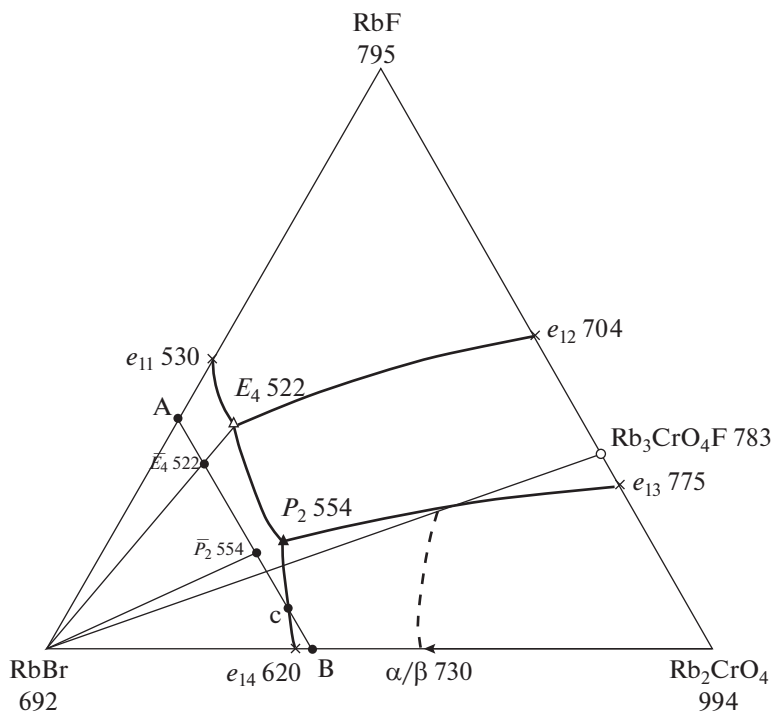


Рис. 2. Проекция ликвидуса на треугольник составов системы RbF–RbBr–Rb₂CrO₄.

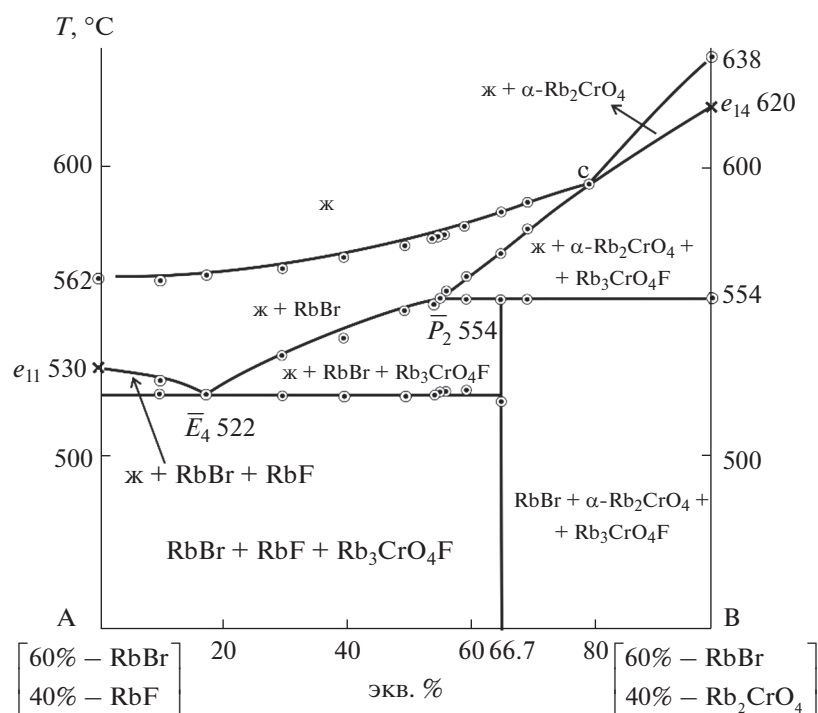


Рис. 3. T - x -диаграмма разреза АВ системы $\text{RbF-RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$.

дия и цезия. Три системы в рассматриваемом ряду разбиты на две подсистемы (симплексы) секущей, проходящей через точку, соответствующую составу соединения. При этом в изученных ранее системах из солей калия и цезия установлено, что бинарное соединение внутри трехкомпонентной системы меняет свой характер плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный, что приводит к образованию трехкомпонентных невариантных точек — эвтектики и перитектики. Аналогичный характер взаимодействия компонентов и тип ликвидуса ожидаются и в системе из солей рубидия.

Элементами ограничения тройной системы являются три двухкомпонентные системы (рис. 2).

Проведенный обзор литературы показал, что в системах RbF-RbBr и $\text{RbBr-Rb}_2\text{CrO}_4$ образуются эвтектики [17]. В системе $\text{RbF-Rb}_2\text{CrO}_4$ присутствует двойное соединение $\text{RbF} \cdot \text{Rb}_2\text{CrO}_4$ конгруэнтного плавления [18]. Исходные данные по индивидуальным веществам и двухкомпонентным системам, входящим в трехкомпонентную систему, приведены в табл. 1.

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) [19, 20] на установке в стандартном исполнении [21, 22]. Исходные реактивы квалификации “ч.” были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствова-

Таблица 1. Данные по индивидуальным веществам и двойным системам

Реактив	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$		Квалификация	ТУ
Индивидуальные вещества				
RbF	795		ч.	ТУ 6-09-04-229-83
RbBr	692		ч.	ТУ 6-09-3200-73
Rb_2CrO_4	994		ч.	ТУ 6-09-3202-73
Система	Состав, экв. %		Характер точки	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
Двойные системы				
RbF-RbBr	50	50	Эвтектика	530
RbF-Rb ₂ CrO ₄	53.8	46.2	Эвтектика	704
	33.3	66.7	Дистектика	783
	28.2	71.8	Эвтектика	775
RbBr-Rb ₂ CrO ₄	63.0	37.0	Эвтектика	620
	44.0	56.0	Перитектика	730

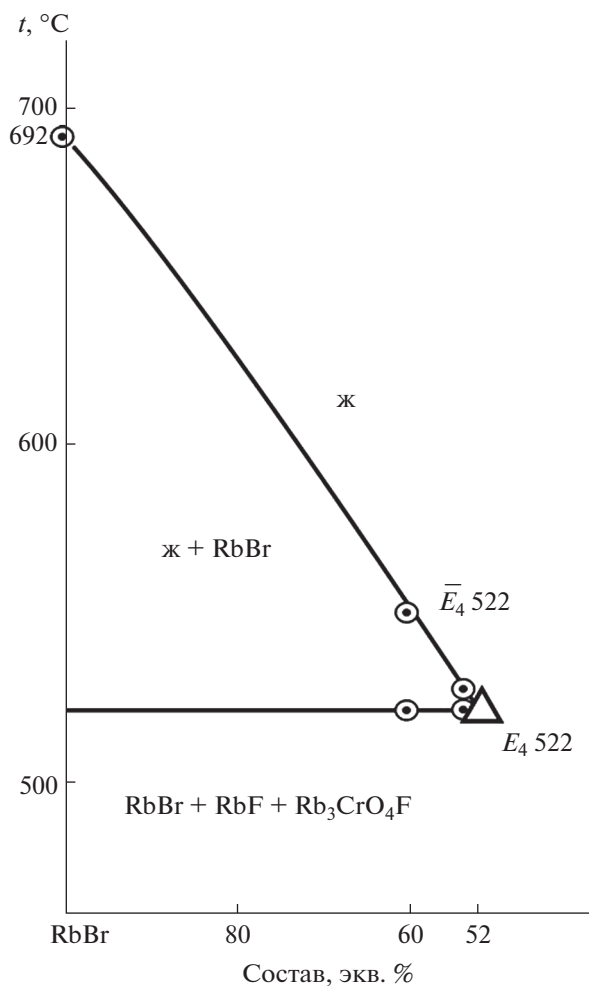


Рис. 4. T - x -диаграмма политермического разреза $RbBr \rightarrow \bar{E}_4 522 \rightarrow E_4 522$.

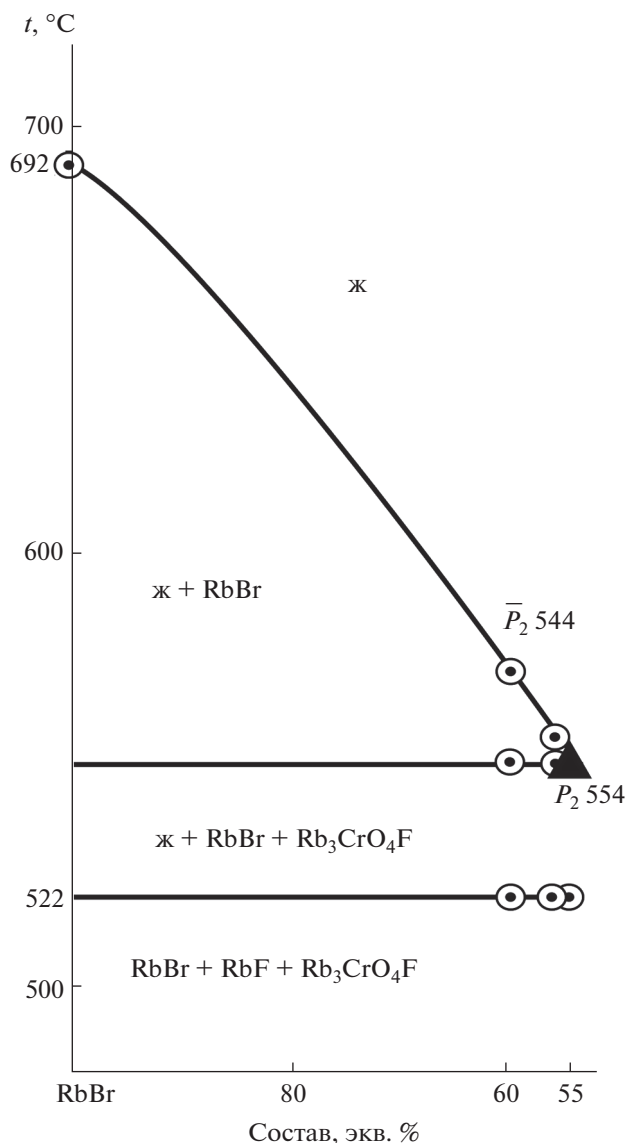


Рис. 5. T - x -диаграмма политермического разреза $RbBr \rightarrow \bar{P}_2 554 \rightarrow P_2 554$.

ли справочным данным [23]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Составы выражены в молярных долях эквивалентов (экв. %).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью подтверждения результатов прогноза и определения характеристик точек невариантного равновесия экспериментально исследована система $RbF-RbBr-Rb_2CrO_4$, проекция ликвидуса на треугольник составов которой представлена на рис. 2.

Для выявления точек невариантных равновесий в трехкомпонентной системе $RbF-RbBr-Rb_2CrO_4$ в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [24] выбран политермический разрез $A[60\% RbBr + 40\% RbF]-B[60\% RbBr + 40\% Rb_2CrO_4]$, проходящий через оба вторичных фазовых треугольника системы.

Изучение T - x -диаграммы разреза АВ позволило установить пересечение линий вторичной кристаллизации фторида рубидия и соединения Rb_3CrO_4F (\bar{E}_4), а также пересечение линии вторичной кристаллизации бромид рубидия с линией кристаллизации соединения (\bar{P}_2) и температуры плавления эвтектики ($522^\circ C$) и перитектики ($554^\circ C$) (рис. 3). Кроме того, установлена точка пересечения политермического разреза АВ с линией, отвечающей совместной кристаллизации полей $RbBr$ и $\alpha-Rb_2CrO_4$.

Изучением разрезов, выходящих из вершины $RbBr$ и проходящих через точки пересечения ветвей вторичной кристаллизации \bar{P}_2 и \bar{E}_4 на разрезе АВ, определены составы смесей, отвечающих невариантным равновесиям (рис. 4 и 5): E_4

522°C при содержании компонентов 39.5% RbF, 52.0% RbBr, 8.5% Rb₂CrO₄; температура плавления эвтектики P₂ составила 554°C при содержании компонентов 19.7% RbF, 55.0% RbBr, 25.3% Rb₂CrO₄.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе впервые теоретически и экспериментально изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе RbF–RbBr–Rb₂CrO₄. На основании анализа характера ликвидусов систем в ряду MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) сделан качественный прогноз о наличии в системе из солей рубидия трехкомпонентных невариантных точек (эвтектики и перитектики), что подтверждено экспериментально методом ДТА. В системе образуются эвтектика и перитектика и кристаллизуются следующие фазы: RbF, RbBr, Rb₃CrO₄F, α-Rb₂CrO₄ и β-Rb₂CrO₄.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальным исследованием подтверждена топология ликвидуса трехкомпонентной системы RbF–RbBr–Rb₂CrO₄, полученная в результате теоретического анализа топологии ликвидусов ряда систем MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs). Треугольник составов разбивается стабильной секущей RbBr–Rb₃CrO₄F на два вторичных фазовых треугольника: RbF–RbBr–Rb₃CrO₄F и RbF–Rb₂CrO₄–Rb₃CrO₄F.

Методом ДТА определены составы и температуры плавления тройных точек невариантных равновесий – эвтектики и перитектики.

Анализ топологии ликвидусов ряда систем MF–MBr–M₂CrO₄ (M = Li, Na, K, Rb, Cs) показал, что температура плавления тройных эвтектик повышается от лития к калию и снижается к рубидию и цезию.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фролов Е.И., Финогенов А.А., Гаркушин И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 384. [Frolov E.I., Finogenov A.A., Garkushin I.K. et al. //
2. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2008. Т. 53. № 9. С. 1596. [Egortsev G.E., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. № 9. P. 1495.]
3. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.
4. Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 4. С. 510. [Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 4. P. 550.] https://doi.org/10.1134/S0036023621040100
5. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393. [Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1390.]
6. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 6. С. 791. [Akhmedova P.A., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Y. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 837.] https://doi.org/10.1134/S0036023618060025
7. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г. и др. // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 3. С. 403. [Aliyev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G. et al. // Russ. J. Phys. Chem. 2018. T. 92. № 3. C. 470.]
8. Трунин А.С., Будкин А.В., Мощенская Е.Ю. // Актуальные проблемы современной науки. Самара, 2003. Ч. 9. С. 44.
9. Mantha D., Wang T., Reddy R.G. // J. Phase Equilibria Diffusion. 2012. V. 33. № 2. P. 110. https://doi.org/10.1007/s11669-012-0005-4
10. Jian L.-X., Wu X.-Y., Tan Y.-Q. // J. Hunan University Natural Sci. 2014. V. 41. № 12. P. 75.
11. Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И., Мощенская Е.Ю. // Электрохимическая энергетика. Саратов, 2010. Т. 10. № 3. С. 147.
12. 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
13. 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
14. Игнатьева Е.О., Чугунова М.В. // Ашировские чтения. Самара, 2017. Т. 1. № 1-1(9). С. 109.
15. Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж, 2011. Т. 13. № 4. С. 445.
16. Дворянова Е.М., Игнатьева Е.О., Гаркушин И.К. // Булгеровские сообщения. Казань, 2011. Т. 24. № 2. С. 71.
17. Посытайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавления солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.

18. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. 845 с.
19. *Wagner M.* Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. P. 158.
20. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
21. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. М.: РАН, 2003. Т. 46. № 6. С. 143.
22. *Федотов С.В., Мощенский Ю.В.* Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 23 с.
23. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1 и 2. 300 с.
24. *Космынин А.С., Трунин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006. 183 с.