

## АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ NaF — NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Г — Cl, Br, I)

© 2011 Е. О. Игнатъева, Е. М. Дворянова, И. К. Гаркушин

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

Поступила в редакцию 22.02.2011 г.

**Аннотация.** Проведено прогнозирование фазового комплекса системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> на основе анализа ликвидусов в ряду трехкомпонентных систем NaF — NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Г — Cl, Br, I). Предложена методика прогнозирования характеристик тройной эвтектики на основании изучения рядов однотипных двух- и трехкомпонентных систем, сравнительном анализе их характера ликвидуса, а также построении ряда зависимостей. Методом дифференциально-термического анализа исследована трехкомпонентная система NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, определены температура плавления, состав тройной эвтектической смеси, описаны фазовые равновесия.

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, *T-x*-диаграмма, эвтектика.

### ВВЕДЕНИЕ

Изучение многокомпонентных солевых систем позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов [1, 2]. Соли щелочных металлов, содержащие сложные ионы, являются малоизученными и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Изучение таких солевых систем является на сегодняшний день актуальным. Построение *T-x*-диаграмм оптимально выбранных разрезов позволяет выявлять составы, отвечающие точкам невариантных равновесий, с минимумом избыточной информации.

### АНАЛИЗ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проведен сравнительный анализ рядов однотипных двухкомпонентных (NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Г — Cl, Br, I)) и трехкомпонентных (NaF — NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Г — Cl, Br, I)) систем, образованных заменой галогенид-иона в последовательности, соответствующей увеличению порядкового номера галогена. В ряду двухкомпонентных систем наблюдается понижение температуры плавления галогенида от NaCl до NaI, что приводит к понижению температуры плавления двойной эвтектики:  $e_2$  572 °C >  $e_5$  556 °C >  $e_6$  536 °C (рис. 1) [3—5].

Трехкомпонентные системы были образованы добавлением NaF к описанным выше двухкомпонентным системам. Изменение характеристик двухкомпонентных эвтектик в ограняющих системах не меняет качественную картину поверхности ликвидуса систем ряда NaF — NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Г — Cl, Br, I), однако, влияет на расположение и температуры плавления трехкомпонентных эвтектических точек. При этом добавление третьего компонента NaF снижает температуру плавления тройной эвтектики на 40—46 °C.

Таким образом, на основании последовательной оценки типа *T-x*-диаграмм систем рассматриваемого ряда NaF — NaCl — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и NaF — NaI — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> сделан качественный прогноз характера ликвидуса неисследованной системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, в которой также предполагается образование тройной эвтектической точки (прогноз на рис. 1 нанесен пунктиром).

Помимо качественного прогноза характера ликвидуса в работе предлагается методика прогнозирования температуры плавления трехкомпонентных эвтектик, основанная на построении зависимости температуры плавления тройной эвтектики от ионного радиуса [6, 7] галогена (Cl, Br, I). Эффективность использования в качестве параметра — величины ионного радиуса показана в ранних работах [8]. Для двухкомпонентных систем

NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Г — Cl, Br, I) была построена зависимость «температура плавления эвтектики — ионный радиус галогена», которая представлена на рис. 2 и в табл. 1. Как видно из рис. 2, зависимость близка к прямолинейной (величина достоверности аппроксимации  $R^2=0,9953$ ). Вследствие этого было сделано предположение, что при переходе к трехкомпонентным системам характер зависимости сохранится. На основании этого построена прямолинейная зависимость «температура плавления трехкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена», представленная на рис. 3, табл.1. Данные по системе NaF — NaCl — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> взяты из [9], система NaF — NaI — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> изучена ранее авторами данной статьи. В результате интерполяции для трехкомпонентной системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> получено значение температуры плавления тройной эвтектики  $t_{пл}(E^*)=514$  °С.

Аналогично были построены зависимости «состав двухкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена» и «состав трехкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена», полученные уравнения приведены в табл. 1.

Подставляя значения ионного радиуса бромида в уравнения приведенные в таблице, получаем следующий состав трехкомпонентной эвтектики: 38% NaBr, 42% Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и соответственно 19% NaF.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью подтверждения результатов прогноза и нахождения характеристик точек невариантного равновесия экспериментально исследована трехкомпонентная система NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, треугольник составов которой представлен на рис. 4.

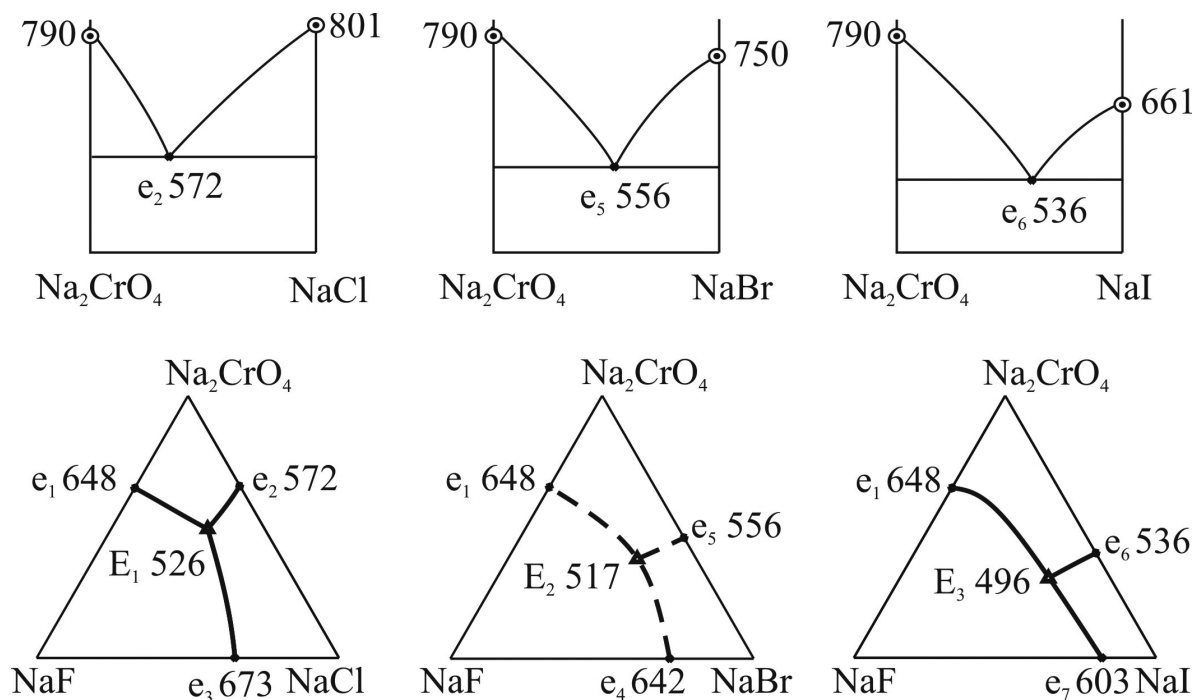


Рис. 1. Ряды систем: NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и NaF — NaГ — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> (Г — Cl, Br, I)

Таблица 1. Прогнозирование температуры плавления и состава трехкомпонентной эвтектики в системе NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, с использованием значений ионных радиусов

Вид зависимости	Двухкомпонентные системы	Трехкомпонентные системы
Температура плавления эвтектики — ионный радиус галогена	$t(e) = -91,473r(\Gamma) + 736,7$	$t(E) = -76,923 r(\Gamma) + 665,23$
Состав эвтектики — ионный радиус галогена	$X(e) = -0,6783 r(\Gamma) + 425,89$	$X(E) = 43,59 r(\Gamma) - 46,897$ (состав NaBr) $X(E) = -46,154 r(\Gamma) + 132,54$ (состав Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> )

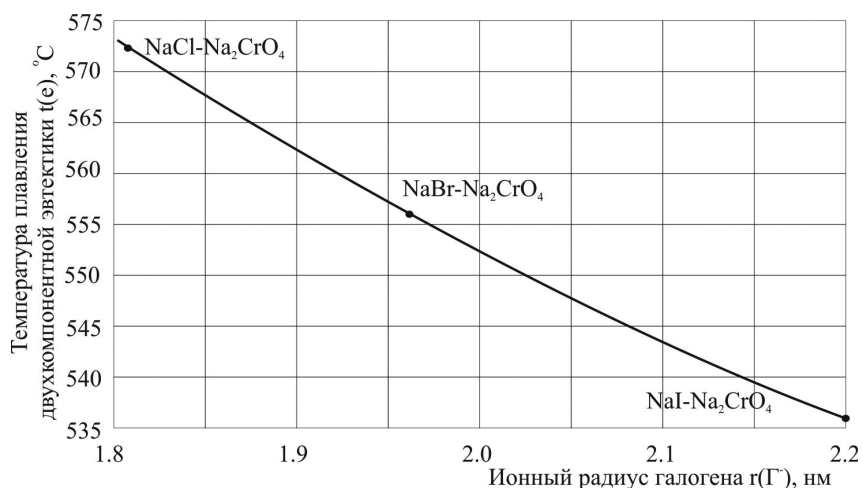


Рис. 2. Зависимость «температура плавления двухкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена»

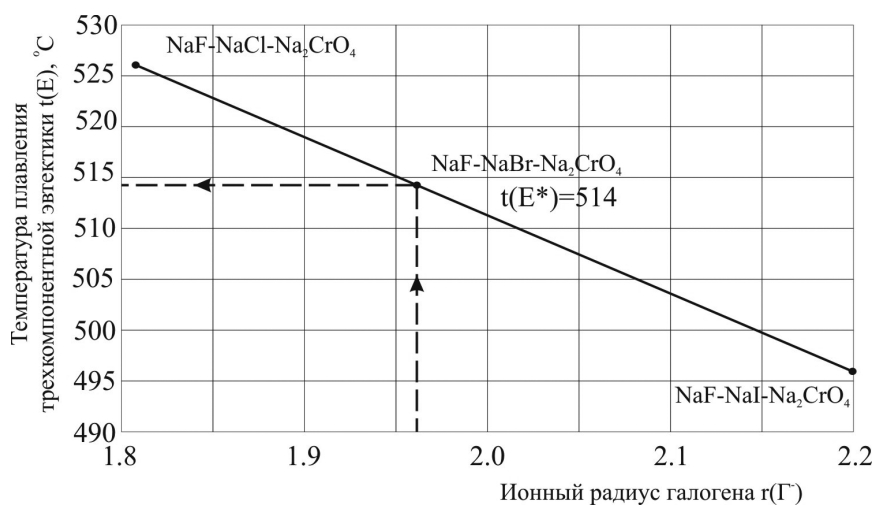


Рис. 3. Зависимость «температура плавления трехкомпонентной эвтектики — ионный радиус галогена»

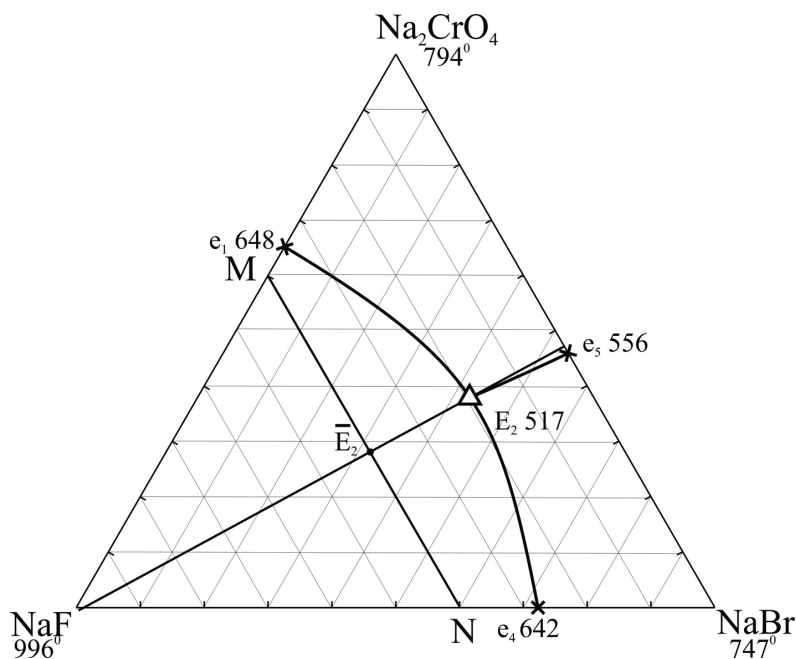


Рис. 4. Треугольник составов системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и расположение политермического разреза MN

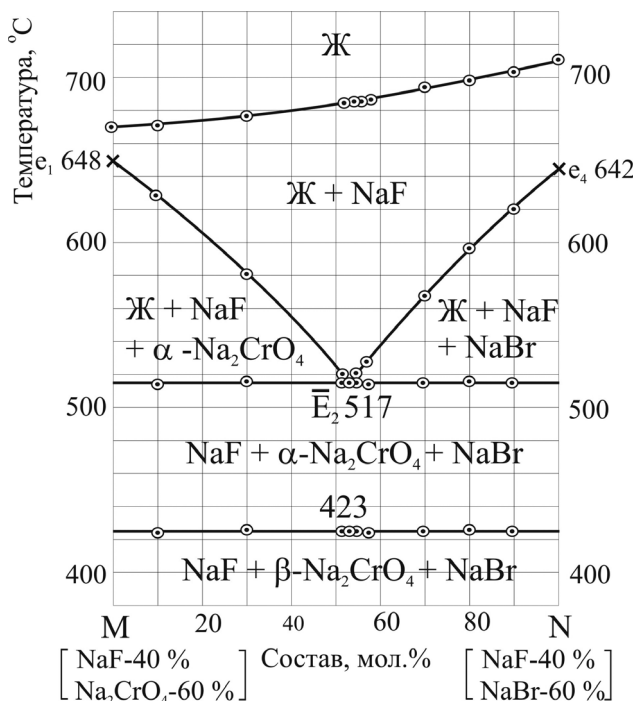


Рис. 5. T-x-диаграмма политермического разреза MN системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

Элементами ограничения тройной системы являются три двухкомпонентные системы (рис. 4). Проведенный обзор литературы показал, что двухкомпонентные системы NaF — NaBr, NaF — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> эвтектического типа [4, 5]. Следовательно, можно предположить по анализу ограничивающих двухкомпонентных систем и тройных систем NaF — NaCl — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и Na||F,I,CrO<sub>4</sub>, что в трехкомпонентной системе NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> образуется тройная эвтектика.

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [10]. Исходные реактивы квалификации «чда» (NaF, Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), «хч» (NaBr) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ и полиморфных превращений соответствовали справочным данным [11]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Составы выражены в мол. %.

Для нахождения точки невариантного равновесия в трехкомпонентной системе NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [12] выбран политермический разрез М [NaF — 40%; Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> — 60%] — N [NaF — 40%; NaBr — 60%]. Экспериментальное исследование разреза MN (рис. 5) позволило определить направление на трехкомпо-

нентную эвтектическую точку  $\bar{E}_2$  и ее температуру плавления 517 °С (рис. 6).

Изучением разреза, выходящего из вершины NaF и проходящих через точку  $\bar{E}_2$  пересечения ветвей вторичной кристаллизации NaF + α-Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и NaF + NaBr на разрезе MN, определены характеристики трехкомпонентной эвтектики (рис. 4): E<sub>2</sub> 517 °С при содержании компонентов: 43 % NaBr, 38 % Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 19 % NaF. Для каждого элемента ликвидуса системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> выявлены фазовые реакции (табл. 2).

Максимальное поле кристаллизации принадлежит наиболее тугоплавкому компоненту — фториду натрия.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе проведено прогнозирование характера ликвидуса ранее неизученной трехкомпонентной системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. На первом

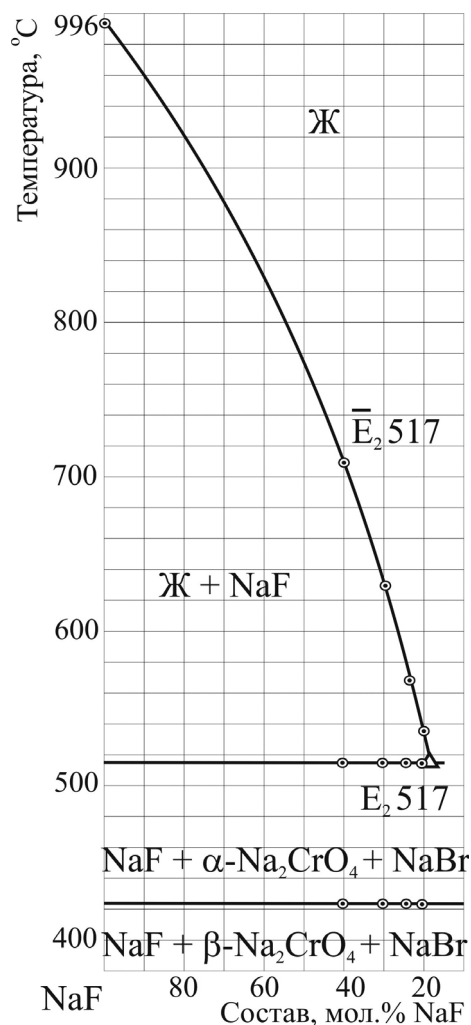


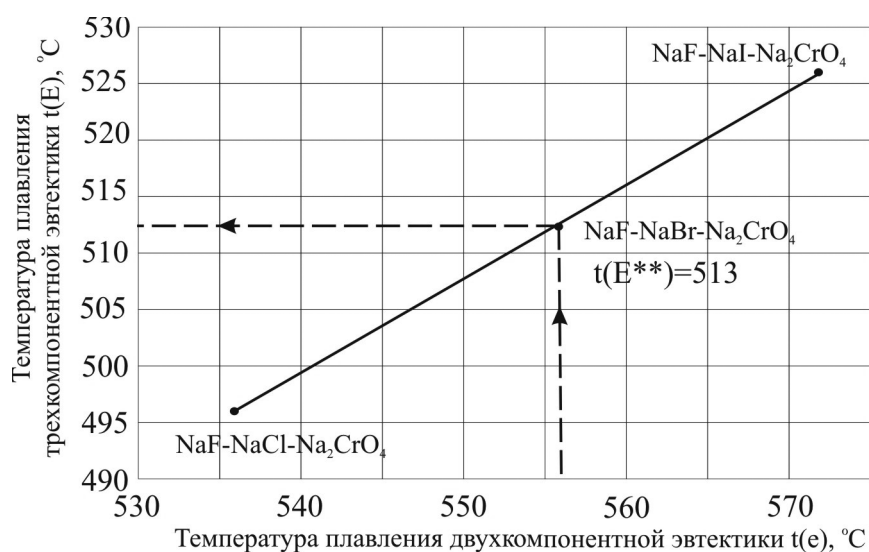
Рис. 6. T-x-диаграмма политермического разреза NaF —  $\bar{E}_2$  — E<sub>2</sub> системы NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

**Таблица 2.** Фазовые равновесия в системе NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Характер равновесного состояния
Эвтектика E <sub>2</sub>	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4 + \text{NaBr}$	инвариантное
Кривая e <sub>1</sub> E <sub>2</sub>	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4$	моновариантное
Кривая e <sub>4</sub> E <sub>2</sub>	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{NaBr}$	моновариантное
Кривая e <sub>3</sub> E <sub>2</sub>	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4$	моновариантное
Поле e <sub>1</sub> E <sub>2</sub> e <sub>4</sub> NaFe <sub>1</sub>	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF}$	дивариантное
Поле e <sub>1</sub> E <sub>2</sub> e <sub>3</sub> Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> e <sub>1</sub>	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-Na}_2\text{CrO}_4$	дивариантное
Поле e <sub>4</sub> E <sub>2</sub> e <sub>3</sub> NaBre <sub>4</sub>	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaBr}$	дивариантное

этапе, был проведен анализ ряда однотипных систем Na|F,Г,CrO<sub>4</sub>, (Г — Cl, Br, I) и на его основании сделано предположение об образовании в системе NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> тройной эвтектики, что в дальнейшем было подтверждено экспериментальными исследованиями. Рассматривая системы NaF — NaCl — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, NaF — NaI — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, отмечено, что замена одного галогенид-иона не меняет качественной картины ликвидуса в системах, и во всех системах образуется тройная эвтектическая точка. При этом температура плавления эвтектик понижается от 526 °С до 496 °С. Прогнозирование температуры плавления эвтектики в системе NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> проведено с использованием величин ионных радиусов. В результате получена величина

$t_{\text{пл}}(E^*)=514$  °С. Помимо ионных радиусов температура плавления тройной эвтектики зависит от температуры плавления двойной эвтектики в элементах ограничения, что показано на рис. 7 и в табл. 3. На основании данной взаимосвязи получена вторая прогнозная величина температуры тройной эвтектики, которая составила  $t_{\text{пл}}(E^{**})=513$  °С. Также была построена зависимость «состав трехкомпонентной эвтектики — температура плавления трехкомпонентной эвтектики» (рис. 8) и составлено уравнение данной зависимости (табл. 3). При расчете состава трехкомпонентной эвтектики по уравнениям (табл. 3) с использованием расчетной величины температуры ( $t_{\text{пл}}(E^{**})=513$  °С) состав эвтектики следующий: 39 % NaBr, 41 % Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и соответственно 20 % NaF.



**Рис. 7.** Зависимость «температура плавления трехкомпонентной эвтектики — температура плавления двухкомпонентной эвтектики»

Расхождения данных проведенных прогнозов и экспериментально полученных данных составили всего 3—4 °С и 1—5 % по каждому из трех компонентов, т. е. в пределах погрешности определения температур методами ДТА[10]. Таким образом, при прогнозировании характеристик эвтектик использование зависимостей от ионного радиуса и от температуры плавления эвтектик эле-

ментов ограничения в равной степени показывают высокую сходимость с результатами эксперимента (табл. 4).

Данный подход к анализу объекта исследования, заключающийся в последовательном сравнении характера ликвидуса в рядах однотипных систем и построении зависимостей характеристик эвтектик от различных параметров, является ра-

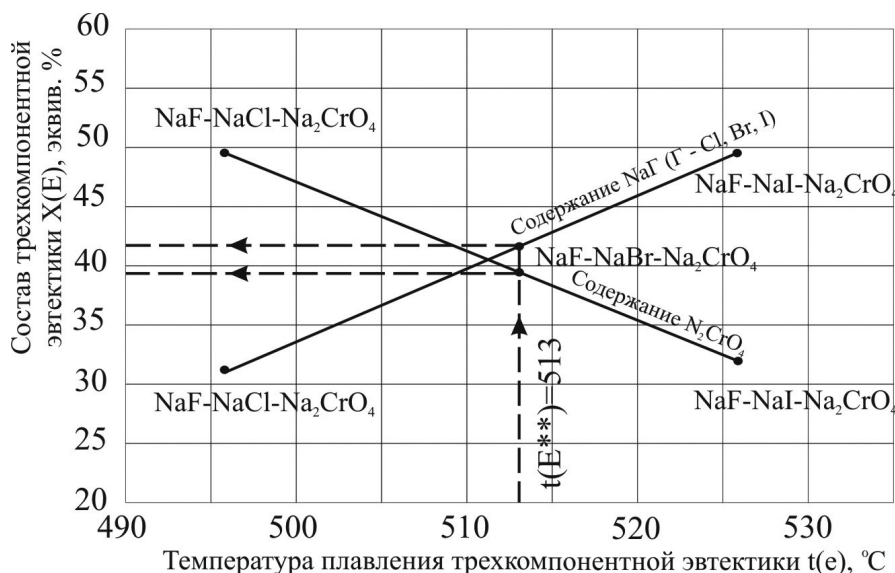


Рис. 8. Зависимость «состав трехкомпонентной эвтектики — температура плавления трехкомпонентной эвтектики»

Таблица 3. Прогнозирование температуры плавления и состава трехкомпонентной эвтектики в системе NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, с использованием значений температуры плавления двойных эвтектик

Вид зависимости	Вид уравнения
Температура плавления трехкомпонентной эвтектики — температура плавления двухкомпонентной эвтектики	$t(E) = 0,8333 t(e) + 49,333$
Состав трехкомпонентной эвтектики — температура плавления трехкомпонентной эвтектики	$X(\text{NaBr}) = -0,5667 t(E) + 330,07$ $X(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 0,6 t(E) - 266,6$

Таблица 4. Характеристики эвтектики, полученные в результате прогноза и экспериментального исследования NaF — NaBr — Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>

		Зависимость от ионного радиуса	Зависимость от температуры плавления двойной эвтектики	Экспериментальные данные
Температура плавления эвтектики, °С		514	513	517
Состав эвтектики, %	NaBr	38	39	43
	Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	42	41	38
	NaF	19	20	19

циональным при выборе систем, перспективных для получения ценных в прикладном значении составов, из большого массива систем.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Коровин Н. В.* Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
2. *Варыпаев Н. Н.* Химические источники тока: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1990. 240 с.
3. *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.
4. *Посыпайко В. И., Алексеева Е. А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: «Металлургия», 1979. 204 с.
5. *Игнатьева Е. О., Дворянова Е. М., Гаркушин И. К.* // Неорганические соединения и функциональные материалы : сб. материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи; Федер.

агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. — Казань: КГТУ, 2010. С. 15.

6. *Карпетьянц М. Х., Дракин С. И.* Строение вещества. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1978. 84 с.

7. *Гаркушин И. К., Замалдинова Г. И., Мифтахов Р. Т.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 9. С. 28—31.

8. *Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М. и др.* // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.

9. *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. 2. 585 с.

10. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара: ПО «СамВен», 1996. 270 с.

11. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В. П. М.: ВИНТИ, Вып. X. Ч 2. 1981. 300 с.

12. *Трунин А. С., Космынин А. С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах // Куйбышев, 1977. 68с. — Деп. в ВИНИТ. 12.04.77. № 1372—77.

*Игнатьева Елена Олеговна* — аспирант кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (927) 608-8452, e-mail: windy22@mail.ru

*Дворянова Екатерина Михайловна* — к.х.н., старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 242-3692, e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

*Гаркушин Иван Кириллович* — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 278-4477, e-mail: baschem@samgtu.ru

*Ignatieva Elena O.* — the post-graduate student, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (927) 608-8452, e-mail: windy22@mail.ru

*Dvoryanova Ekaterina M.* — PhD (chemistry sciences), senior teacher, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 242-3692, e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

*Garkusnin Ivan K.* — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 278-4477, e-mail: baschem@samgtu.ru