

УДК 543.572.3:541.123.3

Прогнозирование и экспериментальное подтверждение фазового комплекса системы NaF-NaI-Na₂WO₄

Е.О. Игнатьева,

Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин*

Самарский государственный технический университет
Россия 443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244¹

Received 2.09.2011, received in revised form 9.09.2011, accepted 16.09.2011

Проведено прогнозирование фазового комплекса системы NaF-NaI-Na₂WO₄ на основе анализа характера ликвидусов в трехкомпонентных системах NaF-NaГ-Na₂WO₄ (Г – Cl, Br, I). Предложена методика прогнозирования характеристик тройной эвтектики на основании изучения рядов однопипных двух- и трехкомпонентных систем, сравнительного анализа их характера ликвидуса, а также построения ряда зависимостей.

Методом дифференциального термического анализа исследована трехкомпонентная система NaF-NaI-Na₂WO₄, определены температура плавления, состав тройной эвтектической смеси, описаны фазовые равновесия.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, Т-х диаграмма, эвтектика.

Введение

Изучение многокомпонентных солевых систем позволяет выявлять составы электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов [1, 2]. Соли щелочных металлов, содержащие сложные ионы, малоизучены и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Построение Т-х-диаграмм оптимально выбранных разрезов позволяет выявлять составы, отвечающие точкам невариантных равновесий с минимумом избыточной информации.

Анализ объекта исследования

В работе проведен сравнительный анализ рядов однопипных двухкомпонентных (NaГ-Na₂MoO₄ (Г – Cl, Br, I)) и трехкомпонентных (NaF-NaГ-Na₂MoO₄ (Г – Cl, Br, I)) систем, об-

* Corresponding author E-mail address: windy22@mail.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

разованных 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 двойных эвтектик: $e_2 606^\circ\text{C} > e_5 526^\circ\text{C} > e_6 502^\circ\text{C}$ (рис. 1) [3-5]. В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-NaCl}$ присутствует соединение конгруэнтного плавления и образуются две эвтектические точки. Для проведения анализа была выбрана эвтектика с наименьшей температурой плавления, так как низкоплавкие составы имеют более широкую область применения. В дальнейшем в аналогичных случаях для прогнозирования также выбирались эвтектики, отвечающие наиболее низкоплавкому составу при наличии соединения в системе.

Трехкомпонентные системы (рис. 1) были образованы добавлением NaF к описанным выше двухкомпонентным системам. Было отмечено, что изменение характеристик двухкомпонентных эвтектик в ограняющих системах не меняет качественную картину поверхности ликвидуса систем ряда $\text{NaF-Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ ($\Gamma - \text{Cl, Br, I}$) [5, 6], однако влияет на расположение и температуры плавления трехкомпонентных эвтектических точек. При этом добавление третьего компонента NaF снижает температуру плавления тройной эвтектики. Далее был изучен ряд систем аналогичного построения, образованный заменой молибдата натрия на вольфрамат натрия, при сохранении остальных компонентов (данные для построения рядов взяты из [3, 7] и $\text{NaI-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ были исследованы авторами ранее). Отмечено, что морфология ликвидуса осталась прежней (рис. 2).

Таким образом, на основании последовательной оценки типа T-x-диаграмм систем рассматриваемого ряда $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaF-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$ и при сравнении его с аналогичным рядом, где в качестве кислородсодержащего иона выступает MoO_4^{2-} , сделан качественный прогноз характера ликвидуса неисследованной системы $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{WO}_4$. В ней также предполагается образование тройных эвтектической и перитектической точек (прогноз на рис. 2 нанесен пунктиром).

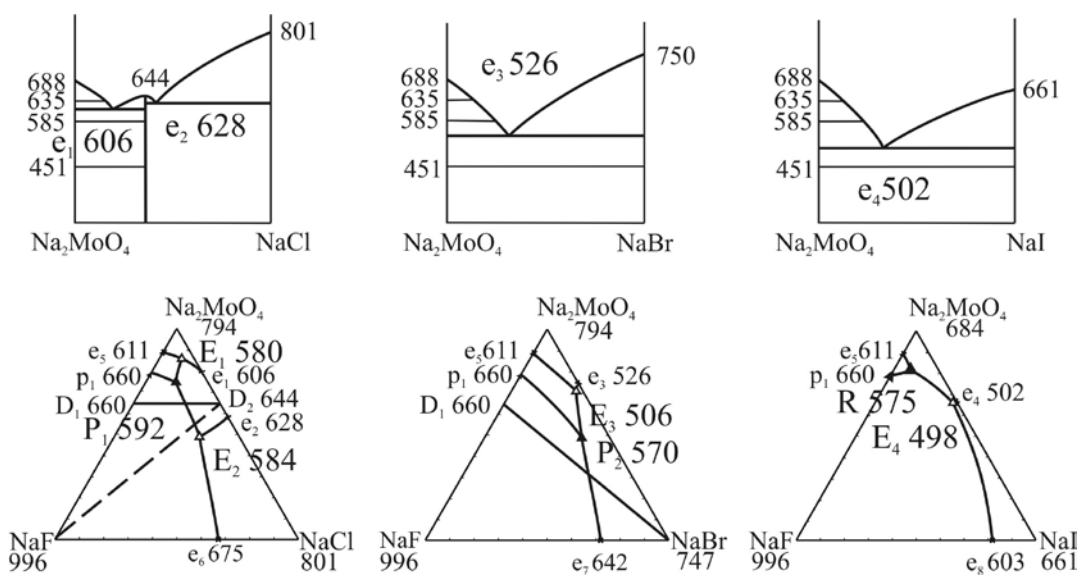


Рис. 1. Ряды систем: $\text{Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaF-Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ ($\Gamma - \text{Cl, Br, I}$)

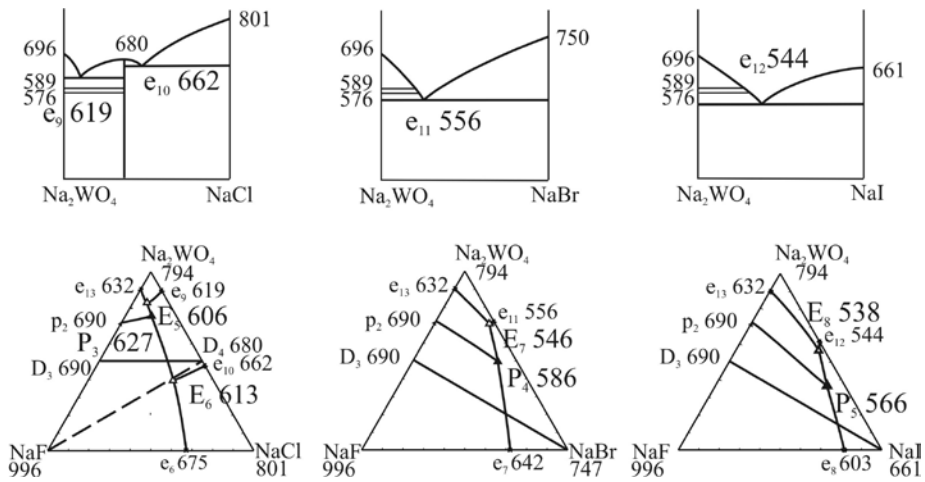


Рис. 2. Ряды систем: $\text{Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaF-Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Γ – Cl, Br, I)

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 галогена (Cl, Br, Γ) [8]. Эффективность использования в качестве параметра величины ионного радиуса показана в работах [9, 10]. Для двухкомпонентных систем $\text{Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ (Γ – Cl, Br, I) получена зависимость «температура плавления эвтектики – ионный радиус галогена», которая представлена на рис. 2 и в табл. 1. Для трехкомпонентных систем ряда $\text{NaF-Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ также наблюдается взаимосвязь между температурой плавления эвтектики и величиной ионного радиуса галогена (рис. 3, табл. 1). Графические зависимости построены при помощи пакета прикладных программ MS Excel, Table curve и Corel DRAW. Для ряда двухкомпонентных систем $\text{Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$ (Γ – Cl, Br, I) выявлены аналогичные корреляции и составлено уравнение для расчета характеристик эвтектик (рис. 4, табл. 1). Вследствие перечисленного выше было сделано предположение, что при переходе к трехкомпонентным системам ряда $\text{NaF-Na}\Gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$ характер зависимости останется прежним. На основании этого получена взаимосвязь температуры плавления трехкомпонентной эвтектики и ионного радиуса галогена, график которой представлен на рис. 3, табл. 1. В результате интерполяции для трехкомпонентной системы $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{WO}_4$ получено теоретическое значение температуры плавления тройной эвтектики $t_{\text{пл}}(E^*) = 540$ °C.

Аналогичным образом получены уравнения зависимостей для прогнозирования состава (табл. 1).

Подставляя значения ионного радиуса Γ в уравнения, приведенные в табл. 1, получаем следующий состав трехкомпонентной эвтектики: 38 % NaI, 60 % Na_2WO_4 и, соответственно, 2 % NaF.

Экспериментальная часть

Для подтверждения результатов прогноза и нахождения характеристик точек невариантного равновесия экспериментально исследована трехкомпонентная система $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{WO}_4$, треугольник составов которой представлен на рис. 5.

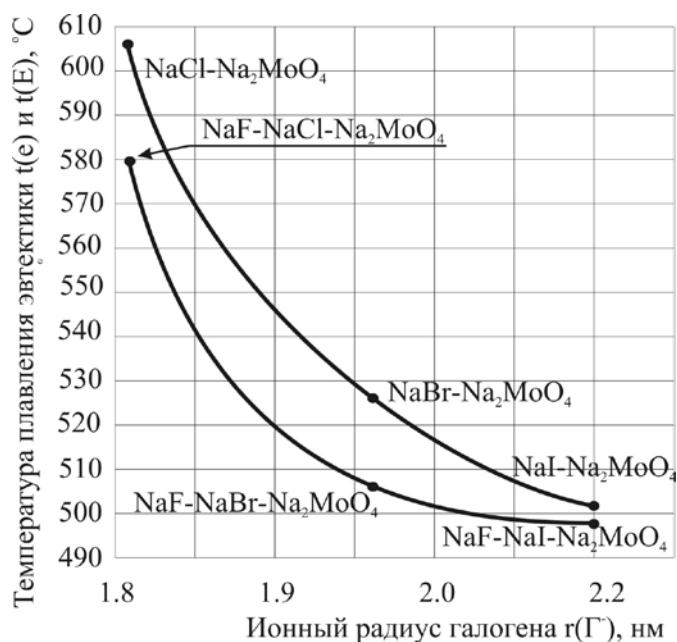


Рис. 3. Зависимость «температура плавления эвтектики – ионный радиус галогена» в рядах систем NaΓ-Na₂MoO₄ и NaF-NaΓ-Na₂MoO₄ (Γ – Cl, Br, I)

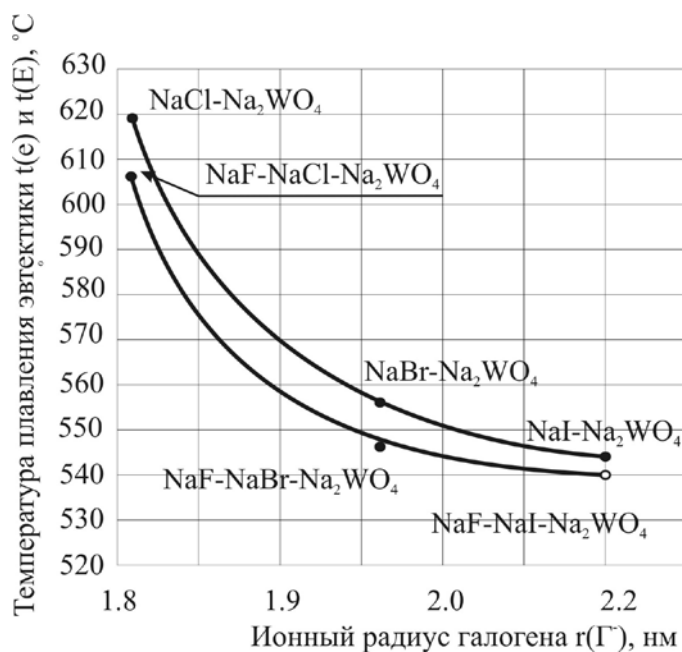


Рис. 4. Зависимость «температура плавления эвтектики – ионный радиус галогена» в рядах систем NaΓ-Na₂WO₄ и NaF-NaΓ-Na₂WO₄ (Γ – Cl, Br, I)

Таблица 1. Уравнения для расчета температур плавления и состава эвтектик в рядах систем: NaГ-Na₂ЭО₄ и NaF-NaГ-Na₂ЭО₄ (Г – Cl, Br, I; Э – Mo, W)

Системы		Уравнение зависимости $y = ar(\Gamma)^2 - br(\Gamma) + c$, где $y = t(e)$; $t(E)$; $X(e)$; $X(E)$					
Ряд систем	Содержание компонента в системе	Температура			Состав		
		a	b	c	a	b	c
NaГ-Na ₂ MoO ₄	NaГ	1111,1	4722,2	5513,1	-239,32	-995,56	-998,93
	Na ₂ MoO ₄	-	-	-	239,32	995,56	1098,9
NaГ-Na ₂ WO ₄	NaГ	948,72	3996,7	4744,9	-98,291	-467,22	-513,16
	Na ₂ WO ₄	-	-	-	98,291	467,22	613,16
NaF-NaГ-Na ₂ MoO ₄	NaГ	1179,5	4940	5657,3	-322,65	-1363,1	-1404,1
	Na ₂ MoO ₄	-	-	-	210,47	893,47	1013,7
NaF-NaГ-Na ₂ WO ₄	NaГ	961,54	4025	4741,2	-213,68	-938,89	-992,37
	Na ₂ WO ₄	-	-	-	70,513	339,17	465,88

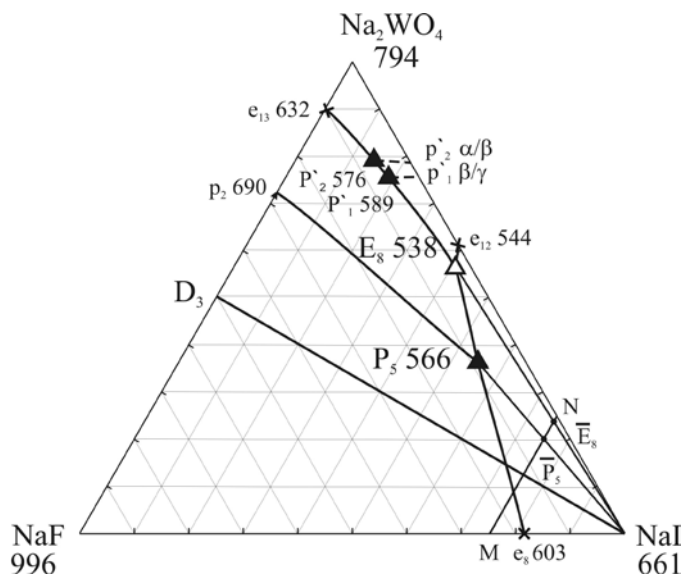


Рис. 5. Треугольник составов системы NaF-NaI-Na₂CrO₄ и расположение политермического разреза MN

Элементами ограничения тройной системы являются три двухкомпонентные системы (рис. 5). Проведенный обзор литературы показал, что двухкомпонентные системы NaF-NaI и NaI-Na₂WO₄ эвтектического типа [3, 4]. В системе NaF-Na₂WO₄ образуется эвтектика и перитектика, отвечающая инконгруэнтному плавлению соединения D₃ [4, 11]. Следовательно, по анализу ограничивающих двухкомпонентных систем и тройных систем NaF-NaCl-Na₂WO₄ и NaF-NaBr-Na₂WO₄ можно предположить, что в трехкомпонентной системе NaF-NaI-Na₂WO₄ образуется тройная эвтектика и перитектика.

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [12]. Исходные реактивы квалификации

«чда» (NaF , Na_2WO_4), «хч» (NaI) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ и полиморфных превращений соответствовали справочным данным [13]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Составы смесей – молярные концентрации эквивалентов веществ, %.

Для нахождения точек невариантных равновесий в трехкомпонентной системе NaF – NaBr – Na_2WO_4 в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [14] выбран политермический разрез М [75 % NaI ; 25 % NaF] – N [75 % NaI ; 25 % Na_2WO_4], проходящий через оба симплекса системы. Экспериментальное исследование разреза MN позволило определить направления на две трехкомпонентные невариантные точки \bar{P}_5 566 и \bar{E}_8 538 и точку k пересечения с моновариантной кривой e_8P_5 (рис. 6).

Изучением разрезов, выходящих из вершины NaI и проходящих через точки пересечения ветвей вторичной кристаллизации \bar{P}_5 и \bar{E}_8 на разрезе MN, определены характеристики невариантных точек (рис. 4, 5): E_8 538 °C при содержании компонентов 2 % NaF , 40 % NaI , 58 % Na_2WO_4 ; температура плавления эвтектики P_5 составила 566 °C при содержании компонентов 10 % NaF , 67 % NaI , 23 % Na_2WO_4 . Для каждого элемента ликвидуса системы Na_2WO_4 – NaF – NaBr выявлены фазовые реакции (табл. 2). Составы точек P'_1 и P'_2 , соответствующие переходам α/β и β/γ – Na_2WO_4 , не определялись и нанесены приближенно.

Обсуждение результатов

В работе проведено прогнозирование характера ликвидуса ранее не изученной трехкомпонентной системы NaF – NaI – Na_2WO_4 . Были рассмотрены ряды двух- и трехкомпонентных систем $\text{Na}\Gamma$ – Na_2O и NaF – $\text{Na}\Gamma$ – Na_2O ($\Gamma=\text{Cl}$, Br , I ; $\text{O}=\text{Cr}$, Mo , W), проанализирован их характер и сделан прогноз ликвидуса для неисследованной системы, принадлежащей одному из исследуемых рядов. Сделано предположение об образовании в системе тройных эвтектики и перитектики,

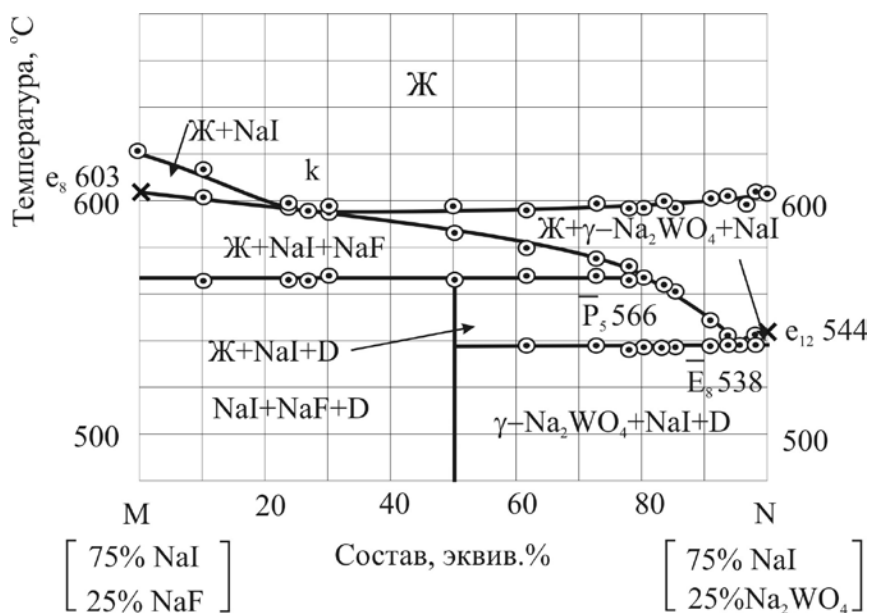


Рис. 6. Т-х-диаграмма политермического разреза MN системы NaF – NaI – Na_2WO_4

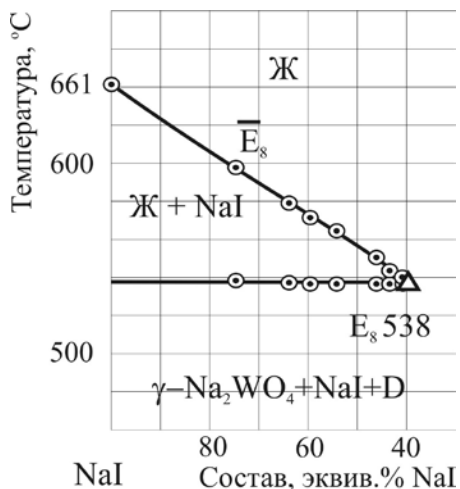


Рис. 7. Т-х-диаграмма политермического разреза $\text{NaBr} \rightarrow \bar{E}_6 \rightarrow E_6$ системы $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{WO}_4$

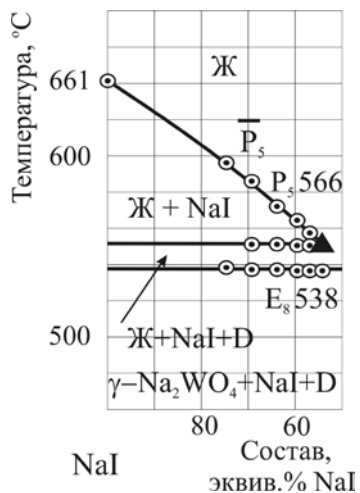


Рис. 8. Т-х-диаграмма политермического разреза $\text{NaI} \rightarrow \bar{P} \rightarrow P_2$ системы $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{WO}_4$

Таблица 2. Фазовые равновесия в системе $\text{NaF-NaI-Na}_2\text{WO}_4$

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Характер равновесного состояния
Эвтектика E_8	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{D}_2 + \text{NaI}$	Нонвариантное
Перитектика P_5	$\text{Ж} + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{NaBr} + \text{D}_2$	Нонвариантное
Перитектика P'_2	$\text{Ж} + \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons \beta\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{D}_2$	Моновариантное
Перитектика P'_1	$\text{Ж} + \beta\text{-Na}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{D}_2$	Моновариантное
Кривая $e_{13}P'_1$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{D}_2$	Моновариантное
Кривая $P'_1P'_2$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{D}_2$	Моновариантное
Кривая P'_1E_8	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{D}_2$	Моновариантное
Кривая $e_{12}E_8$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaI}$	Моновариантное
Кривая r_2P_5	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{D}_2$	Моновариантное
Кривая e_8P_5	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{NaI}$	Моновариантное
Поле $r_2P_2e_8\text{NaFp}_2$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF}$	Дивариантное
Поле $r_2P_5E_8e_{13}p_2$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{D}_2$	Дивариантное
Поле $e_{13}P'_2p'_2\text{Na}_2\text{WO}_4e_{13}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$	Дивариантное
Поле $p'_2P'_2P'_1p'_1p'_2$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \beta\text{-Na}_2\text{WO}_4$	Дивариантное
Поле $e_{12}EP'_2p'_2e_{12}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$	Дивариантное
Поле $e_{12}E_8P_5e_8\text{NaI}e_{12}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaI}$	Дивариантное

Таблица 3. Характеристики эвтектики, полученные в результате прогноза и экспериментального исследования NaF–NaI–Na₂WO₄

Система NaF–NaI–Na ₂ WO ₄		Прогнозируемые значения	Экспериментальные данные
Температура плавления эвтектики, °С		540	538
Состав эвтектики, эквив.%	NaF	2	2
	NaI	38	40
	Na ₂ WO ₄	60	58

что в дальнейшем было подтверждено экспериментальными исследованиями. Результаты, полученные при прогнозировании характеристик эвтектики с использованием величин ионных радиусов галогенов и анализа однотипных рядов, показывают высокую сходимость с результатами эксперимента (табл. 3).

В работе изучен фазовый комплекс трехкомпонентной системы NaF–NaI–Na₂WO₄. На основании данных Т-х-диаграмм политермических разрезов показано наличие кристаллизующихся фаз α , β , γ модификаций Na₂WO₄, протекающих, соответственно, при температурах: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 589 °С, $\beta \rightleftharpoons \gamma$ 576 °С. Ликвидус системы представлен пятью полями кристаллизующихся фаз: NaF, NaI, D₃, α -Na₂WO₄, β -Na₂WO₄ и γ -Na₂WO₄ которые пересекаются по пяти моновариантным кривым, сходящимся в двух неинвариантных точках E₆ 538 °С и P₅ 566 °С и двух точках с переходом α/β и β/γ . Максимальное поле кристаллизации соответствует наиболее тугоплавкому компоненту – фториду натрия.

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., Верещатина И.П. 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.: Metallurgia, 1979. – 204 с.
5. Искандеров Э.Г., Вердиев Н.Н., Вайнштейн С.И. Фазовые равновесия в системе NaCl–NaBr–Na₂MoO₄ // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. Вып. 3. С. 427–430.
6. Трунин А.С., Бухалова Г.А., Петрова Д.Г., Гаркушин И.К. Термический анализ системы Na//F, Cl, MoO₄ // Журн. неорган. химии 1976. Т. 21. Вып. 9. С. 2506–2510.
7. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. – 308 с.
8. Карапетьянц М.Х., Дракин С.И. Строение вещества: учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1978. – 84 с.

9. Гаркушин И.К., Замалдинова Г.И., Мифтахов Р.Т. Расчет эвтектики в двухкомпонентной системе LiBr-FrBr с учетом данных по ряду LiBr-MBr (M – Na, K, Rb, Cs)// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т.47. Вып. 9. С. 28-31.

10. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М., Данилушкина Е.Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 148 с.

11. Воскресенская Н.К., Евсева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т.2. – 585 с.

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

13. Термические константы веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. Вып. X. Ч. 2. 1981. – 300 с.

14. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. – Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372 – 77.

Prediction and Studied of the Phase Complex of NaF-NaI-Na₂WO₄ System

**Elena O. Ignatieva,
Ekaterina M. Dvoryanova and Ivan K. Garkushin**
*Samara State Technical University
General and Inorganic Chemistry Subdepartment
244 Molodogvardeiskaya st., Samara, 443100 Russia.*

Prediction of the phase complex of system NaF-NaI-Na₂WO₄ has been holded on the basis of phase equilibrium in the row of ternary systems NaF-NaHal -Na₂WO₄ (Hal – Cl, Br, I). We have methods for prediction characteristic of a ternary eutectic on basis of series exploration the single-type two-component and ternary system, comparative research its liquidus character, as well as building a series of dependencies.

The three-component system NaF-NaI-Na₂WO₄ has been studied by the differential thermal analysis. As a result we have defined melting point temperature, and the compositions ternary eutectic mixture. We also have described the non and invariant equilibria.

Keywords: the differential thermal analysis, phase equilibrium, T-x-diagram, eutectic.
