

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА $\text{Li,Rb} \parallel \text{F,NO}_3$

© 2013 А. В. Мальцева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

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

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация. Методом дифференциального термического анализа изучено фазовое равновесие в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li,Rb} \parallel \text{F,NO}_3$. В результате исследований установлены температуры плавления и составы тройных эвтектических точек. Выявлены основные химические превращения, протекающие в системе $\text{Li,Rb} \parallel \text{F,NO}_3$.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, трехкомпонентная взаимная система, эвтектика, фазовые равновесия.

ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследования трехкомпонентных взаимных систем с участием нитратов и галогенидов щелочных металлов и построение их фазовых диаграмм вызвана практическим использованием данных систем в качестве электролитов для среднетемпературных химических источников тока (ХИТ), теплоаккумулирующих материалов, флюсов для сварки и пайки металлов, сред для синтеза монокристаллов.

Из изложенного выше следует, что непрерывное возрастание практического использования расплавленных солевых смесей стимулирует проведение исследований физико-химических и термодинамических свойств, знание которых требуется при подборе оптимальных солевых композиций. В последние годы ведутся работы по изучению T - x -диаграмм конденсированных систем с участием галогенидов щелочных металлов и возможных областей их применения [1-5]. Кроме того, накопление экспериментальных данных по солевым композициям необходимо для построения феноменологической теории строения солевых систем.

Целью настоящей работы являлось экспериментальное исследование трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Rb} \parallel \text{F, NO}_3$ для поиска эвтектических составов, а также выявление основных характеристик фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, Rb} \parallel \text{F, NO}_3$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,Rb} \parallel \text{F,NO}_3$, квадрат состава которой представлен на рис. 1, проведено с применением современных методов исследования — дифференциального тер-

мического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА). Основные экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа с использованием в качестве датчика температуры комбинированной $\text{Pt} - \text{Pt/Rh}$ (10 % Rh) термопары [6]. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный Al_2O_3 . Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 12...15 К/мин. Система исследована в интервале температур от 100 до 400 °С. Все составы выражены в мольных процентах, температуры — в градусах Цельсия. Масса навесок 0.3 г (точность взвешивания ± 0.0002 г). Исходные реактивы квалификаций «х. ч.» (LiNO_3 , RbF , RbNO_3), «ч. д. а.» (LiF) были предварительно обезвожены.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемка дифрактограмм осуществлялась при излучении CuK_α с никелевым β -фильтром. Идентифицировали фазы по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы PCPDFWIN [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [8, 9]. Двойные системы, ограничивающие квадрат составов системы $\text{Li, Rb} \parallel \text{F, NO}_3$ (табл. 1), характеризуются эвтектическим типом плавления и исследованы в работах [10-12]. В данной работе проведен эксперимент по изучению бинарной системы $\text{RbNO}_3 - \text{RbF}$ (рис. 1, 2), в результате которого определена эвтектика с температурой плавления 246 °С и содержанием 10 мол. % RbF .

Таблица 1. Характеристики эвтектик в двухкомпонентных системах трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb || F,NO₃

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %		Температура плавления, °C
		1*	2*	
LiNO ₃ –RbNO ₃ [5]	эвтектика (e ₁)	62.0	38.0	170
	эвтектика (e ₂)	30.0	70.0	148
LiNO ₃ –LiF[6]	эвтектика (e ₅)	98.0	2.0	245
LiF–RbF[7]	эвтектика (e ₄)	45.0	55.0	460
RbF–RbNO ₃ **	эвтектика (e ₃)	10.0	90.0	246

Примечание: цифры 1*, 2* означают порядковый номер соли в системе

** — в настоящей работе исследованы авторами статьи

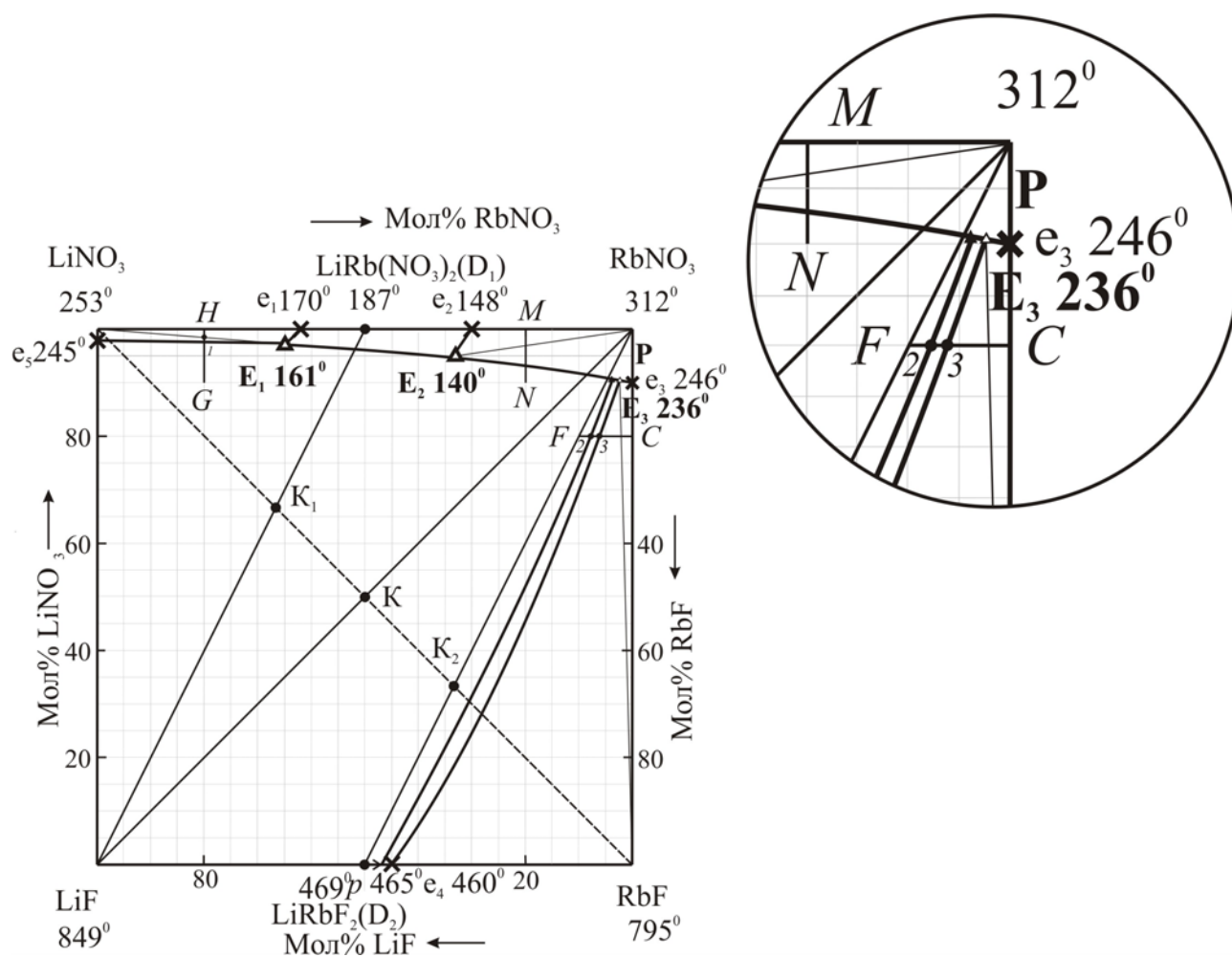


Рис. 1. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb || F,NO₃

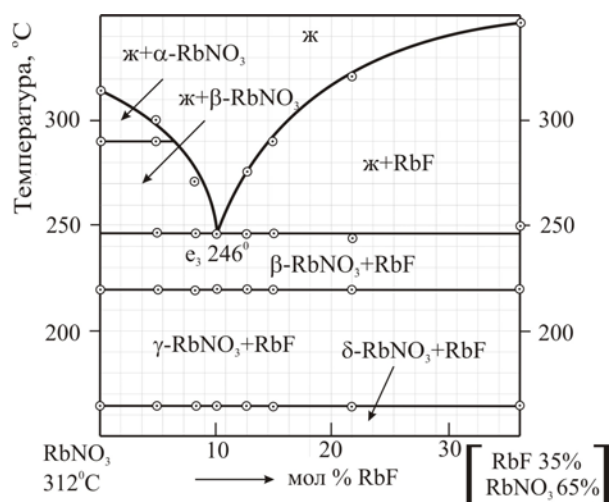
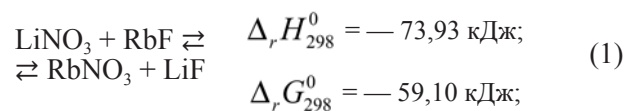


Рис. 2. Фазовая диаграмма двухкомпонентной системы $\text{RbNO}_3 - \text{RbF}$

При теоретическом анализе системы были рассмотрены возможные варианты ее разбиения, из которых два (рис. 3 а, в) – по диагональному типу, а два (рис. 3 б, г) – по адиагональному типу. Проведенный термодинамический расчет реакции обмена для состава точки конверсии К



позволил предположить, что равновесие смещено в сторону пары стабильных солей $\text{RbNO}_3 - \text{LiF}$, т. е. реализуется вариант, приведенный на рис. 3А. По классификации взаимных систем, предложенной А. Г. Бергманом и Н. С. Домбровской в статье [13], данная система относится к классу необратимо-

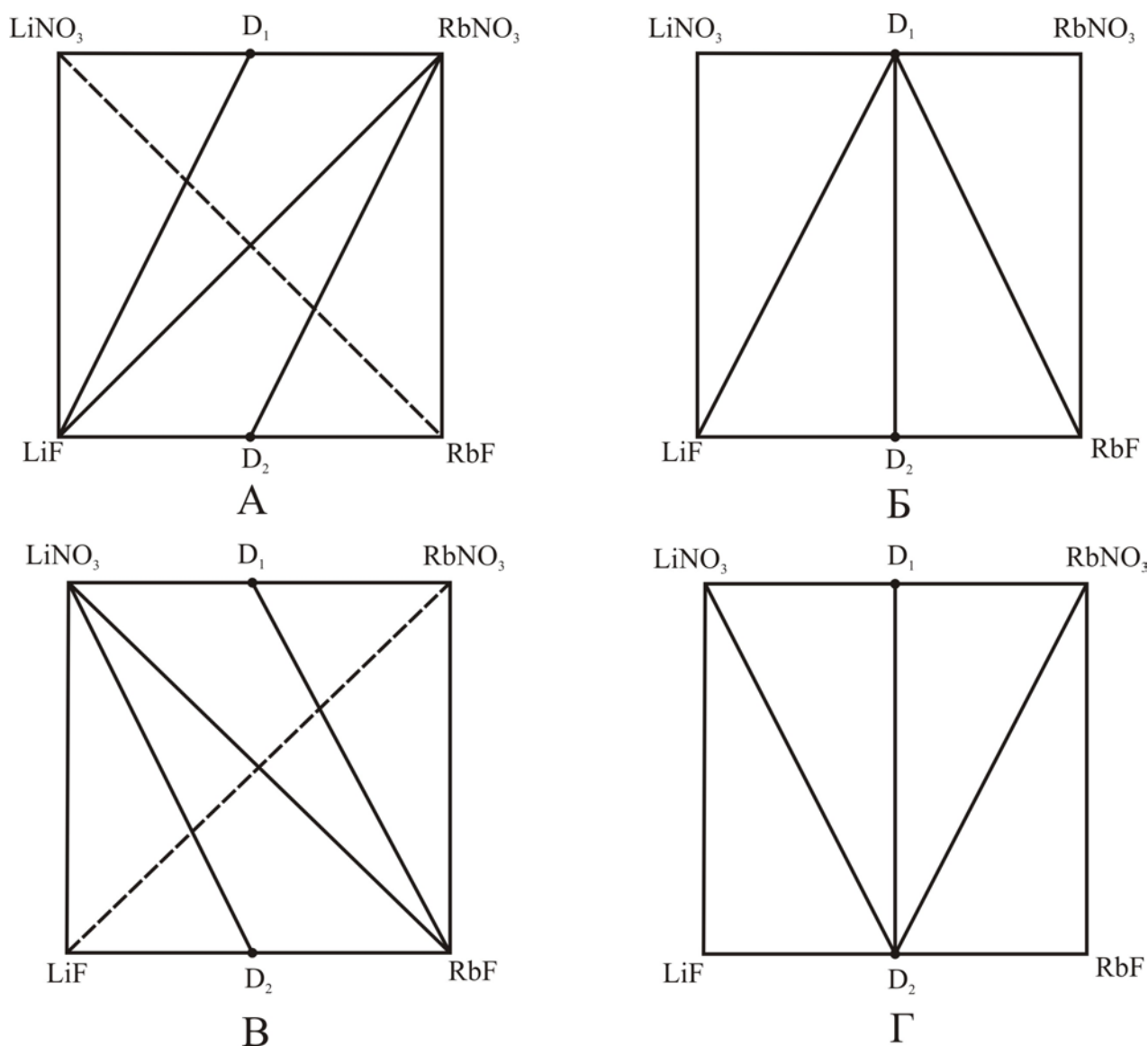


Рис. 3. Возможные варианты разбиения тройной взаимной системы $\text{Li,Rb} \parallel \text{F,NO}_3$

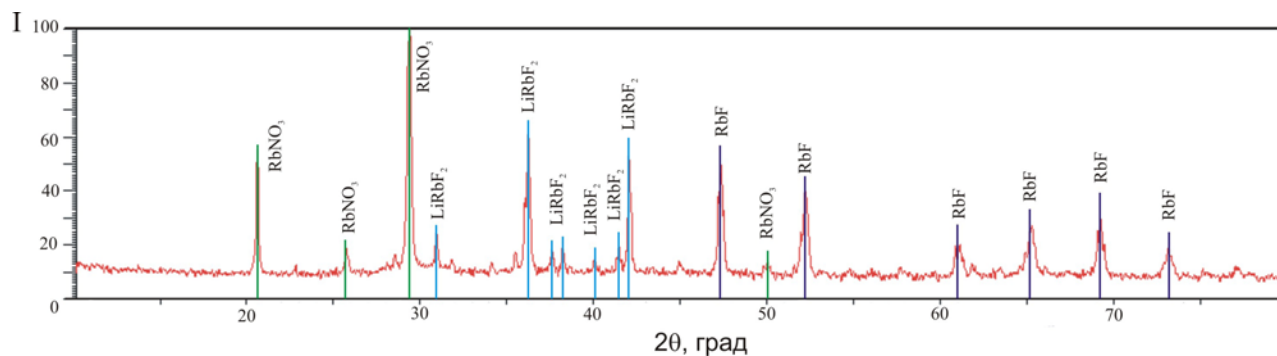


Рис. 4. Рентгенограмма эвтектического состава E₃: 90,0 % RbNO₃ + 2,0 % LiF + 8,0 % RbF

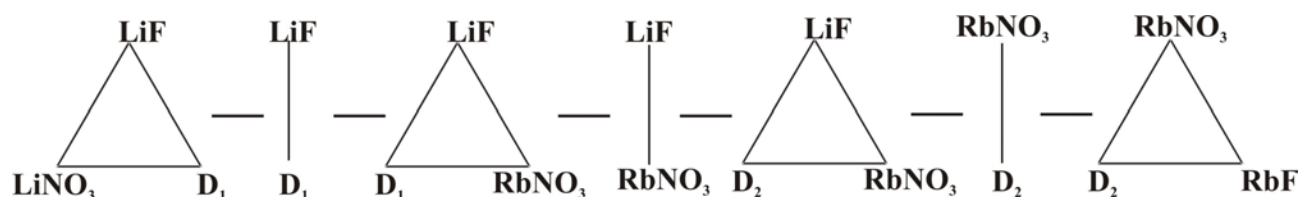


Рис. 5. Дерево фаз системы Li,Rb || F,NO₃

взаимных систем. Проведенный рентгенофазовый анализ отожженного и закристаллизованного образца сплава состава 90,0% RbNO₃ + 2,0% LiF и 8,0% RbF (рис. 4) подтверждает фазы RbF, D₂ (LiRbF₂), RbNO₃ и в целом разбиение системы на симплексы. Дерево фаз, приведенное на рис. 5, представлено четырьмя стабильными треугольниками, соединенными между собой стабильными секущими (диагональ RbNO₃ — LiF и диагонали D₁ (LiRb(NO₃)₂) — LiF, RbNO₃ — D₂ (LiRbF₂)). В соответствии с приведенным разбиением по диагональному типу (рис. 3 А) в системе протекают следующие реакции образования соединений:



Для определения температуры плавления и составов тройных эвтектик в системе Li, Rb || F, NO₃

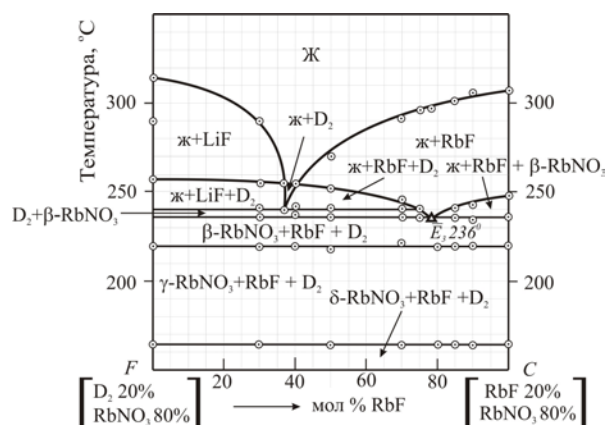


Рис. 6. Т-х диаграмма разреза FC системы Li,Rb || F,NO₃

проведено планирование эксперимента в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [14]. Были выбраны для изучения три политермических разреза – FC (F – 20.0% LiRbF₂, + 80.0% RbNO₃; C – 20.0% RbF, + 80.0% RbNO₃ рис. 1 6), расположенный в поле кристаллизации фторида рубидия, фторида лития и соединения D₂; HG (H – 80.0% LiNO₃ + 20.0% RbNO₃; G – 10.0 % LiF + 10.0% RbNO₃ + 80.0% LiNO₃

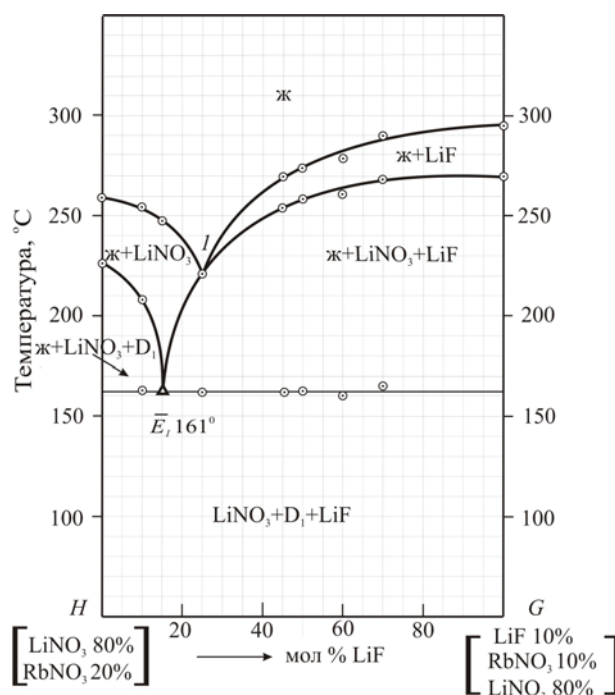


Рис. 7. Т-х диаграмма разреза HG системы Li,Rb || F,NO₃

Таблица 2. Характеристики фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе Li, Rb || F, NO₃.

Элемент диаграммы	Фазовые равновесия
Точки:	инвариантные
E ₁	Ж $\rightleftharpoons$ LiNO ₃ + D ₁ + LiF
E ₂	Ж $\rightleftharpoons$ RbNO ₃ + D ₁ + LiF
E ₃	Ж $\rightleftharpoons$ RbNO ₃ + D ₂ + RbF
P	Ж $\rightleftharpoons$ RbNO ₃ + D ₂ + LiF
Линии:	моновариантные
e ₄ E ₃	Ж $\rightleftharpoons$ RbF + D ₂
pP	Ж $\rightleftharpoons$ D ₂ + LiF
PE ₂	Ж $\rightleftharpoons$ RbNO ₃ + LiF
E ₁ E ₂	Ж $\rightleftharpoons$ D ₁ + LiF
E ₃ P	Ж $\rightleftharpoons$ D ₂ + RbNO ₃
E ₁ e ₅	Ж $\rightleftharpoons$ LiNO ₃ + LiF
e ₁ E ₁	Ж $\rightleftharpoons$ LiNO ₃ + D ₁
E ₂ e ₂	Ж $\rightleftharpoons$ D ₁ + RbNO ₃
e ₃ E ₃	Ж $\rightleftharpoons$ RbNO ₃ + RbF
Поверхности:	дивариантные
LiNO ₃ e ₁ E ₁ e ₅	Ж $\rightleftharpoons$ LiNO ₃
e ₁ E ₁ E ₂ e ₂	Ж $\rightleftharpoons$ D ₁
RbNO ₃ e ₂ PE ₂ E ₃ e ₃	Ж $\rightleftharpoons$ RbNO ₃
e ₄ E ₃ Pp	Ж $\rightleftharpoons$ D ₂
RbFe ₃ E ₃ e ₄	Ж $\rightleftharpoons$ RbF

рис. 1, 7), расположенный в поле кристаллизации низкотемпературного нитрата лития и фторида лития, а также разрез MN (M– 80.0 % RbNO₃ + 20.0 % LiNO₃; N– 80.0 % RbNO₃ + 10.0 % LiNO₃ + 10.0 % LiF) расположенный в поле кристаллизации нитрата рубидия и фторида лития. Из диаграмм состояния политемпературных разрезов FC (рис. 1 б), HG (рис. 1 в) и MN определены проекции трехкомпо-

нентных эвтектических точек в исследуемой системе на плоскости разрезов и соотношение концентраций компонентов RbNO₃:LiF (разрез HG), LiNO₃:LiF (разрез MN) и LiF : RbF (разрез FC). Последовательным изучением неинвариантных разрезов $LiNO_3 \rightarrow \overline{E_1} \rightarrow E_1$, $RbNO_3 \rightarrow \overline{E_2} \rightarrow E_2$,

$RbF \rightarrow \overline{E_3} \rightarrow E_3$, соединяющих вершины компонентов LiNO₃, RbNO₃ и RbF с проекциями трех-

компонентных эвтектик $\overline{E_1}$, $\overline{E_2}$, $\overline{E_3}$, определены составы и температуры плавления эвтектик E_1 , E_2 и E_3 в симплексах: LiNO₃ — D₁ — LiF, RbNO₃ — D₁ — LiF и RbNO₃ — LiRbF₂ — RbF: E_1 161 °C, LiF — 2,5 %, LiNO₃ — 65,0 % RbNO₃ — 32,5 % (мол.); E_2 140 °C LiF — 5,0 %, LiNO₃ — 33,0 % RbNO₃ — 62,0 % (мол.) и E_3 236 °C RbNO₃ — 90,0 %, LiF — 2,0 %, RbF — 8,0 % (мол.) соответственно.

На разрезе FC (рис. 6) отражается перитектический процесс, соответствующий инконгруэнтному плавлению соединения D₂, состав и температура плавления перитектической точки не определялись.

Для элементов квадрата составов Li, Rb || F, NO₃ (рис. 1) описаны характеристики моно-, ди- и неинвариантных равновесий (табл. 2). Поверхность кристаллизации тройной взаимной системы Li, Rb || F, NO₃ представлена шестью полями кристаллизации исходных солей и двух соединений сходящихся в трех эвтектических и одной перитектической точках. В системе преобладает поле кристаллизации тугоплавкого фторида лития.

ВЫВОДЫ

В результате экспериментального исследования трехкомпонентной взаимной системы Li, Rb || F, NO₃ определены фазовые равновесия. Установлены составы и температуры плавления трех эвтектик E_1 161 °C, 2,5 % LiF + 65,0 % LiNO₃ + 32,5 % RbNO₃ (мол.); E_2 140 °C 5,0 % LiF + 33,0 % LiNO₃ + 62,0 % RbNO₃ (мол.) и E_3 236 °C 90,0 % RbNO₃ + 2,0 % LiF + 8,0 % RbF (мол.), а также выявлены реакции обмена и образования двойных соединений. Выявленные составы тройных эвтектик E_1 , E_2 и E_3 могут быть использованы в качестве электролитов для химических источников тока и в качестве теплоаккумулирующих составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кондратюк И. М., Гаркушин И. К., Егорцев Г. Е. и др. // Химические науки. 2006: Сборник научных трудов. Вып. 3. Саратов. гос. ун-т. Саратов: Науч. кн., 2006. С. 69—74.

2. Фролов Е. И. // 10 Международная конференция «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (ФХП-10), Кемерово, 10—12 окт., 2007: Доклады. Т. 2. Кемерово: Кузбассвуиздат, 2007. С. 477—478.
3. Салманова С. Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Дагест. гос. ун-т, Махачкала, 2002. 23 с.
4. Гаркушин И. К., Кондратюк И. М., Дворянова Е. М. и др. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щедочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 148 с.
5. Гаркушин И. К., Чугунова М. В., Милов С. Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140 с.
6. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 528 с.
7. Астапова Е. С., Ванина Е. А., Шумейко Е. В. и др. Рентгеноструктурный анализ: лабораторный практикум (учебно-методическое пособие, гриф ДВ РУМЦ). Благовещенск: Амурский гос. ун-т., 2006. 127 с.
8. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 300 с.
9. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В. П. Вып. X. Ч. 2. М.: ВИНТИ, 1981. 441 с.
10. Диогенов Г. Г., Саранулов И. Ф. // Журн. неорганической химии. 1965. Т. 10. С. 1932—1934.
11. Мальцева А. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // Тезисы докладов Менделеев 2012. Физическая химия. Шестая всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. СПб.: Издательство, 2012. С. 400—401.
12. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II / Под ред. Посыпайко В. И., Алексеевой Е. А. М.: Металлургия, 1977. С. 129.
13. Бергман А. Г., Домбровская Н. С. // Журн. Рос. физ. — Хим. Об-ва. 1929. Т. LXI. Вып. 8. С. 1451—1478.
14. Трунин А. С., Космынин А. С. Деп. в ВИНТИ. Куйбышев, 1977. № 1372—77.

Мальцева Александра Валериевна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: samara200687@mail.ru

Губанова Татьяна Валерьевна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Maltseva Alexandra V. — postgraduate student, Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: samara200687@mail.ru

Gubanova Tatiana V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

Garkushin Ivan C. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru