

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В СИСТЕМЕ ИЗ ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ КАЛИЯ И ЦЕЗИЯ

© 2011 М. В. Чугунова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, 443100 Самара, Россия

Аннотация. Проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и бромидов калия и цезия геометрическим методом и методом графов. Описаны фазовые превращения и химические реакции, протекающие в ограничивающих трехкомпонентных взаимных системах. Экспериментально исследована линия конверсии, получена информация о кристаллизующихся фазах в объеме призмы составов системы K,Cs||F,Cl,Br, подтвержденная данными рентгенофазового анализа (РФА).

Ключевые слова: ДТА, четырехкомпонентная взаимная система, фазовые равновесия, твердые растворы.

ОБЩАЯ ЧАСТЬ

Цель работы — проведение теоретических и экспериментальных исследований четырехкомпонентной взаимной системы K,Cs||F,Cl,Br, установление границ существования устойчивых бинарных твердых растворов CsCl_xBr_{1-x}, описание химического взаимодействия и фазовых равновесий в стабильном треугольнике KF — CsCl — CsBr и стабильном тетраэдре KF — CsF — CsCl — CsBr.

Исходные реактивы квалификации «чда» (KF, CsCl, CsBr, CsF) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ (°C) соответствовали справочным данным [1, 2]. Масса навесок составляла 0,3 г. Составы выражены в мол. %.

Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА в стандартном исполнении. Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Холодные спаи термопар термостатировали при 0 °C в сосудах Дьюара с тающим льдом. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «чда» [3].

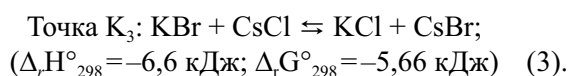
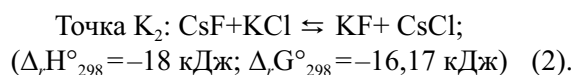
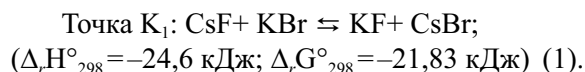
Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре «X'tra». Образцы для РФА отжигали в течение 4 часов в платиновых тиглях при температуре на 10—20 °C ниже температур конечного затвердевания расплавов, закаляли в смеси льда с водой, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостному расстоянию (d, нм) и относительным интенсивностям (%) рефлексов с использо-

ванием картотеки ASTM. Межплоскостные расстояния определяли по уравнению Брэгга-Вульфа $2d \sin \theta = n\lambda_{\text{ср}}$ [4].

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследуемая система K,Cs||F,Cl,Br относится к типу 2||3 по В.П. Радищеву [5], включает 6 исходных солей, 9 двухкомпонентных, 2 трехкомпонентных, 3 трехкомпонентных систем и четырехкомпонентную взаимную систему в целом. Для разбиения остова составов четырехкомпонентной взаимной системы взяты экспериментальные данные по системам низшей мерности [6—9]. Авторами были уточнены данные по трехкомпонентной взаимной системе K,Cs||F,Cl. Температура тройной эвтектики отличалась на 22 °C. Нами был получен один экзоэффект на кривой охлаждения ДТА при температуре 432 °C и составе 14% KCl+52% CsF+ 34% CsCl. Все данные по ограничивающим элементам нанесены на комплексный чертеж-развертку (рис. 1).

В тройных взаимных системах K,Cs||F,Br; K,Cs||F,Cl; K,Cs||Cl,Br для точек полной конверсии можно написать следующие реакции обмена:



Исходные данные по стандартным значениям энтальпий образования и энергий Гиббса взяты из

[1, 2] и использованы для расчета тепловых эффектов ($\Delta_r H_{298}^\circ$) и энергий Гиббса ($\Delta_r G_{298}^\circ$) реакций. Как видно из термодинамических расчетов, равновесие в системах $K, Cs||F, Br(Cl)$, смещено в сторону стабильной пары солей $KF-CsBr(Cl)$, т. е. системы являются сингулярными необратимо-взаимными, а система $K, Cs||Cl, Br$ -обратно — взаимная [10].

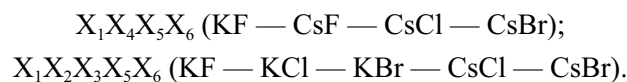
Разбиение на симплексы призмы составов системы $K, Cs||F, Cl, Br$ (рис. 2) проводили геометрическим [11] и матричным методами [12] (составление матрицы смежности и решение логического выражения).

Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$ приведена в виде табл. 1. На основании данных табл. 1 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин: $(X_2+X_4)(X_3+X_4)$.

После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов А 1:

$$\{1. X_2X_3; 2. X_4\}.$$

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



Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущий элемент (стабильный треугольник) $KF - CsCl - CsBr$. Таким образом, система $K, Cs||F, Cl, Br$ разбивается стабильным треугольником $KF - CsCl - CsBr$ на стабильный тетраэдр $KF - CsBr - CsCl - CsF$ и пятивершинник $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$. Исходя из проведенного разбиения системы $K, Cs||F, Cl, Br$ построено древо фаз (рис. 3).

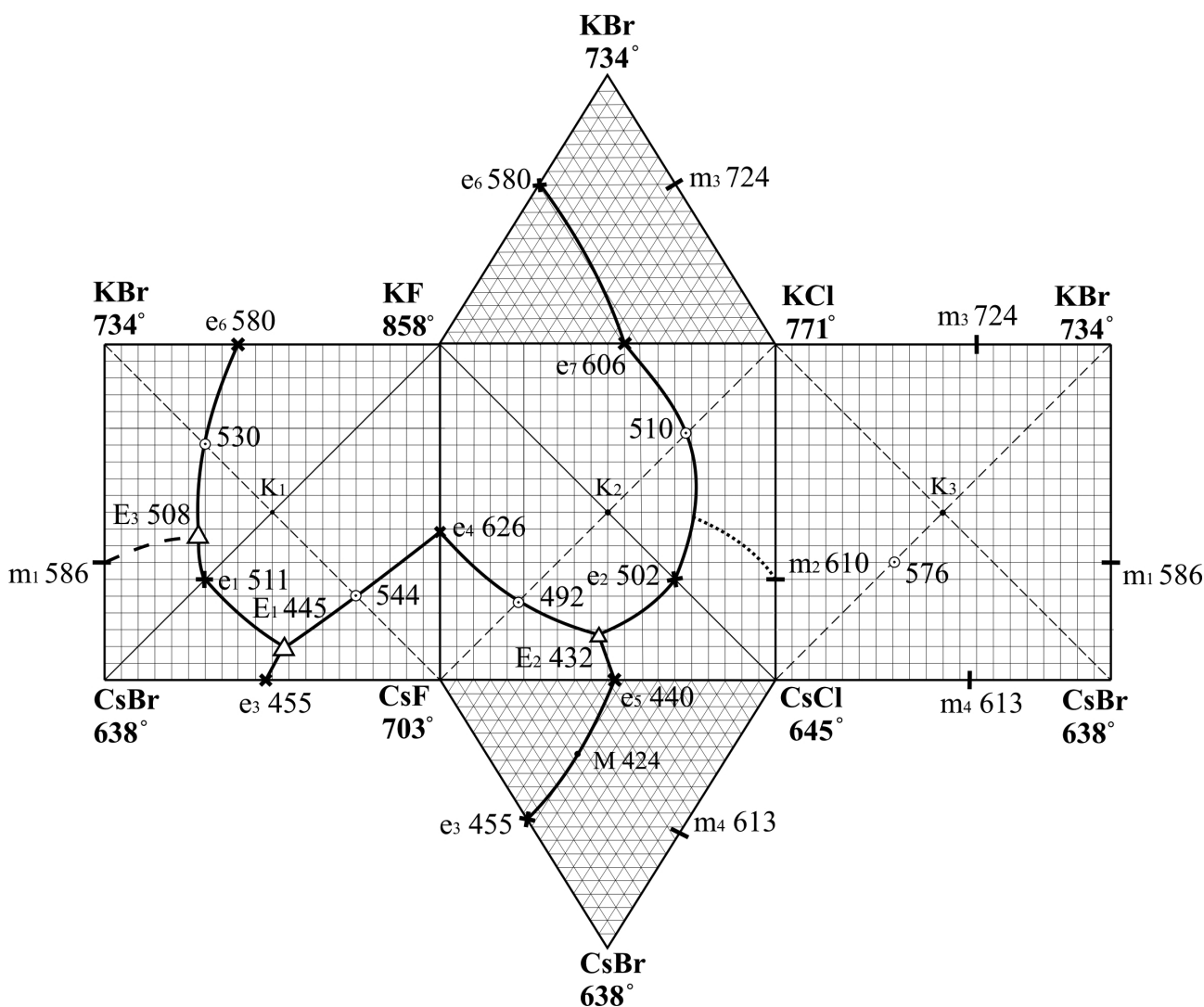


Рис. 1. Развертка граничных элементов четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$

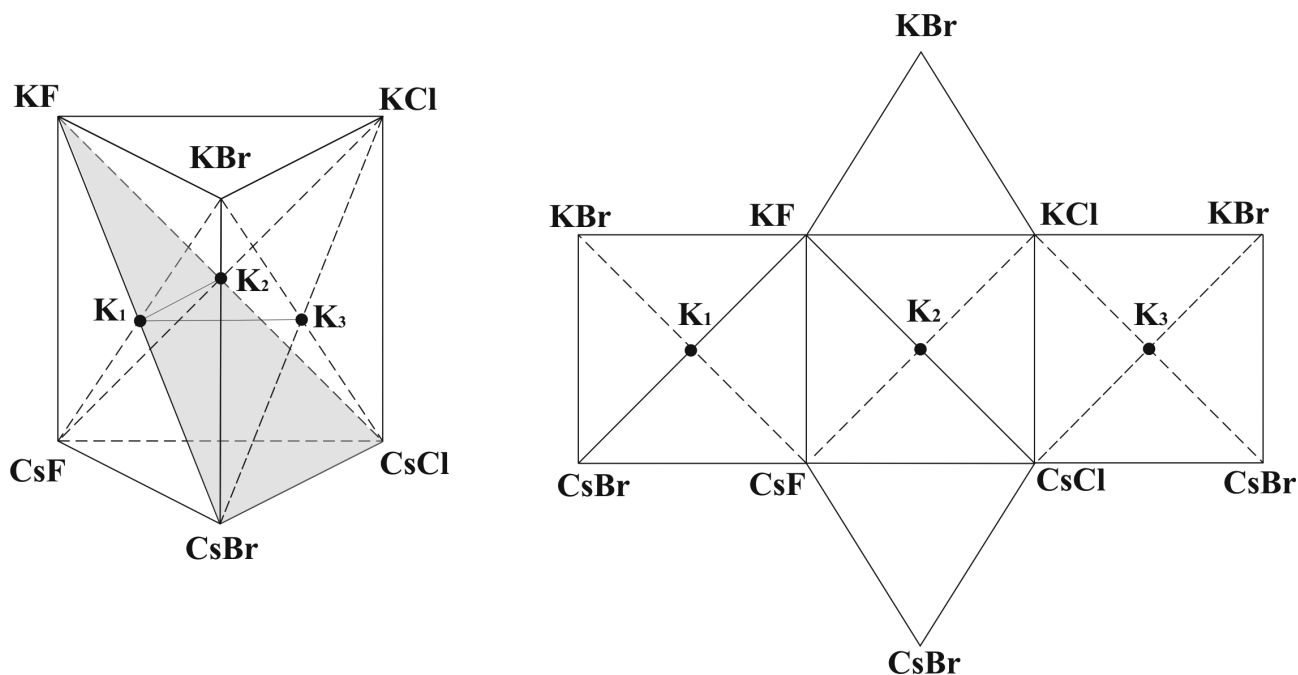


Рис. 2. Остов и развертка призмы составов системы $K, Cs||F, Cl, Br$

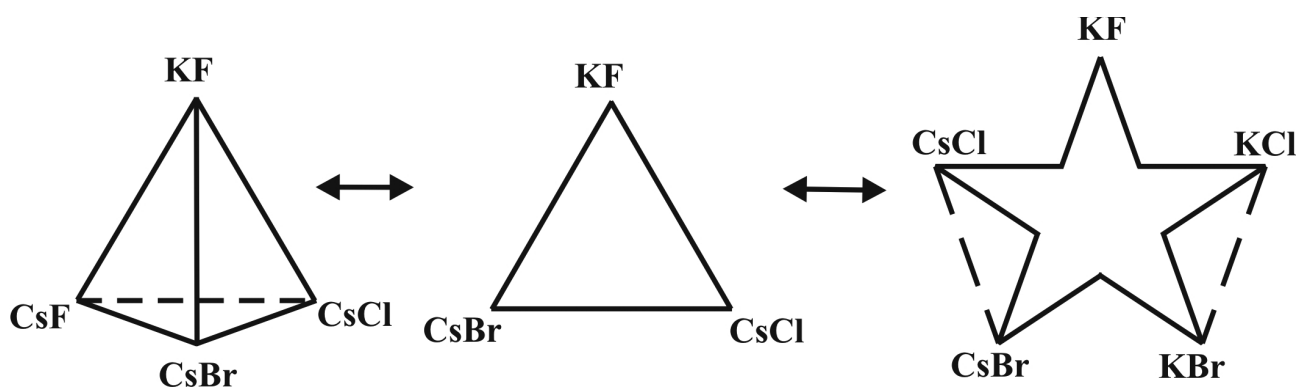


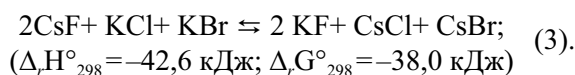
Рис. 3. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$

Таблица 1. Матрица смежности системы $K, Cs||F, Cl, Br$

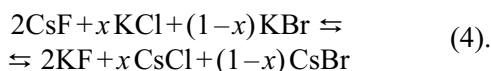
Вещество	Индекс	KF X_1	KCl X_2	KBr X_3	CsF X_4	CsCl X_5	CsBr X_6
KF	X_1	1	1	1	1	1	1
KCl	X_2		1	1	0	1	1
KBr	X_3			1	0	1	1
CsF	X_4				1	1	1
CsCl	X_5					1	1
CsBr	X_6						1

Древо фаз позволяет осуществить прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы $K, Cs||F, Cl, Br$. Конечными продуктами кристаллизации в стабильном треугольнике $KF - CsCl - CsBr$ будут две фазы — KF и $CsCl_xBr_{1-x}$, в стабильном тетраэдре $KF - CsBr - CsCl - CsF$ — три фазы — KF , CsF и $CsCl_xBr_{1-x}$. В пятивершиннике $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$ кристаллизуются KF , $CsCl_xBr_{1-x}$, KCl_yBr_{1-y} .

Аналогично проводим прогноз кристаллизующихся фаз для составов сплавов линии конверсии K_1K_2 . В четырехкомпонентной взаимной системе $K, Cs||F, Cl, Br$ образуются линии конверсии K_1K_2 и K_1K_3 (рис. 2), которые имеют максимальный тепловой эффект реакции в точке K_1 ($\Delta_r H^\circ_{298} = -24,6$ кДж). Для образца состава центральной точки линии конверсии K_1K_2 получаем реакцию обмена суммированием уравнений для образцов составов точек K_1 (1) и K_2 (2) тройных взаимных систем $K, Cs||Cl, Br$ и $K, Cs||F, Cl$ соответственно:



Выражая содержание компонентов в точке K_1 через x , в точке K_2 через $(1-x)$, получаем уравнение реакции обмена для любой точки конверсии K_1K_2 :



Уравнение (3) показывает, что в правой части образующиеся соли отвечают стабильному треугольнику $KF - CsCl - CsBr$. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению (4) показывает, что с учетом бинарной системы $CsCl - CsBr$, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов $CsCl_xBr_{1-x}$, будут существовать две фазы — KF и $CsCl_xBr_{1-x}$. Теоретическое исследование было подтверждено данными ДТА и РФА.

Таким образом, древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$ имеет линейное строение и состоит из тетраэдра $KF - CsCl - CsBr - CsF$ и пятиугольника $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$, соединенных стабильным треугольником $KF - CsCl - CsBr$. Согласно древу фаз и прогнозу кристаллизующихся фаз, во всех секущих и стабильных элементах реализуются только моновариантные равновесные состояния, т.е. точки невариантных равновесий отсутствуют.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стабильный треугольник $KF - CsCl - CsBr$ (рис. 4) образован двойной системой $CsCl - CsBr$ [7] и двумя стабильными диагоналями (квазидвой-

ные системы) $KF - CsCl$, $KF - CsBr$ [9] трехкомпонентных взаимных систем $K, Cs||F, Cl$; $K, Cs||F, Br$. Квазидвойные системы $KF - CsCl$, $KF - CsBr$ представляют собой системы с эвтектикой, $CsCl - CsBr$ — двойная система с непрерывным рядом твердых растворов $CsCl_xBr_{1-x}$ с минимумом.

Квазитройная система $KF - CsCl - CsBr$ является секущим стабильным элементом четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs||F, Cl, Br$.

В целях выявления характера взаимодействия внутри стабильного треугольника экспериментально исследован политермический разрез B [50% KF , 50% $CsBr$] — I [50% KF , 50% $CsCl$] (рис. 5).

Линии моновариантного равновесия e_1e_2 с минимумом M 487 в системе $KF - CsCl - CsBr$ отвечает следующая фазовая реакция $ж \rightleftharpoons KF + CsCl_xBr_{1-x}$. Ликвидус системы представлен двумя полями кристаллизации: фторида калия и непрерывного ряда твердых растворов бромида и хлорида цезия.

Из диаграммы разреза $B-I$ определено направление на состав с минимальной температурой плавления в системе $KF - CsCl - CsBr$, а исследованием разреза $KF \rightarrow M \rightarrow I$ (KF [100% KF] — M [28% KF , 41,8% $CsBr$, 30,2% $CsCl$]) определен состав точки минимума M на кривой e_1e_2 моновариантных равновесий (рис. 6). Для поверхностей кристаллизации фазовые реакции дивариантного равновесия $ж \rightleftharpoons KF$ (поверхность e_1 KF e_2e_1) и $ж \rightleftharpoons CsCl_xBr_{1-x}$ (поверхность $CsCl$ e_1e_2 $CsBr$ $CsCl$). Для подтверждения кристаллизующихся фаз в

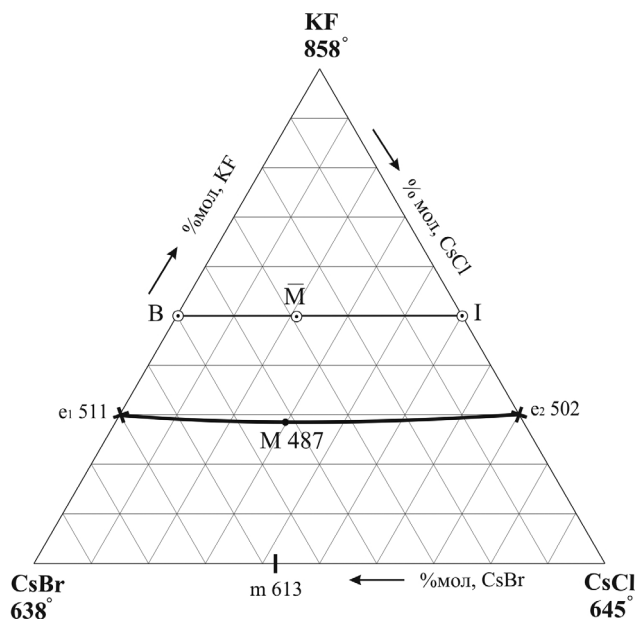


Рис. 4. Проекция фазового комплекса стабильного треугольника $KF - CsCl - CsBr$ на остов составов

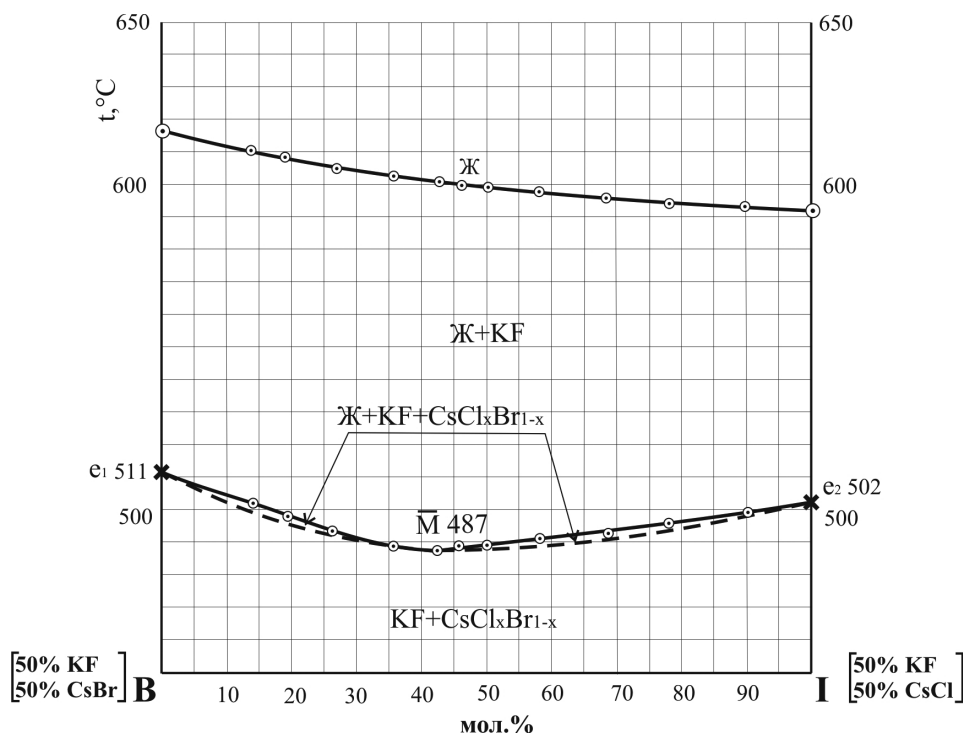


Рис. 5. $T-x$ диаграмма политермического разреза В-І стабильного треугольника KF — CsCl — CsBr

стабильном треугольнике проведен фазовый анализ состава точки минимума в двойной стороне CsCl — CsBr (42.5% CsCl + 57.5% CsBr), а затем исследован фазовый состав образца порошка 39% KF + 26% CsCl + 35% CsBr. На рентгенограмме отмечены пики, отвечающие фазе чистого фторида калия, идентификацию которого проводили с использованием картотеки ASTM, и рефлексы, соответствующие фазе твердого раствора на основе хлорида и бромида цезия.

Развертка граневых элементов тетраэдра KF-CsF — CsCl — CsBr представлена на рис. 7. Для экспериментального установления характера взаимодействия компонентов внутри стабильного тетраэдра выбрано политермическое сечение d [KF — 50%; CsBr — 50%] — g [CsF — 50%; CsBr — 50%] — f [KF — 50%; CsCl — 50%], расположенное в объеме кристаллизации фторида калия. Точки E_1 и E_2 являются проекциями соответствующих тройных эвтектик, нанесенных из вершины фторида калия на стороны сечения dfg . В сечении dfg экспериментально исследован политермический разрез O [KF — 50%; CsBr — 25%; CsF — 25%] — A [KF — 50%; CsF — 25%; CsCl — 25%], $T-x$ диаграмма которого представлена на рис. 8. Первой фазой из расплава кристаллизуется фторид калия, т.к. политермическое сечение находится в объеме кристаллизации этого компонента. Учитывая, что в двухкомпонентной системе CsF

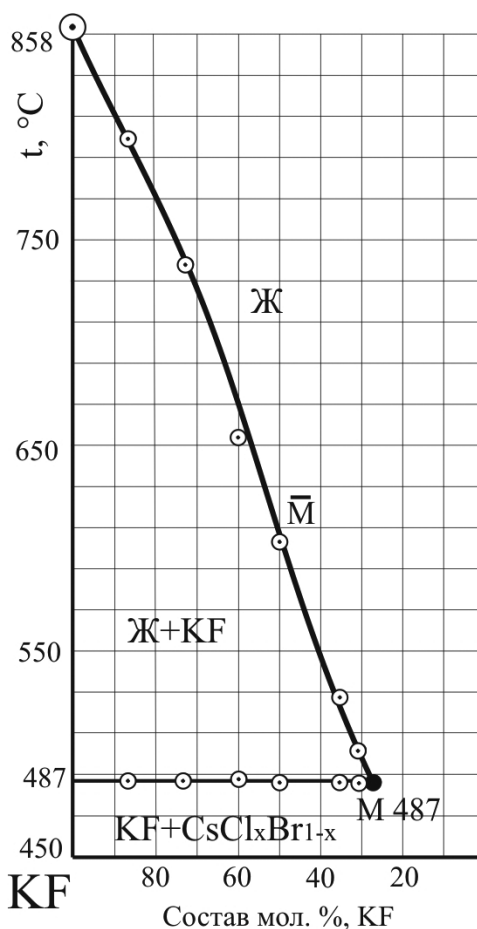


Рис. 6. $T-x$ диаграмма политермического разреза KF — \bar{M} → M стабильного треугольника KF — CsCl — CsBr

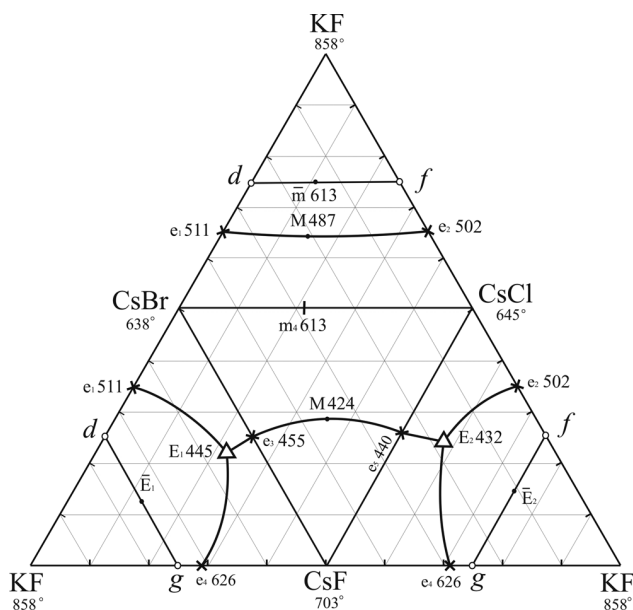


Рис. 7. Развертка граневых элементов тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr и расположение сечения dfg

— KF образует область ограниченных твердых растворов на основе фторида цезия с 15% фторида калия, то продуктом кристаллизации будет не чистый фторид цезия, а α -CsF. Вторичная кристаллизация соответствует $KF + \alpha$ -CsF. Отсутствие со-

вместной кристаллизации четырех фаз показывает, что в тетраэдре третичной кристаллизации отвечают фазы $KF + \alpha$ -CsF + $CsCl_xBr_{1-x}$. Фазовые реакции, протекающие в тетраэдре KF-CsF-CsCl-CsBr, отвечают моновариантной линии E_1 - E_2 : $Ж \rightleftharpoons KF + \alpha$ -CsF + $CsCl_xBr_{1-x}$.

Из диаграммы разреза O-A определено направление на проекцию минимума — точка \bar{M}^{\square} состава 50% KF + 25% CsF + 13,5% CsBr + 11,5% CsCl при температуре 423 °C. Из разреза g [CsF — 50%; KF — 50%] — S [KF — 50%; CsBr — 27%; CsCl — 23%] определено соотношение трех компонентов в точке минимума твердых растворов — KF, CsBr, CsCl (рис. 9). Дальнейшим исследованием разреза $KF \rightarrow \bar{M}^{\square} \rightarrow M^{\square}$, выходящего из вершины фторида калия и проходящего через точку, соответствующую проекции минимума на плоскость dfg , определен состав четверного минимума: 423 °C и 9% KF + 37,3% CsF + 29,1% CsBr + 24,6% CsCl. Кривая ДТА нагрева (охлаждения) состава минимума фиксирует один термоэффект (рис. 10).

В результате экспериментального исследования тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr определены характеристики четверного минимума: температура составляет 423 °C, состав — 9% KF + 37,3% CsF + 29,1% CsBr + 24,6% CsCl.

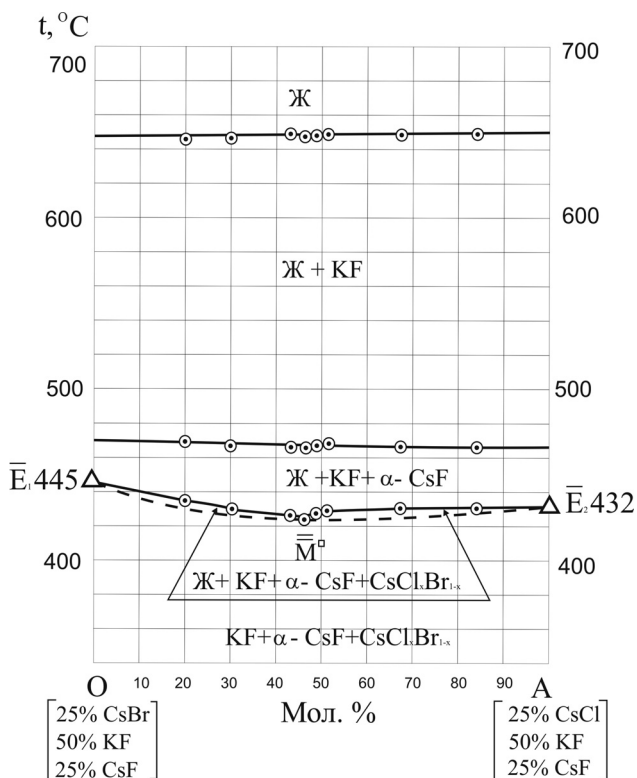


Рис. 8. T — x диаграмма политермического разреза O-A сечения dfg тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr

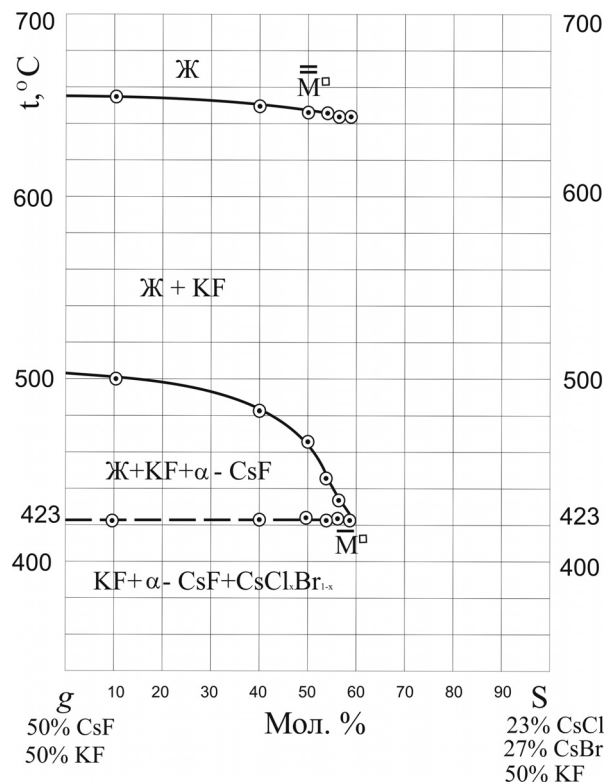


Рис. 9. T — x диаграмма политермического разреза g -S сечения dfg тетраэдра KF — CsF — CsCl — CsBr

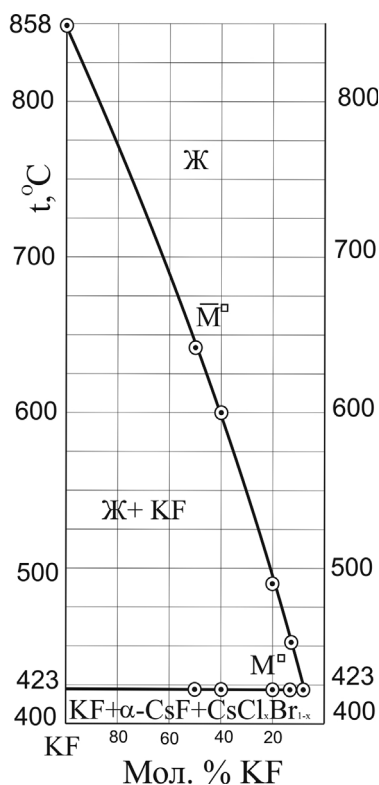


Рис. 10. $T-x$ диаграмма политермического разреза $KF \rightarrow \bar{M}^p \rightarrow M^p$ сечения dfg тетраэдра $KF - CsF - CsCl - CsBr$

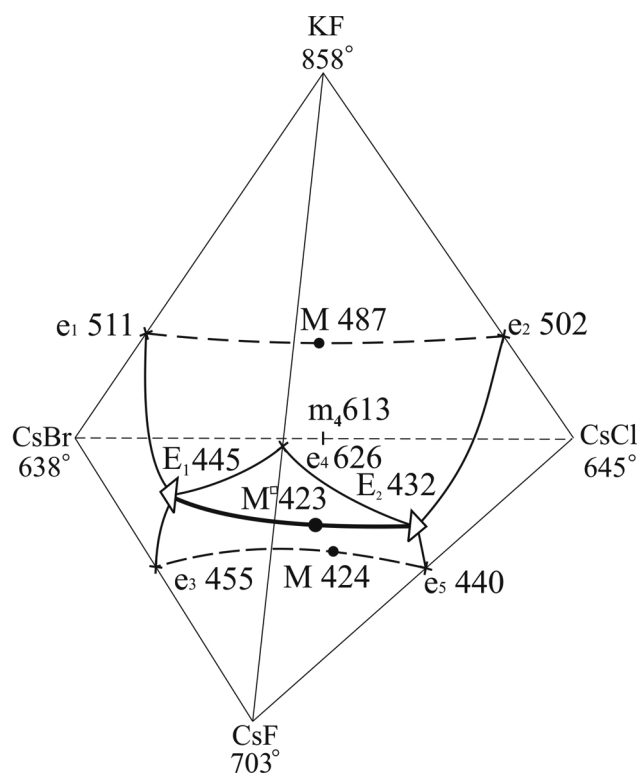


Рис. 11. Эскиз объемов кристаллизации тетраэдра $KF - CsF - CsCl - CsBr$

Тетраэдр $KF - CsF - CsCl - CsBr$ состоит из трех объемов кристаллизации: фторида калия, фторида цезия и непрерывных рядов твердых растворов на основе хлорида и бромида цезия. Эскиз объемов кристаллизации приведен на рис. 11.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методами РФА и ДТА экспериментально изучено взаимодействие и проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $K, Cs || F, Cl, Br$. В результате разбиения системы выявлено, что она состоит из двух симплексов $KF - CsBr - CsCl - CsF$, $KF - KCl - KBr - CsBr - CsCl$, связанных стабильным секущим треугольником $KF - CsCl - CsBr$. На основе анализа древа фаз системы и реакций, протекающих в тройных взаимных системах и четырехкомпонентной системе в целом, проведен прогноз кристаллизующихся фаз. При этом сделан вывод о том, что количество фаз будет меньше мерности симплекса на одну. Экспериментальное исследование методами РФА и ДТА подтвердили теоретический прогноз. В результате экспериментального исследования стабильного треугольника было установлено, что двойные твердые растворы на основе хлорида и бромида цезия

не распадаются, и на моновариантной кривой образуется минимум при $487^\circ C$ и $28\% KF + 41,8\% CsBr + 30,2\% CsCl$. Изученный стабильный треугольник $KF - CsCl - CsBr$ относится к тройным системам с отсутствием точек невариантных равновесий и наличием непрерывных рядов твердых растворов с минимумом. В результате экспериментального исследования тетраэдра $KF - CsF - CsCl - CsBr$ выявлены кристаллизующиеся фазы — KF , $\alpha-CsF$, $CsCl_xBr_{1-x}$.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
2. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. В. П. Глушко. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
3. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270с.
4. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. Изд-е 2-е, доп. и перераб. М.: МГУ, 1976. 232 с.
5. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. М., 1963. 502 с. Деп. ВИНТИ АН СССР, № 15616—63.

6. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом. М.: Metallurgia, 1977. 416 с.

7. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Васина Н. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 3. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgia, 1979. 204 с.

8. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 328 с.

9. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. 392 с.

10. *Бергман А. Г., Домбровская Н. С.* // ЖРФХО. Сер. Хим. 1929. Т. LXI. Вып. 8. С. 1451—1478.

11. *Курнаков Н. С.* Избранные труды: В 3 т. М.: АН СССР, 1960. Т. 1. 596 с. Т. 3. 567 с.

12. *Посыпайко В. И. и др.* // Журнал неорганической химии. 1973. Т. 17. Вып. 11. С. 3051—3056.

Чугунова Марина Владимировна — аспирант химико-технологического факультета кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: zave-marina@yandex.ru

Chugunova Marina V. — the post-graduate student, chair of the common and inorganic chemistry, Samara state technical university; tel.: (846) 2423692, e-mail: zave-marina@yandex.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Garkushin Ivan C. — grand PhD (chemistry sciences), professor, managing chair of the common and inorganic chemistry, Samara state technical university; tel.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru