

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ТРЕУГОЛЬНИКЕ $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{RbI}$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$

© 2025 г. К. Д. Плешаков^{а, *}, Е. М. Дворянова^а, И. К. Гаркушин^а

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

*e-mail: pleshakovkd2001@mail.ru

Поступила в редакцию 16.10.2024 г.

После доработки 02.12.2024 г.

Принята к публикации 03.12.2024 г.

Исследована четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, низкоплавкие составы на основе которой перспективны для разработки электролитов для химических источников тока и тепло-аккумулирующих материалов. Проведено разбиение системы на стабильные симплексы с помощью теории графов и построено древо фаз системы, в состав которого входят три стабильных тетраэдра, связанных между собой двумя стабильными треугольниками. С помощью дифференциального термического и термогравиметрического анализов изучены фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{RbI}$ и определена температура плавления и содержание компонентов в трехкомпонентной эвтектике: 430°C, $\text{NaCl}-20\%$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4-48\%$, $\text{RbI}-32\%$ (экв.). Состав кристаллизующихся в эвтектике фаз подтвержден методом рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: физико-химический анализ, электролит, дифференциальный термический анализ, эвтектика, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044457X25020124, **EDN:** ICDZJO

ВВЕДЕНИЕ

Обзор литературных источников показал, что расплавы из хроматов и галогенидов щелочных металлов имеют широкое практическое применение. Данные солевые смеси применяются при разработке систем хранения тепла [1–5], для получения флюсов, используемых при пайке [6, 7], в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока [8–12]. Расплавы и растворы различных солей щелочноземельных металлов отвечают требованиям, которым должны соответствовать электролиты для химических источников тока [13, 14]. Галогениды щелочных металлов активно применяются в приборах, применяемых в системе сигнализаций, а именно в газоразрядных лампах, имеющих высокое давление [15]. Хроматы щелочных металлов используются в роли сильных окислителей и красок из-за наличия ярких и насыщенных цветов [16]. В настоящее время многокомпонентные системы с участием галогенидов и хроматов щелочных металлов полностью не изучены. В связи с этим целью настоящей работы является исследование четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема развертки и треугольная призма четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ представлены на рис. 1. Система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ состоит из двух трехкомпонентных систем и трех трехкомпонентных взаимных систем.

Согласно [17, 18], в системах $\text{NaCl}-\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$ и $\text{RbCl}-\text{RbI}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ кристаллизуются трехкомпонентные эвтектики. Трехкомпонентные огранивающие взаимные системы изучены ранее. В системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-$ установлено образование двух эвтектик [19], в системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ также присутствуют две эвтектики [20]. Только трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ пока не исследована. Данные по двухкомпонентным системам $\text{NaCl}-\text{NaI}$, $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaCl}-\text{RbCl}$, $\text{RbCl}-\text{RbI}$, $\text{RbI}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaI}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaI}-\text{RbI}$ взяты из работ [21–28].

Для реакций ионного обмена, протекающих в точках конверсии трехкомпонентных взаимных систем, выполнен расчет изменения энтальпии и энергии Гиббса для стандартных условий.

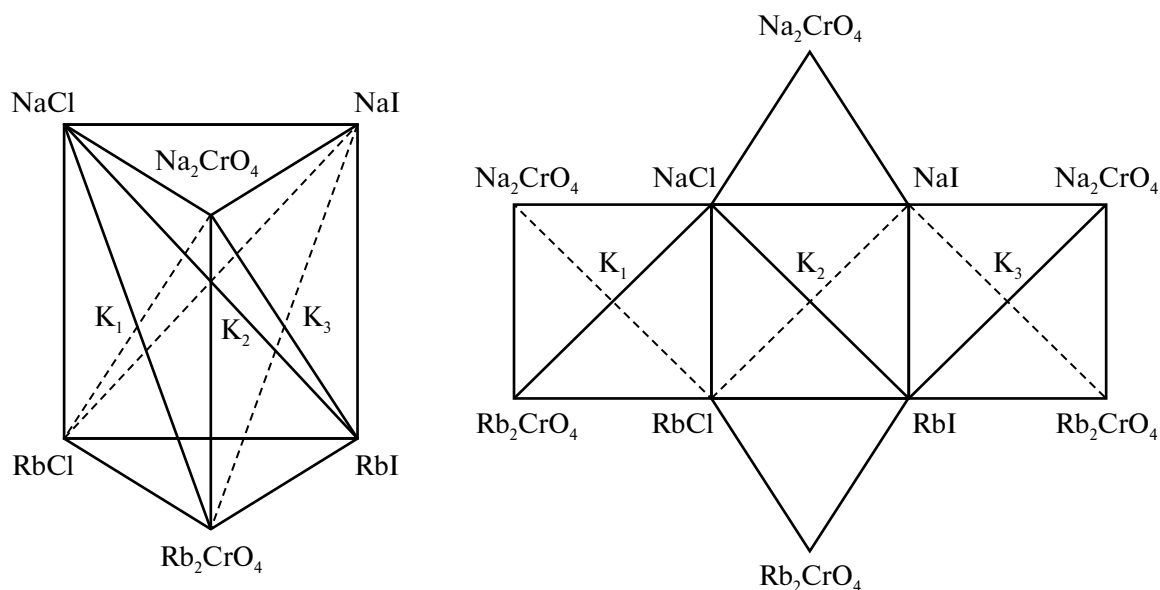


Рис. 1. Схема развертки и призма составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

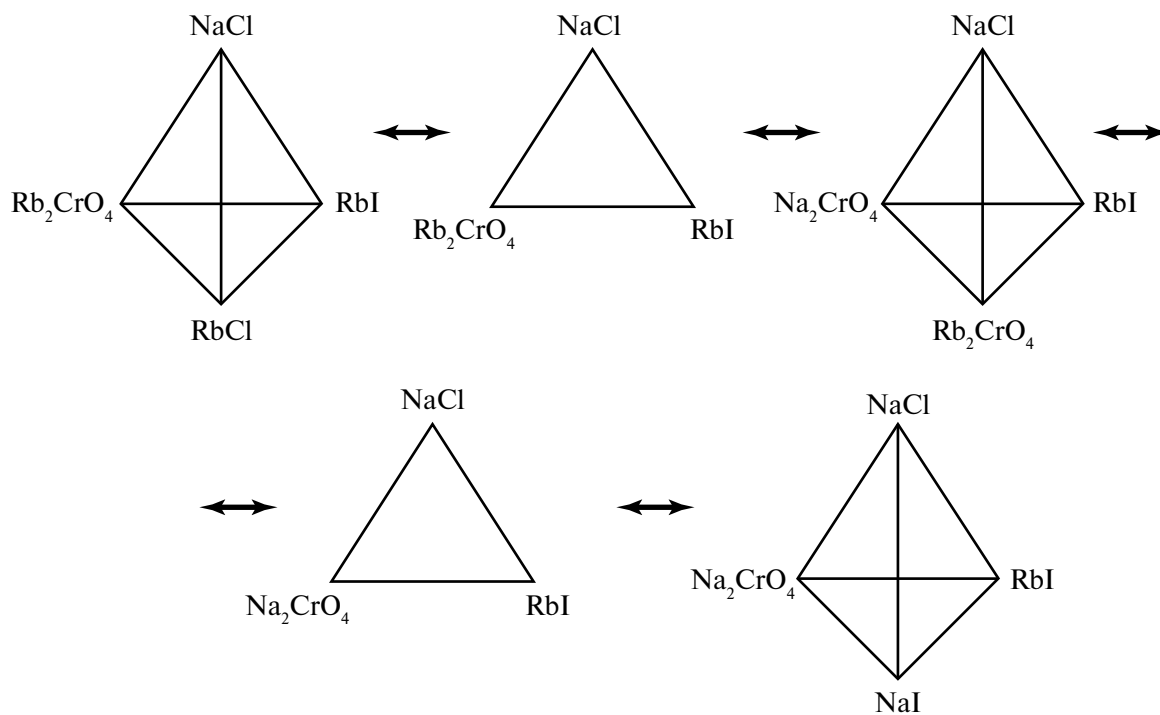
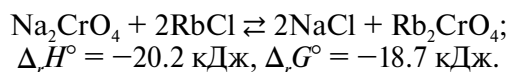
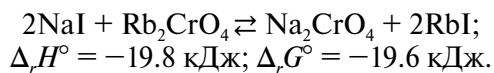


Рис. 2. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}, \text{Rb} || \text{Cl}, \text{I}, \text{CrO}_4$.

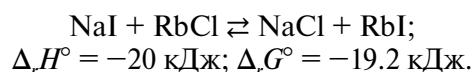
В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{Cl}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ в точке конверсии K_1 происходит реакция ионного обмена:



В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{I}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ в точке конверсии K_2 происходит реакция ионного обмена:



В трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ || \text{Cl}^-, \text{I}^-$ в точке конверсии K_3 происходит реакция ионного обмена:



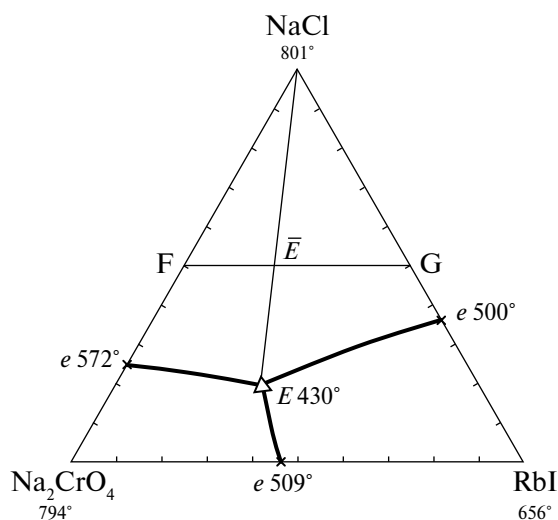


Рис. 3. Проекция ликвидуса на треугольник составов NaCl–Na₂CrO₄–RbI.

Таблица 1. Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Rb⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻

Соединение	Индекс	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆
NaCl	X ₁	1	1	1	1	1	1
NaI	X ₂		1	1	0	1	0
Na ₂ CrO ₄	X ₃			1	0	1	1
RbCl	X ₄				1	1	1
RbI	X ₅					1	1
Rb ₂ CrO ₄	X ₆						1

С помощью метода теории графов [18] проведено разбиение системы Na⁺, Rb⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻ на симплексы. Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Rb⁺||Cl⁻, I⁻, CrO₄²⁻ приведена в табл. 1.

По данным, представленным в таблице, составлено логическое выражение, являющееся произведением сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_4)(X_2 + X_6)(X_3 + X_4).$$

Методом выписывания недостающих вершин для не имеющих связи графов получены следующие симплексы:

- 1) X₁X₄X₅X₆, NaCl–RbCl–RbI–Rb₂CrO₄;
- 2) X₁X₃X₅X₆, NaCl–Na₂CrO₄–RbI–Rb₂CrO₄;
- 3) X₁X₂X₃X₅, NaCl–NaI–Na₂CrO₄–RbI.

Треугольники Rb₂CrO₄–NaCl–RbI и Na₂CrO₄–NaCl–RbI являются общими для тетраэдров NaCl–RbCl–RbI–Rb₂CrO₄,

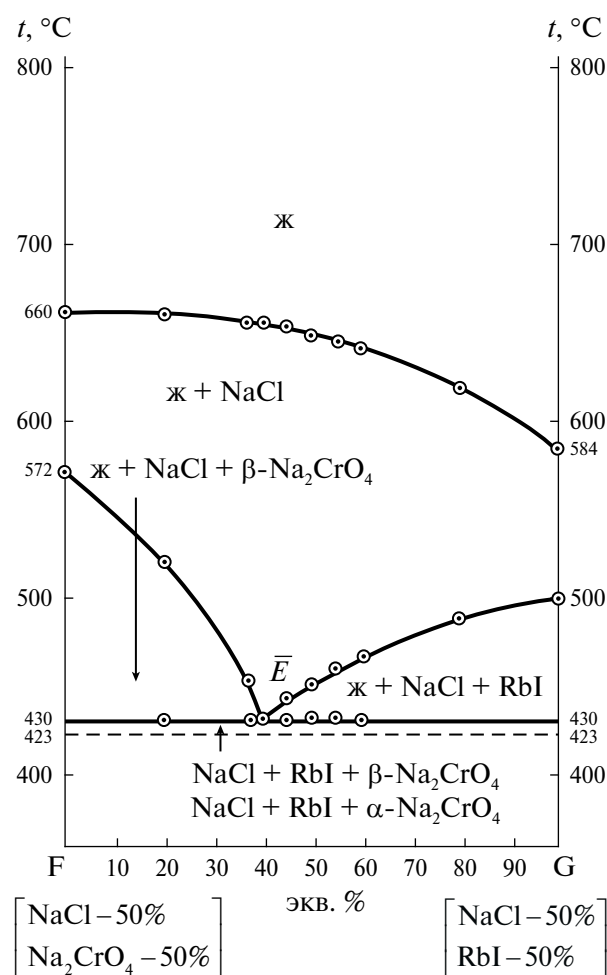


Рис. 4. T–x-диаграмма политермического разреза FG.

NaCl–Na₂CrO₄–RbI–Rb₂CrO₄ и NaCl–Na₂CrO₄–RbI–Rb₂CrO₄, NaCl–NaI–Na₂CrO₄–RbI соответственно. Древо фаз системы изображено на рис. 2.

Экспериментальное исследование стабильного треугольника NaCl–Na₂CrO₄–RbI, изображенного на рис. 3, проведено методом дифференциального термического анализа (ДТА). Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на дериватографе Q-1500D в режиме контролируемой скорости нагревания 20 град/мин до 800°C. Исходные реактивы NaCl (ч. д. а.), RbI (ч.) и Na₂CrO₄ (ч.) предварительно были обезвожены. Температуры плавления, полиморфного превращения ($t_{\alpha\rightarrow\beta}(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 730^\circ\text{C}$) индивидуальных солей соответствовали справочным данным [22, 23]. Все составы выражены в экв. %. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемку дифрактограмм осуществляли в CuK_α-излучении с никелевым β-фильтром.

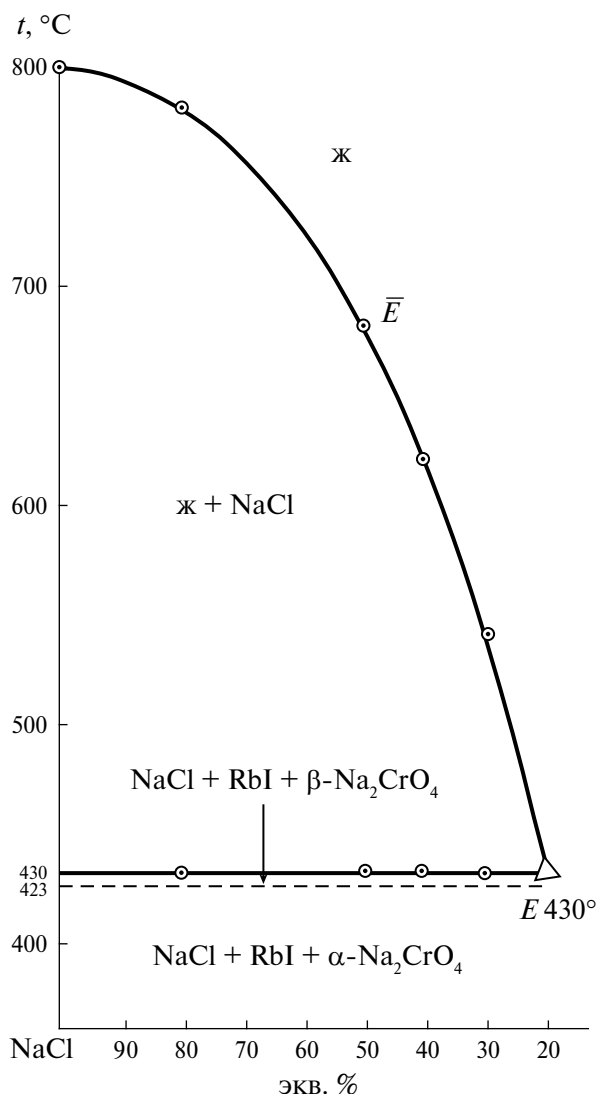


Рис. 5. T - x -диаграмма политермического разреза $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$.

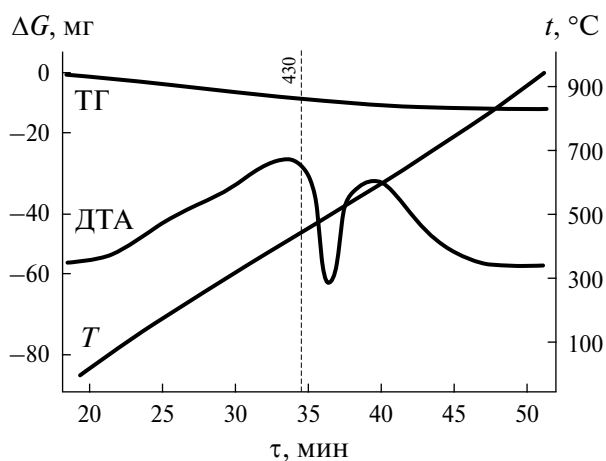


Рис. 6. Термогравиметрические кривые нагревания трехкомпонентной эвтектики $\text{NaCl} - 20\% + \text{Na}_2\text{CrO}_4 - 48\% + \text{RbI} - 32\%$.

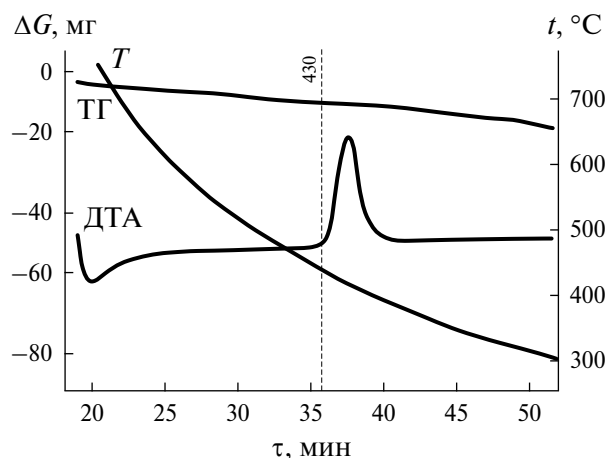


Рис. 7. Термогравиметрические кривые охлаждения трехкомпонентной эвтектики $\text{NaCl} - 20\% + \text{Na}_2\text{CrO}_4 - 48\% + \text{RbI} - 32\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения трехкомпонентной эвтектики в стабильном треугольнике $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CrO}_4-\text{RbI}$ четырехкомпонентной взаимной системы был экспериментально исследован политермический разрез FG (F [$\text{NaCl} - 50\%$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - 50\%$]; G [$\text{NaCl} - 50\%$, $\text{RbI} - 50\%$]) в поле кристаллизации хлорида натрия (рис. 4). Полученная T - x -диаграмма разреза FG позволила определить температуру плавления эвтектической смеси и направление на эвтектику, т.е. соотношение компонентов хромата натрия и иодида рубидия в эвтектике. Далее изучен политермический разрез $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$, выходящий из вершины хлорида натрия и проходящий через направление на эвтектику \bar{E} , на основании которого установлено процентное содержание всех трех компонентов в эвтектике. T - x -диаграмма политермического разреза $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$ представлена на рис. 5. Таким образом, координаты трехкомпонентной эвтектики E : 430°C , $\text{NaCl} - 20\%$, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 - 48\%$, $\text{RbI} - 32\%$.

На дериватограммах нагревания и охлаждения образца состава $\text{NaCl} - 20\% + \text{Na}_2\text{CrO}_4 - 48\% + \text{RbI} - 32\%$ (масса навески 1 г) (рис. 6 и 7) зафиксированы эндо- и экзоэффекты, соответствующие плавлению и кристаллизации трехкомпонентной эвтектики соответственно.

Для эвтектического сплава экспериментально измерена удельная энтальпия плавления. Для измерения использовали установку ДТА с нижним подводом термопар. Кривые охлаждения и нагревания исследуемого образца эвтектического состава и эталонного вещества (PbCl_2) снимали по семь раз. Площади пиков

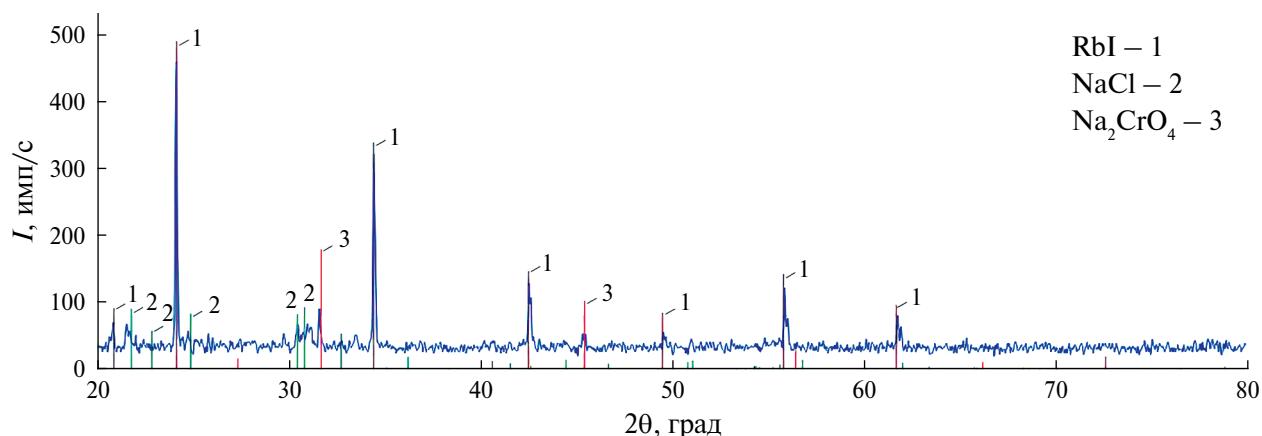


Рис. 8. Рентгенограмма смеси 20% NaCl + 48% Na₂CrO₄ + 32% RbI: 1 – RbI (PDF 01-071-4676), 2 – NaCl (PDF 01-077-2064), 3 – α-Na₂CrO₄ (PDF 00-022-1365).

Таблица 2. Характеристики квазитройной эвтектической смеси

Система	Состав, экв. %			$t_{пл}, ^\circ\text{C}$	Энтальпия плавления (экспериментальная)	
	1	2	3		удельная, кДж/кг	молярная, кДж/моль
NaCl–Na ₂ CrO ₄ –RbI	20	48	32	430	127	35.3

дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [29]. Расчет удельной энтальпии плавления состава проводили по формуле, приведенной в [30]. Точность определения удельных энтальпий плавления составляла $\pm 5\%$.

Кристаллизующиеся фазы в стабильном элементе дерева фаз – треугольнике NaCl–Na₂CrO₄–RbI – подтверждены методом РФА (рис. 8). На рентгенограмме зафиксированы рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам хлорида натрия, иодида рубидия и хромата натрия (низкотемпературная α-модификация). Характеристики эвтектического состава представлены в табл. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты ДТА и РФА позволяют утверждать, что треугольник NaCl–Na₂CrO₄–RbI, принадлежащий дереву фаз четырехкомпонентной взаимной системы Na⁺, Rb⁺||Cl[–], I[–], CrO₄^{2–}, является стабильным, т.е. при кристаллизации солевых смесей из расплава отсутствует химическое взаимодействие между компонентами. Поверхность ликвидуса представлена тремя полями кристаллизации: хлорида натрия, иодида рубидия и хромата натрия. Низкая величина (<200 кДж/кг) энтальпии плавления позволяет рекомендовать эвтектическую солевую смесь к

использованию в качестве среднетемпературных (400–600 $^{\circ}\text{C}$) расплавляемых электролитов для химических источников тока.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu M., Saman W., Bruno F. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2012. V. 16. № 4. P. 2118. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.020>
2. Kenisarin M.M. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010. V. 14. № 3. P. 955. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.011>
3. Бабаев Б.Д. // *Теплофизика высоких температур.* 2014. Т. 52. № 5. С. 760. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14050010>
4. Гаркушин И.К., Матвеев А.А., Сухаренко М.А. // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 12. С. 1792. <https://doi.org/10.31857/S0044457X23700253>
5. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А. // *Журн. неорган. химии.* 2023. Т. 68. № 7. С. 952. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602085>
6. Егорова А.С., Сухаренко М.А., Кондратюк И.М. и др. // *Неорган. материалы.* 2023. Т. 59. № 8. С. 904. <https://doi.org/10.31857/S0002337X23080043>

7. Финогенов А.А., Гаркушин И.К., Фролов Е.И. // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 6. С. 783. <https://doi.org/10.31857/S0132665121100152>
8. Yu-Ting Wu, Shan-Wei Liu, Ya-Xuan Xiong et al. // Appl. Therm. Eng. 2015. V. 89. P. 748. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.06.054>
9. Лихачева С.С., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 958. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20070144>
10. Ritchie A., Wilmont H. // J. Power Sources. 2006. V. 162. P. 809.
11. Gong Q., Ding W., Bonk A. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 475. P. 228674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228674>
12. Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В. и др. // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 11. С. 1243. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20110159>
13. Li H., Yin H., Wang K. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 14. P. 1600483. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600483>
14. Фролов Е.И., Финогенов А.А., Гаркушин И.К. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 3. С. 384. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20030034>
15. Губанова Т.В., Кравец Н.С., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 4. С. 509. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22601924>
16. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А. и др. // Тр. ВИАМ. 2020. № 12. С. 96.
17. Лихачева С.С., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 10. С. 105. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16010141>
18. Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 528. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20040042>
19. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавокости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: "Химия", 1977. 392 с.
20. Бабенко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 7. С. 746. <https://doi.org/10.1134/S0044457X1907002X>
21. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавокости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: "Металлургия", 1979. 204 с.
22. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавокости солевых систем. Тройные системы. М.: "Химия", 1977. 328 с.
23. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавокости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом. Справочник // М.: "Металлургия", 1977. 416 с.
24. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавокости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. Справочник // М.: "Металлургия", 1977. 304 с.
25. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П. Справочник по плавокости систем из безводных неорганических солей // М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.1. 845 с.
26. Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 2. С. 245. <https://doi.org/10.7868/S0044457X17020076>
27. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П. Справочник по плавокости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.2. 585 с.
28. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Фазовые равновесия в галогенидных системах. М.: "Металлургия", 1979. 286 с.
29. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
30. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.

STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN THE STABLE TRIANGLE NaCl–Na₂CrO₄–RbI OF THE FOUR-COMPONENT RECIPROCAL SYSTEM Na⁺, Rb⁺||Cl[–], I[–], CrO₄^{2–}

K. D. Pleshakov^{a,*}, E. M. Dvoryanova^a, I. K. Garkushin^a

^aSamara State Technical University, Samara, 443100 Russia

*e-mail: pleshakovkd2001@mail.ru

The paper studies the four-component mutual system Na⁺, Rb⁺||Cl[–], I[–], CrO₄^{2–}, low-melting compositions based on which are promising for the development of electrolytes for chemical current sources and heat-accumulating materials. The system is divided into stable simplices using graph theory and a phase tree of the system is constructed, which includes three stable tetrahedra connected to each other by two stable triangles. Using differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA), phase equilibria in the stable triangle NaCl–Na₂CrO₄–RbI were studied. As a result, the melting point and the content of components in the three-component eutectic were determined: E 430°C, NaCl – 20%, Na₂CrO₄ – 48%, RbI – 32% (equiv.). The composition of the crystallizing phases in the eutectic was confirmed by X-ray diffraction (XRD).

Keywords: physicochemical analysis, electrolyte, differential thermal analysis, eutectic, X-ray diffraction