

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $2\text{InCl}_3 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 2\text{In}$

© 2012 Ю. П. Афиногенов

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию: 10.03.2011 г.

**Аннотация.** Методом дифференциально-термического анализа изучено взаимодействие в тройной взаимной системе вытеснения  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Mn}/\text{Cl}$ . Определены стабильные адиагональные сечения, триангулирующие фазовую диаграмму взаимной системы на более простые составляющие.

**Ключевые слова:** дифференциально-термический анализ, эвтектика, фазовые равновесия.

### ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования взаимных систем вытеснения типа соль — металл в расплавленном состоянии и построение их диаграмм плавкости вызвана практическим использованием реакций металлотермического восстановления для получения чистых металлов и сплавов, создания защитных пленок и декоративных покрытий на поверхности различных металлов. С исследованием этих систем связано и изучение явления растворимости металлов в расплавленных солях, находящих широкое применение в качестве флюсов, теплоносителей, сред для термообработки металлов и плавки специальных сталей.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

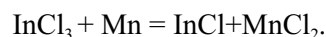
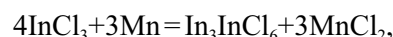
Взаимная система вытеснения, квадрат состава которой представлен на рис. 1, изучалась методом дифференциально-термического анализа. Исходные составы загружались в кварцевые сосуды Степанова, которые затем вакуумировались. Расплавы нагревались до  $660\text{ }^\circ\text{C}$ , перемешивались в течение 1 часа. Записывались кривые охлаждения.

Бинарные системы  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InCl}_3$  —  $\text{In}$ ,  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{Mn}$  и  $\text{Mn}$  —  $\text{In}$  изучены в [1—4]. В системе  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{InCl}_3$  образуются ограниченные твердые растворы. Эвтектика отвечает 35 мол. %  $\text{MnCl}_2$  и  $495\text{ }^\circ\text{C}$ . Характерной особенностью системы  $\text{InCl}_3$  —  $\text{In}$  является растворение индия в соли с образованием целого ряда химических соединений, наиболее интересными из которых являются  $\text{In}_3\text{InCl}_6$  (т. пл.  $320\text{ }^\circ\text{C}$ ) и  $\text{InCl}$  (т.пл.  $216\text{ }^\circ\text{C}$ ). Отслаивание  $\text{In}$  происходит при содержании в системе менее 33,33 мол. %  $\text{InCl}_3$ .

Система  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{Mn}$  характеризуется практически полным расслоением. В металлической системе  $\text{Mn}$  —  $\text{In}$  образуется инконгруэнтно плавящееся соединение  $\text{Mn}_3\text{In}$ . Состав эвтектики практически совпадает с ординатой индия ( $156\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

**Диагональный разрез  $\text{InCl}_3$ - $\text{Mn}$ .** Полученные данные позволяют считать данный разрез нестабильным. При содержании в исходных составах до 50 мол. %  $\text{InCl}_3$  из расплавов после установления равновесия кристаллизуются только лишь солевые сплавы. Металлическая фаза отсутствует. Это объясняется восстановлением треххлористого индия марганцем до низших хлоридов индия по реакциям:



Увеличение концентрации марганца до 60 ат. % и более приводит к отслаиванию солевых сплавов, содержащих монохлорид индия (малые количества) и хлорид марганца, и металлических сплавов, плавящихся в соответствии с диаграммой плавкости системы  $\text{Mn}$  —  $\text{In}$ .

**Диагональный разрез  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{In}$ .** Диаграмма разреза представлена тремя линиями: первая — отвечает температуре начала кристаллизации хлорида марганца, вторая — температуре перитектического процесса  $\text{ж} + \text{MnCl}_2 = 4\text{MnCl}_2 \cdot \text{InCl}$ , третья — температуре кристаллизации вырожденной эвтектики  $\text{Mn}_3\text{In} + \text{In}$  ( $156\text{ }^\circ\text{C}$ ). Наличие лишь одной ветви кристаллизации хлористого марганца, понижающейся с  $649$  до  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , свидетельствует о

том, что данный разрез является значительно более стабильным, чем разрез  $\text{InCl}_3$  —  $\text{Mn}$ . Равновесие во взаимной системе значительно сдвинуто в сторону вытеснения индия.

**Адигональный разрез  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{InCl}$ .** Данный разрез представляет собой обычную бинарную солевую систему. В ней обнаружены два инконгруэнтно плавящихся соединения  $\text{InCl} \cdot 4\text{MnCl}_2$  и  $\text{InCl} \cdot \text{MnCl}_2$ . Перитектические точки отвечают соответственно 60 и 81 мол. % монохлорида индия. Перитектические реакции образования соединений протекают при 375 и 316 °С. Эвтектика содержит 95 мол. % монохлорида индия и плавится при 204 °С.

**Адигональный разрез  $\text{InCl}$  —  $\text{Mn}$ .** Полученные данные указывают на нестабильность разреза. Равновесие реакции  $2\text{InCl} + \text{Mn} = \text{MnCl}_2 + 2\text{In}$  в значительной степени смещено вправо, что подтверждается отслаиванием металлического индия при 156 °С для составов, содержащих 66,67 мол. %  $\text{InCl}$  и более.

#### ВЫВОДЫ

Тройная взаимная система вытеснения  $2\text{InCl}_3 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 2\text{In}$  представляет собой сложный комплекс бинарных, тройных и квазивзаимных систем вытеснения. Триангуляция квадрата состава (рис. 1) с помощью стабильных адигональных сечений  $\text{In}_3\text{InCl}_6$  —  $\text{MnCl}_2$  и  $\text{InCl}$  —  $\text{MnCl}_2$  позволила выявить две простые тройные солевые системы  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{InCl}_3$  —  $\text{In}_3\text{InCl}_6$  и  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{In}_3\text{InCl}_6$  —  $\text{InCl}$  и две квазивзаимные системы  $2\text{InCl} + \text{Mn} = \text{MnCl}_2 + 2\text{In}$ ,  $\text{In}_3\text{InCl}_6 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 4\text{In}$ .

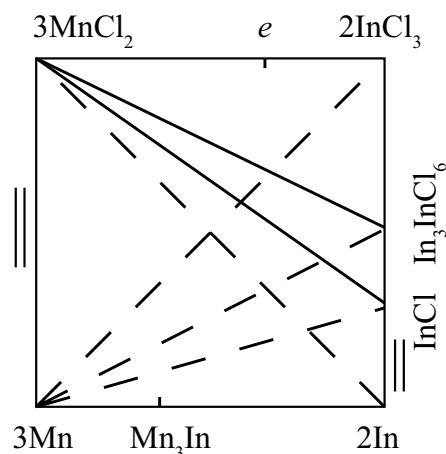


Рис. 1. Тройная взаимная система вытеснения  $2\text{InCl}_3 + 3\text{Mn} = 3\text{MnCl}_2 + 2\text{In}$

Если исходные составы ( $\text{InCl}_3 + \text{Mn}$ ) лежат в границах простых тройных солевых систем, то после установления равновесия из расплава кристаллизуются только лишь солевые сплавы. Металлические сплавы отслаиваются лишь в области составов, взятых в пределах тетрагона  $\text{MnCl}_2$  —  $\text{InCl}$  —  $\text{In}$  —  $\text{Mn}$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федоров П. И., Ильина Н. И. // Журн. неорганической химии. 1969. Т. 14. № 5. С. 1432.
2. Федоров П. И., Малова Н. С. // Журн. неорганической химии. 1968. Т. 13. С. 2534.
3. Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия, 1972. 257 с.
4. Вол А. Е., Каган И. К. Структура и свойства двойных металлических систем. М.: Наука, 1976. Т. 3. 387 с.

Афиногенов Юрий Петрович — к.х.н., профессор кафедры общей и неорганической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208973, e-mail: office@chem.vsu.ru

Afinogenov Yuri P. — PhD (chemistry science), professor of general and inorganic chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208973, e-mail: office@chem.vsu.ru