

На правах рукописи

ДАНИЛУШКИНА Елена Григорьевна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИЗ БРОМИДОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И БАРИЯ**

02.00.04 - физическая химия

02.00.01 - неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук



Самара - 2005

Работа выполнена в ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Кондратюк Игорь Мирославович

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Гаркушин Иван Кириллович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор,
заслуженный деятель наук РФ
Трифонов Константин Иванович
доктор химических наук, профессор,
Егунов Виктор Павлович


Ведущая организация: ГОУ ВПО Уральский государственный технический университет

Защита состоится « 20 » апреля 2005 г. в Д5 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.218.04 при ГОУ ВПО Самарский государственный университет по адресу: 443011, г. Самара, ул. Академика Павлова, 1, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ГОУ ВПО Самарский государственный университет

Автореферат разослан «16» марта 2005 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

 Бахметьева Л.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Исследование систем из солей бромидов щелочных и щелочноземельных металлов является актуальным как в практическом, так и в научном плане. Эвтектические смеси этих солей используются в качестве электролитов для высокотемпературных химических источников тока (ХИТ) и топливных элементов, а также в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов, использующих теплоту фазового перехода.

Системы из бромидов щелочных и щелочноземельных металлов представляют интерес как модельные системы для подтверждения теоретических положений о характере фазовых превращений в многокомпонентных системах. В частности, детально не разработано разбиение систем с одновременным присутствием одного или нескольких соединений и твердых растворов.

Комплексный анализ шестикомпонентной системы позволил решить на его основе ряд научно-практических задач, в том числе выявить внутренние закономерности изменения характера физико-химического взаимодействия, как при изменении мерности системы, так и компонентного состава и исключить некорректные и несогласующиеся данные по системам, исследованным ранее.

Систематические исследования систем из солей бромидов щелочных и щелочноземельных металлов проводились в соответствии с темами государственной регистрации «Физико-химический анализ многокомпонентных солевых, оксидно-солевых, органических и других типов систем. Разработка составов одно- и многоцелевого назначения на основе низкоплавких составов указанных типов систем» № 01.2.00307529 и «Функциональные материалы (теплоаккумулирующие вещества и электролиты) на основе фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов и метаванадатов щелочных и щелочноземельных металлов» № 01.2.00307530, а также при поддержке гранта Министерства Образования РФ № Т02-09.4-1765.

Целью работы является:

- исследование физико-химического взаимодействия в элементах ограничения шестикомпонентной системы $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba//Br$;
- разработка метода прогнозирования характера диаграмм плавкости трехкомпонентных систем;
- выявление низкоплавких составов для использования в качестве расплавленных электролитов ХИТ и теплоаккумулирующих материалов.

Научная новизна работы. Проведено систематическое исследование систем из бромидов щелочных и щелочноземельных металлов с использованием дифференциального термического анализа (ДТА), рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Проведено теоретическое описание характера физико-химического взаимодействия в шестикомпонентной системе $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br$,

установлены соотношения фаз в симплексах системы, а также в пяти- и четырехкомпонентных системах ограничения.

Предложена методика прогнозирования характера физико-химического взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах, основанная на сравнении ионных радиусов катионов системы.

Впервые изучены пять трехкомпонентных, три четырехкомпонентные системы и проведено моделирование соотношения фаз в пятнадцати четырехкомпонентных, шести пятикомпонентных и шестикомпонентной системе *Li, Na, K, Rb, Cs, Ba//Br*.

Практическая ценность работы.

1. Определены характеристики (состав, температура плавления, энтальпия плавления) точек невариантных равновесий в пяти трехкомпонентных системах.

2. Выявленные низкоплавкие бромидные составы рекомендованы к использованию в качестве расплавляемых электролитов ХИТ и теплоаккумулирующих материалов.

На защиту диссертационной работы выносятся:

1. Результаты теоретического анализа фазового комплекса системы *Li, Na, K, Rb, Cs, Ba//Br*,

2. Экспериментальное подтверждение фазового комплекса системы *Li, Na, K, Rb, Cs, Ba//Br* и входящих в него систем низшей мерности;

3. Метод прогнозирования типа физико-химического взаимодействия в трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов;

4. Результаты экспериментального изучения физико-химического взаимодействия в пяти трехкомпонентных и трех четырехкомпонентных системах.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: XIII Всероссийской конференции по термическому анализу (Самара, 2003 г.); IV Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2003 г.); Международной конференции «Физико-химический анализ жидкофазных систем» (Саратов, 2003 г.); IX Международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2004 г.); VIII Международной конференции «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (Екатеринбург, 2004 г.); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2004 г.).

Публикации. По содержанию диссертации опубликовано 12 работ, в том числе 3 статьи в центральной печати, 1 статья в трудах научных конференций и 8 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста, включая 24 таблицы, 89 рисунков; и состоит из введения, четырех разделов, выводов, списка литературы из 77 наименований и приложения, которое содержит 17 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены возможные практические приложения результатов работы и сформулированы цели исследования.

В первой главе проведен обзор всех исследованных на настоящий момент систем из бромидов щелочных металлов и бария, а также методов исследования солевых систем. Проведенный обзор литературы позволил сделать вывод о недостаточной изученности многокомпонентных систем из бромидов щелочных и щелочноземельных металлов. К настоящему времени изучены все 15 двухкомпонентных систем, 15 трехкомпонентных и 3 четырехкомпонентные системы, входящих в исследуемую систему $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba//Br$.

В аналитическом обзоре приведены причины несоответствия ряда данных, полученных разными авторами. Отмечено, что имеющиеся различия по характеру, составам и температурам плавления точек невариантных равновесий (или протяженности твердых растворов), а также характеру и температурам плавления двойных соединений объясняются, в основном, применением разных методов исследования. Наибольшие противоречия вызывали данные по системам $NaBr-CsBr-BaBr_2$, $NaBr-KBr-RbBr$, $LiBr-CsBr-RbBr$, $LiBr-RbBr-BaBr_2$ и $NaBr-RbBr-BaBr_2$, которые были выбраны для дополнительного изучения.

При рассмотрении методов исследования систем особое внимание уделено современным методам теоретического анализа многокомпонентных систем — разбиению реальных систем, включающих «выклинивающиеся» соединения и непрерывные ряды твердых растворов, на симплексы с использованием теории графов и проекционно-термографическому методу изучения многокомпонентных систем.

Вторая глава посвящена прогнозированию и изучению характера физико-химического взаимодействия в выбранной МКС и состоит из двух разделов. В первом разделе этой главы приводится прогнозирование характера физико-химического взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах ограничения, являющихся основой для разбиения исследуемой шестикомпонентной системы. Во втором разделе приведено разбиение системы $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br$ на симплексы.

В первом разделе второй главы рассмотрены и применены методы прогнозирования характера физико-химического взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах, которые позволяют исключить некорректные данные и сократить объем экспериментальных исследований. Для прогнозирования характера физико-химического взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах использован анализ морфологии ликвидусов рядов систем $K_1, K_2...K_n // A$ или $K // A_1, A_2, ...A_n$ (где $K_1, K_2, ...K_n$ - катионы, $A, A_2, ...A_n$ - анионы) и применен ряд эмпирических правил прогноза.

Хорошие результаты при прогнозировании типа физико-химического взаимодействия дает анализ по критериям, зависящим от радиусов ионов, образующих систему.

Предложен метод теоретического прогнозирования характера диаграмм плавкости двух- и трехкомпонентных систем. В основу теоретических расчетов положены данные по радиусам катионов и анионов солей, образующих двух- и трехкомпонентные системы.

Тип физико-химического взаимодействия в двухкомпонентных системах с общим анионом определен, используя параметр λ , учитывающий разности ионных радиусов металлов, образующих двухкомпонентную систему:

$$\lambda = \frac{R_1 - R_2}{\max(R_1, R_2)} \times 100\%, \quad (1)$$

где R_1 и R_2 - ионные радиусы щелочных металлов, нм

Ранее отмечалось, что образование непрерывных рядов твердых растворов между компонентами наблюдается при значениях параметра $\lambda \approx 10$. Расчеты, проведенные для галогенидных систем, показали, что в зависимости от типа аниона граница образования непрерывных рядов твердых растворов не является постоянной и изменяется от $\lambda \approx 20$ для фторидов до $\lambda \approx 34$ для иодидов. График зависимости типа взаимодействия в бинарных системах щелочных металлов, характеризующегося параметром λ , от ионного радиуса галогена приведен на рис. 1.

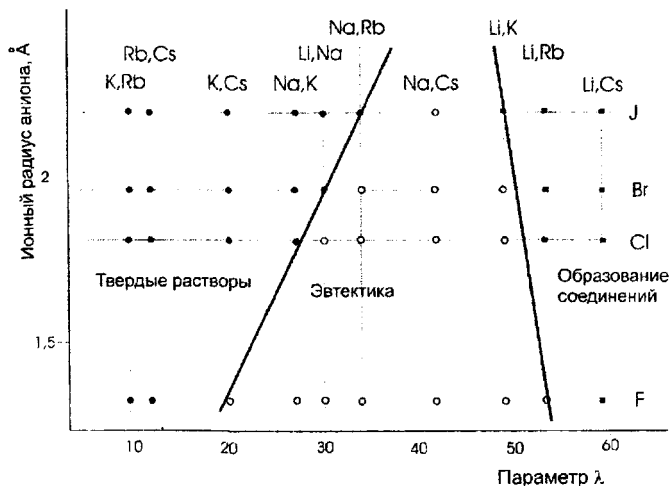


Рис. 1. Зависимость ионного радиуса галогена от параметра λ для бинарных систем

При больших значениях параметра λ в системах образуются соединения, причем наблюдается переход от образования инконгруэнтно плавящихся

соединений к соединениям с конгруэнтным плавлением. При дальнейшем увеличении параметра можно предположить образование не одного, а двух или более соединений. Анализ рис. 1 позволил уточнить характер физико-химического взаимодействия в системе *LiBr-NaBr*. Система *LiBr-NaBr*, ранее считавшаяся эвтектической, отнесена к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов. Кроме того, выявленный общий характер зависимости для галогенидов позволил осуществить прогноз характера физико-химического взаимодействия в неисследованных системах *LH-Nal*, *Lil-Csl*. Система *Lil-Nal* относится к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов. Система *Lil-Csl* является эвтектической. Полученные границы параметра λ для двухкомпонентных систем использованы для прогноза образования непрерывного ряда твердых растворов в трехкомпонентных галогенидных системах из щелочных металлов с общим анионом. В работе предложено рассчитывать λ для трехкомпонентных систем по следующей формуле:

$$\lambda = \frac{1}{3} \times \left((a_{ab} + c_{bc}) \frac{|R_a - R_c|}{\max(R_a, R_c)} + (b_{ab} + c_{ac}) \frac{|R_b - R_c|}{\max(R_b, R_c)} + (a_{ac} + b_{bc}) \frac{|R_a - R_b|}{\max(R_a, R_b)} \right), \quad (2)$$

где a_{ab} , a_{ac} – мольные вклады компонента *A* соответственно в двухкомпонентных ограничивающих системах *AB* и *AC*; b_{ab} , b_{bc} – мольные вклады компонента *B* соответственно в двухкомпонентных ограничивающих системах *AB* и *BC*; c_{ac} , c_{bc} – мольные вклады компонента *C* соответственно в двухкомпонентных ограничивающих системах *AC* и *BC*; R_a , R_b , R_c – радиусы ионов компонентов *A*, *B*, *C* соответственно.

Формула (2) отличается от (1) не только введением еще одного компонента, она учитывает и мольный вклад каждого из компонентов. Значение полученного параметра λ для трехкомпонентных систем с общим анионом и характер физико-химического взаимодействия в соответствующих системах приведены в таблице 1 и нанесены на диаграмму (рис. 2).

При нанесении значения параметра λ для тройных систем, вычисленных по (2), на диаграмму зависимости λ от радиуса аниона (для двойных систем) можно выделить тройные системы, в которых происходит распад линий моновариантных равновесий и, как следствие, образование значительных концентрационных областей (более 10 %) существования полной взаимной растворимости в твердом состоянии. Значение параметра κ для таких систем лежит в области 1. Во второй области (рис. 2) расположены системы, в которых существуют моновариантные равновесия во всей концентрационной области, т.е. возможно образование непрерывных рядов твердых растворов поясного типа или эвтектики. В третью область не попала ни одна система, что позволяет сделать вывод, что тройных соединений в данных трехкомпонентных системах не образуется.

Таким образом, для галогенидов щелочных металлов установлены границы перехода типа физико-химического взаимодействия от систем с образованием твердых растворов к системам эвтектического типа и далее к

системам с образованием соединений. Впервые проанализировано влияние радиуса аниона на тип взаимодействия в ряду рассматриваемых систем: с увеличением радиуса аниона граница образования твердых растворов смещается в сторону с большим значением параметра λ . На основании установленных границ проведен прогноз характера физико-химического взаимодействия в трехкомпонентных системах.

Таблица 1.

Значения параметра λ и характер физико-химического взаимодействия для
трехкомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов

№ п/п	Система	Галоген							
		F		Cl		Br		I	
		λ	Тип взаимодействия	λ	Тип взаимодействия	λ	Тип взаимодействия	λ	Тип взаимодействия
1	Li - Na - K	36,6	E	37,1	E, P ₁ , P ₂	37,5	т.р.	36,3	-
2	Li - Na - Rb	41,2	E	40,7	E	41,4	E, т.р.	40,1	-
3	Li - Na - Cs	47,6	E, D	46,1	E, P ₁ , P ₂ , P ₃ , P ₄	40,2	т.р.	44,4	-
4	Li - K - Cs	42,1	E, D, E	44,5	E, P ₁ , P ₂ , P ₃	45,8	E, e	44,4	-
5	Li - K - Rb	37,7	E, P	39,6	E	40,8	E	37,8	-
6	Li - Rb - Cs	40,3	т.р., D, т.р.	41,6	E	45,5	E, P ₁ , P ₂ , P ₃	43,4	-
7	Na - K - Rb	22,2	т.р.	23,5	E	23,9	т.р.	24,6	т.р.
8	Na - K - Cs	27,4	E	30,2	E	29,8	т.р.	30,5	E
9	Na - Rb - Cs	25,4	т.р.	28,2	M	28,8	т.р.	29,3	M
10	K - Rb - Cs	13,4	т.р.	14,1	т.р.	14,4	т.р.	14,0	-

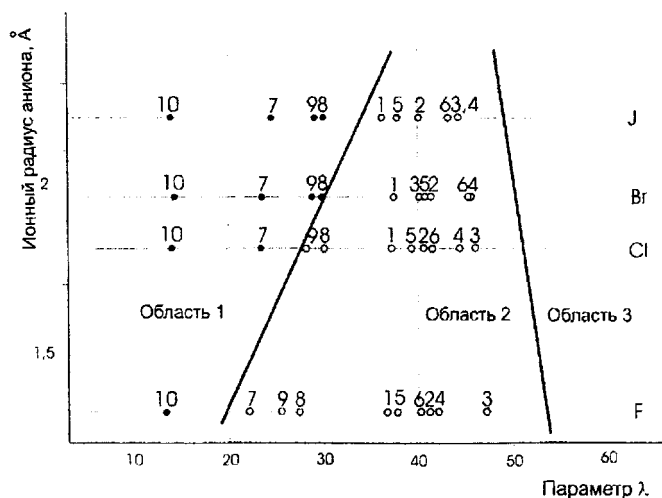


Рис. 2. Зависимость ионного радиуса галогена от параметра λ для трехкомпонентных систем

Во втором разделе главы 2 приведено разбиение на симплексы шестикомпонентной системы $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br$ и всех ее элементов ограничения, включающих шесть пятикомпонентных и пятнадцать четырехкомпонентных систем. Развертка граневых двух- и трехкомпонентных систем шестикомпонентной бромидной системы $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br$, построенная на основании данных литературы и дополненная данными по системам, изученных автором, представлена на рис 3.

Разбиение системы $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br$ и элементов ее ограничения проведено с применением элементов теории графов. В данной работе использовался алгоритм разбиения полиэдров составов, разработанный для физико-химических систем с образованием точек неинвариантного равновесия, и модифицированный для систем, осложненных образованием «внутренних секущих» и наличием твердых растворов различного типа. Исходной информацией явилось положение стабильных секущих элементов в системах низшей размерности. Разбиение проведено с учетом образования соединений $K_2BaBr_2, Rb_2BaBr_2, Cs_2BaBr_2$. Двойные соединения $LiCsBr_2, LiRbBr_2, CsBa_2Br_5$ и Rb_2BaBr_4 «выклиниваются» в некоторых трехкомпонентных системах, поэтому при разбиении ряда четырехкомпонентных систем и систем большей мерности эти соединения не учитываются. При разбиении учитывалось образование твердых растворов как между компонентами $LiBr$ и $NaBr, RbBr$ и $CsBr, KBr$ и $CsBr, KBr$ и $NaBr, KBr$ и $RbBr$, так и между соединениями $LiRbBr_2$ и $LiRbBr_2, RbBa_2Br_5$ и $CsBa_2Br_5; Rb_2BaBr_4$ и $Cs_2BaBr_4; K_2BaBr_2$ и Cs_2BaBr_2 . Никаких тройных соединений и других двойных, кроме указанных на развертке (рис.3), не обнаружено. Фазовый состав основных секущих элементов систем, определяющих разбиение, подтвержден данными РФА. Для разбиения систем составлялись матрицы смежности, на основании которых записывали логические уравнения. Решение логического уравнения позволило выделить симплексы систем $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br$, для всех систем, входящих в шестикомпонентную систему, построены древа фаз.

Матрица смежности системы $LiBr-NaBr-KBr-RbBr-CsBr-BaBr_2$ представлена в табл. 2. Составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_3+X_6)(X_4+X_6)(X_5+X_6)$$

В результате решения логического выражения с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязанных графов:

$$\{1.X3X4X5 \quad 2.X6\}$$

Путем выписывания недостающих вершин для несвязанных графов, получена совокупность симплексов:

- $X_1X_2X_3X_4X_5X_6 = LiBr - NaBr - KBr - RbBr - CsBr - K_2BaBr_2 - Rb_2BaBr_4 - Cs_2BaBr_4$
- $X_1X_2X_6X_3X_4X_5 = LiBr - NaBr - BaBr_2 - K_2BaBr_2 - Rb_2BaBr_4 - Cs_2BaBr_4$

Общие элементы смежных симплексов образуют стабильный секущий элемент: $LiBr - NaBr - K_2BaBr_2 - Rb_2BaBr_4 - Cs_2BaBr_4$

Теоретический анализ системы, включающий прогнозирование характера физико-химического взаимодействия и разбиение системы на симплексы, позволил выделить фазовый комплекс изучаемой системы и перейти к изучению фазовых равновесий.

Таблица 2.

Матрица смежности системы LiBr-NaBr-KBr-RbBr-CsBr-BaBr.

	Индекс	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₃₆	X ₄₆	X ₅₆
LiBr	X ₁	1	1	1	1	1	1	1	1	1
KBr	X ₂		1	1	1	1	1	1	1	1
KBr	X ₃			1	1	1	0	1	1	1
RbBr	X ₄				1	1	0	1	1	1
CsBr	X ₅					1	0	1	1	1
BaBr ₂	X ₆						1	1	1	1
K ₂ BaBr ₄	X ₃₆							1	1	1
Rb ₂ BaBr ₄	X ₄₆								1	1
Cs ₂ BaBr ₄	X ₅₆									1

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования двух-, трех- и четырехкомпонентных систем, входящих в изучаемую систему *Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br*.

Инструментальное обеспечение исследований. Для экспериментального изучения физико-химического взаимодействия использован комплекс методов. Основным методом исследования фазовых равновесий служил дифференциальный термический анализ (ДТА). В качестве датчика термо-э.д.с. использована платина-платинородиевая комбинированная термопара. Для регистрации кривых ДТА применяли электронный автоматический потенциометр КСП-4. Скорость нагрева (охлаждения) образцов в печи составляла 10...15 град/мин. Индифферентным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "ч.д.а."

Для контроля чистоты исходных реактивов и твердых фаз, кристаллизующихся в системах, использовался рентгенофазовый анализ (РФА), проводившийся на дифрактометре ДРОН-2. Скорость съемки-1 град/мин. Образцы для РФА отжигались в течение 4 часов в платиновых тиглях при температуре на 10...20 °С ниже температур конечного затвердевания расплавов, закаливались во льду, перетирались в агатовой ступке и запрессовывались в кюветы. Идентификация фаз осуществлялась по межплоскостным расстояниям *d* (нм) и относительным интенсивностям рефлексов / (%) с использованием картотеки ASTM и программы PCPDFWIN.

В работе исследованы 10 двухкомпонентных, 10 трехкомпонентных и 3 четырехкомпонентные системы. Из них впервые исследованы 5 трехкомпонентных и 3 четырехкомпонентные системы. Исследование остальных систем было проведено в связи с тем, что данные литературы по системам противоречивы.

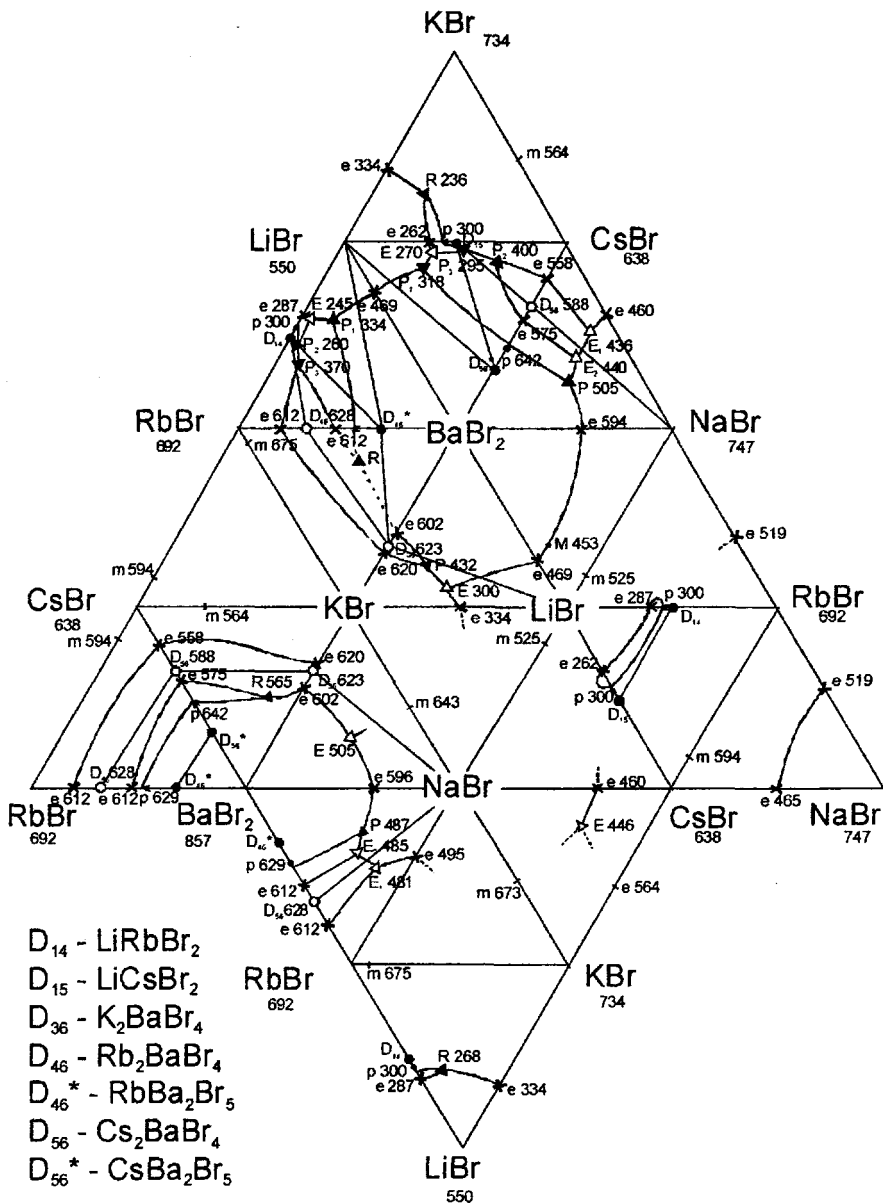
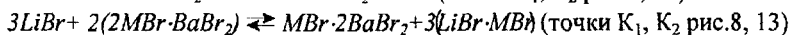
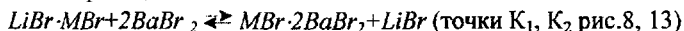


Рис. 3. Элементы ограничения шестикомпонентной бромидной системы $\text{Li, Na, K, Rb, Cs, Ba} // \text{Br}$

Двухкомпонентные системы. Проведен уточняющий эксперимент 10 двухкомпонентных систем: $NaBr-RbBr$, $NaBr-CsBr$, $NaBr-BaBr_2$, $LiBr-BaBr_2$, $LiBr-CsBr$, $KBr-BaBr_2$, $CsBr-BaBr_2$, $LiBr-NaBr$, $KBr-CsBr$, $NaBr-KBr$. Из них первые 7 - эвтектического типа. В системе $LiBr-CsBr$ образуется соединение инконгруэнтного плавления $LiBr-CsBr$. В системе $KBr-BaBr_2$ - соединение конгруэнтного плавления $2KB_2BaBr_2$. В системе $CsBr-BaBr_2$ образуется два соединения: $CsBr-2BaBr_2$ инконгруэнтного и $2CsBrBaBr_2$ конгруэнтного плавления. В трех системах ($LiBr-NaBr$, $KBr-CsBr$, $NaBr-KBr$) образуются непрерывные ряды твердых растворов с минимумом.

Трехкомпонентные системы. Исследовано 10 трехкомпонентных систем: $LiBr-NaBr-BaBr_2$, $CsBr-RbBr-BaBr_2$, $NaBr-KBr-BaBr_2$, $CsBr-KBr-BaBr_2$, $NaBr-RbBr-BaBr_2$, $NaBr-CsBr-BaBr_2$, $LiBr-CsBr-RbBr$, $NaBr-KBr-RbBr$, $LiBr-CsBr-BaBr_2$, $LiBr-RbBr-BaBr_2$. Из них впервые были исследованы 5 системы: $LiBr-NaBr-BaBr_2$ (рис. 4), $CsBr-RbBr-BaBr_2$ (рис. 5), $NaBr-KBr-BaBr_2$ (рис. 6, 7), $LiBr-CsBr-BaBr_2$ (рис. 8, 9), $CsBr-KBr-BaBr_2$ (рис. 10). Из впервые исследованных систем две системы эвтектического типа ($LiBr-CsBr-BaBr_2$, $NaBr-KBr-BaBr_2$), а три относятся к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов. В системе $LiBr-MBr-BaBr_2$ ($M=Cs, Rb$) установлено протекание химических реакций:



В системе $CsBr-KBr-BaBr_2$ происходит «выклинивание» соединения $2CsBr-BaBr_2$. В четырех трехкомпонентных системах ($NaBr-RbBr-BaBr_2$, $NaBr-CsBr-BaBr_2$ (рис. 11,12), $LiBr-CsBr-RbBr$, $LiBr-RbBr-BaBr_2$ (рис. 13, 14)), исследованных повторно, установлен характер физико-химического взаимодействия, отличающийся от описанного в исследованиях других авторов.

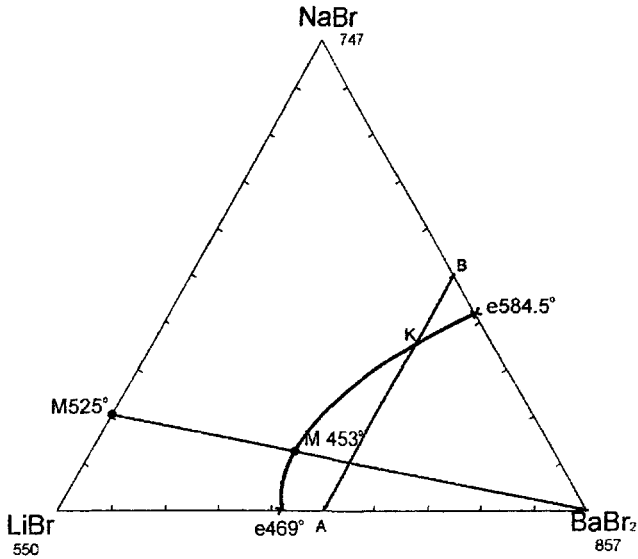
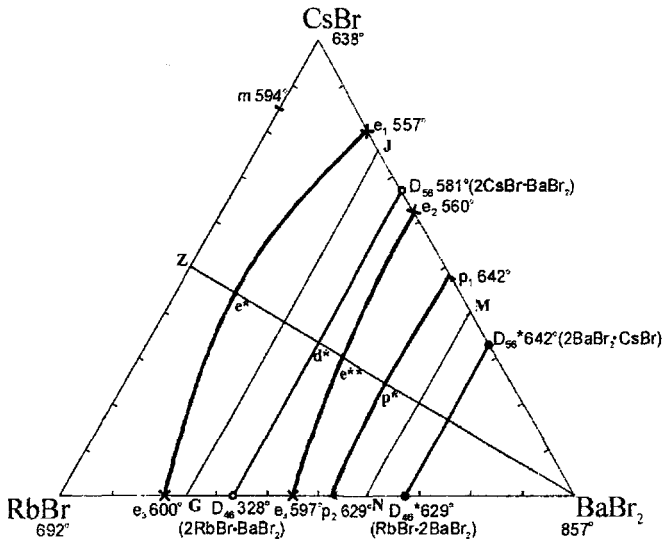
Пять из изученных систем относятся к системам эвтектического типа, а в пяти отмечено образование непрерывных рядов твердых растворов.

Четырехкомпонентные системы. Впервые изучены три четырехкомпонентных системы: $NaBr-KBr-RbBr-CsBr$ (рис. 15, 16, 17), $NaBr-KBr-CsBr-BaBr_2$, $LiBr-NaBr-KBr-CsBr$. Все системы относятся к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов.

Характеристики точек невариантного равновесия всех исследованных систем приведены в табл. 3.

В четвертой главе проведено обсуждение результатов прогнозирования характера физико-химического взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах, образованных галогенидами щелочных металлов и бария. Данные прогноза подтверждены экспериментальными исследованиями (ДТА и РФА).

Проанализированы результаты разбиения и теоретического анализа шестикомпонентной системы $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Br$. Теоретический анализ показал, что в четырехкомпонентных системах и системах большей мерности эвтектические точки отсутствуют.

Рис. 4. Концентрационный треугольник системы LiBr-NaBr-BaBr_2 Рис. 5. Концентрационный треугольник системы CsBr-RbBr-BaBr_2

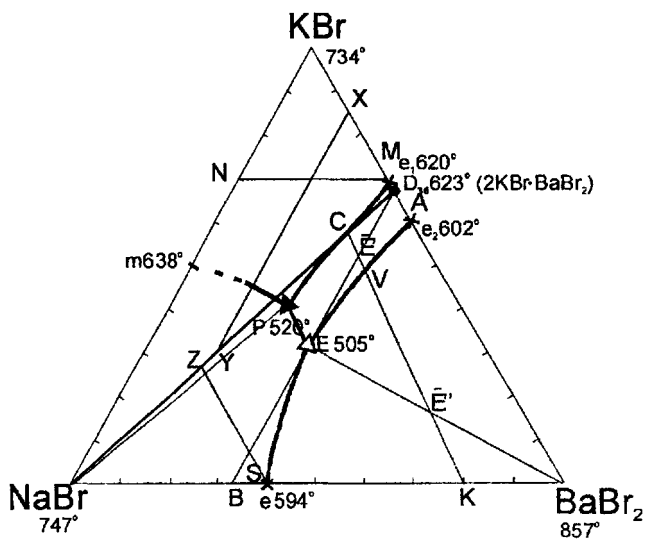


Рис. 6. Концентрационный треугольник системы $NaBr-KBr-BaBr_2$

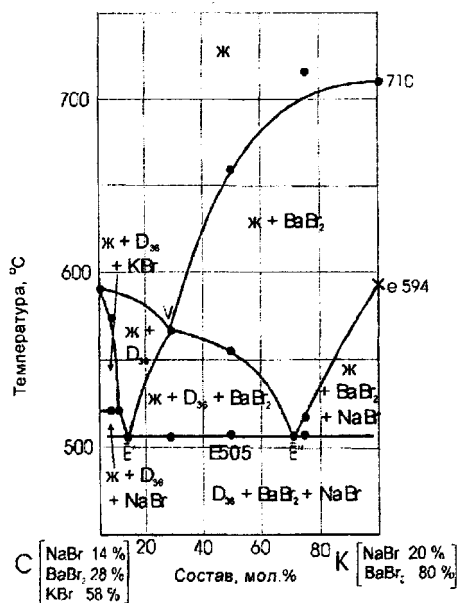


Рис. 7. Диаграмма состояния политермического разреза СК системы $NaBr-KBr-BaBr_2$

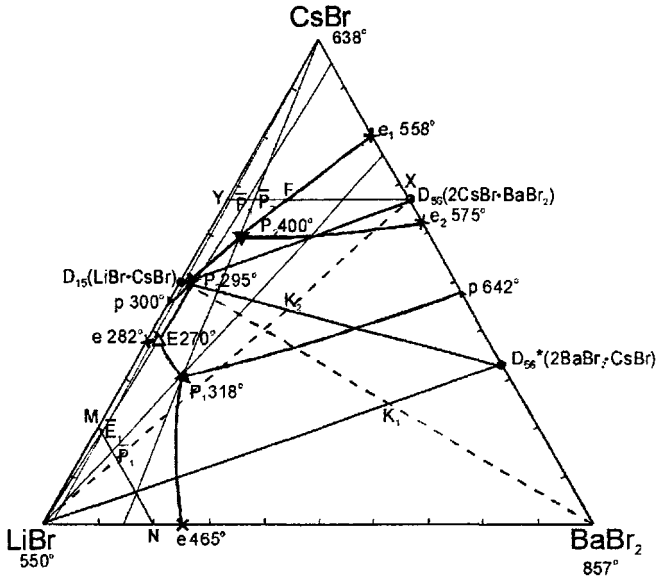


Рис. 8. Концентрационный треугольник системы $\text{LiBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$

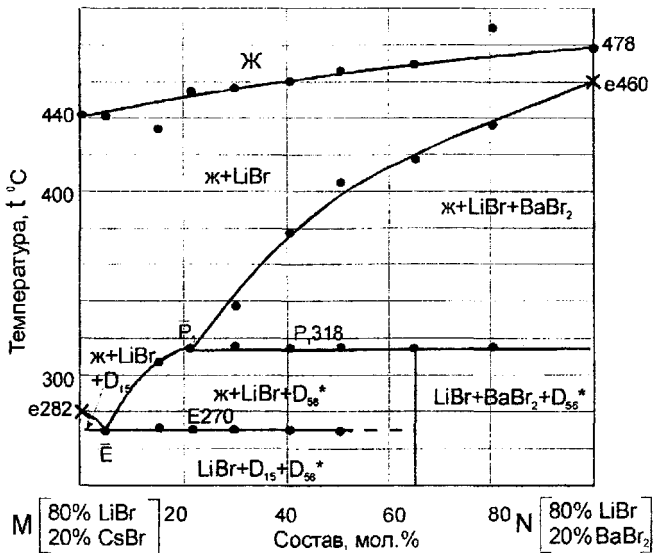
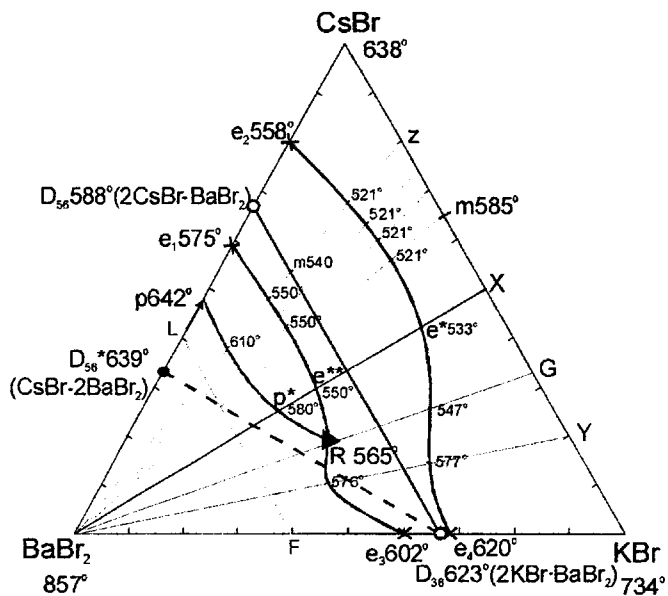
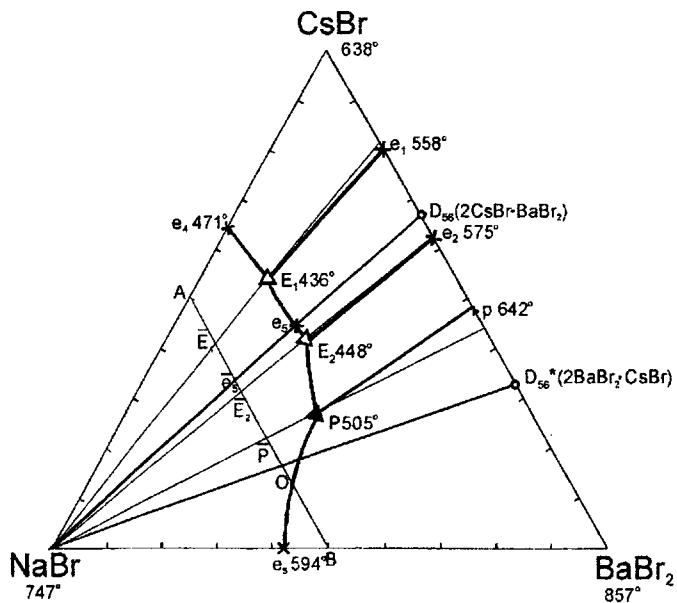


Рис. 9. Диаграмма состояния политермического разреза MN системы $\text{LiBr}-\text{CsBr}-\text{BaBr}_2$

Рис. 10. Концентрационный треугольник системы $CsBr-KBr-BaBr_2$ Рис. 11. Концентрационный треугольник системы $CsBr-NaBr-BaBr_2$

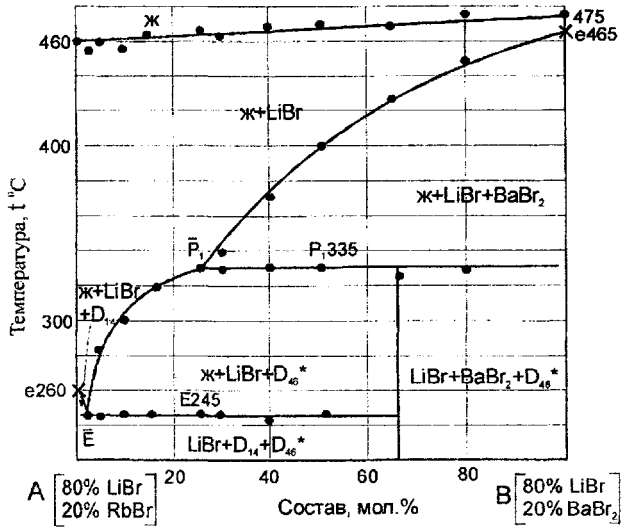


Рис. 14. Диаграмма состояния политермического разреза АВ системы LiBr-RbBr-BaBr_2

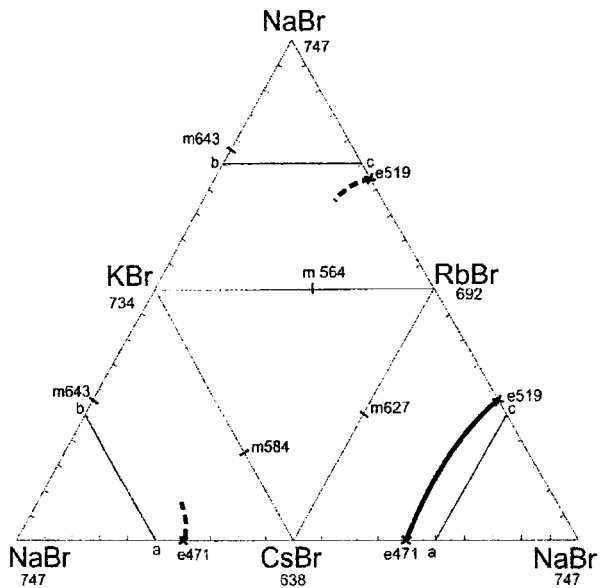


Рис. 15. Развертка граней концентрационного тетраэдра системы $\text{NaBr-KBr-RbBr-CsBr}$

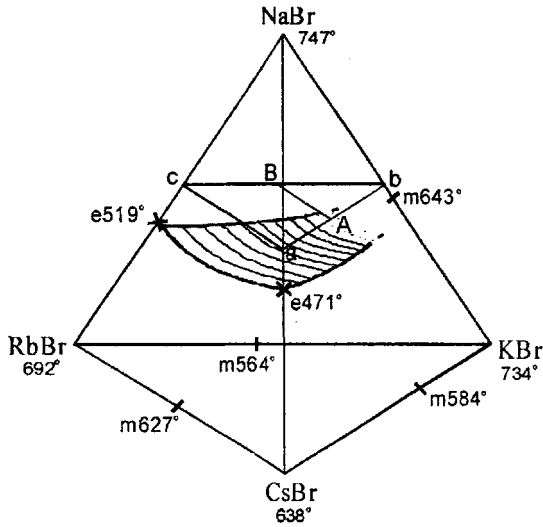


Рис. 16. Объем кристаллизации четырехкомпонентной системы $NaBr-KBr-RbBr-CsBr$

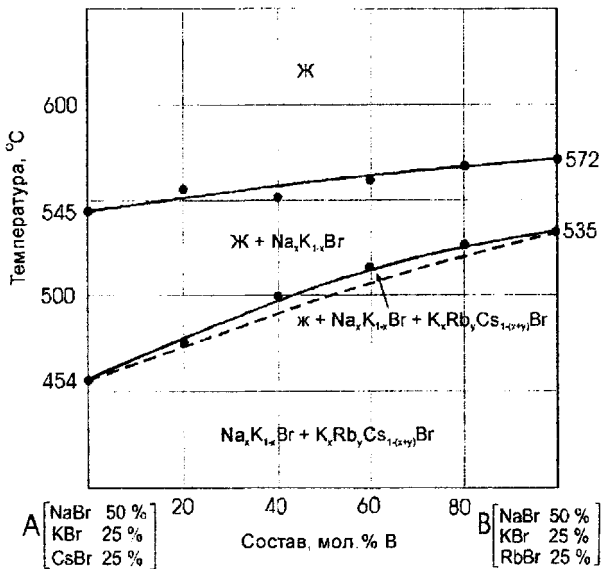


Рис. 17. Политермический разрез $A\bar{B}$ сечения abc системы $NaBr-KBr-RbBr-CsBr$

Таблица 3.

Характеристики точек невариантного равновесия в исследованных системах

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %			Температура плавления, °С	$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m S$ Дж/мольК
		1	2	3			
Двухкомпонентные системы							
LiBr-NaBr	н.р.т.р. с min	20	80	–	525	18,75	23,50
NaBr-RbBr	эвтектика	44	56	–	519	23,38	32,05
KBr-BaBr ₂	эвтектика	56	44	–	602	17,47	19,97
	дистектика	66,6	33,3	–	623		
	эвтектика	68	32	–	620	18,74	20,99
NaBr-CsBr	эвтектика	60	40	–	471	27,57	37,06
KBr-CsBr	н.р.т.р. с min	35	65	–	584	22,70	26,49
NaBr-BaBr ₂	эвтектика	60	40	–	590	37,35	43,28
CsBr-BaBr ₂	эвтектика	59	41	–	560	25,57	30,70
	дистектика	66,6	33,3	–	581		
	эвтектика	80	20	–	557	26,68	32,15
	перитектика	47	53	–	639		
LiBr-BaBr ₂	эвтектика	75	25	–	465	12,33	16,70
LiBr-CsBr	эвтектика	60	40	–	283	8,05	13,9
	перитектика	55	45	–	303		
NaBr-KBr	н.р.т.р. с min		(40-60)	–	627		
Трехкомпонентные системы							
NaBr-RbBr-BaBr ₂	эвтектика	50	43	7	481	21,37	28,34
	перитектика	47	35	18	488		
	эвтектика	34	52	14	485	26,99	35,60
LiBr-NaBr-BaBr ₂	н.р.т.р. с min	62	15	23	453		
LiBr-RbBr-BaBr ₂	эвтектика	60	39	1	245	10,40	20,08
	перитектика	60	30	10	335		
	перитектика	47,5	50	2,5	260		
	перитектика	38,3	55	6,7	370		
LiBr-CsBr-BaBr ₂	эвтектика	59	29	2	270	11,08	20,41
	перитектика	60	31	9	318		
	перитектика	33	60	7	400		
	перитектика	51	47,5	1,5	295		
NaBr-CsBr-BaBr ₂	эвтектика	35,5	54,5	12	436	16,25	22,92
	перитектика	39	27	34	505		
	эвтектика	33,5	42,1	34,4	440	13,81	19,58
CsBr-RbBr-BaBr ₂	н.р.т.р.	–	–	–			
LiBr-CsBr-RbBr	н.р.т.р.	–	–	–			
NaBr-KBr-BaBr ₂	эвтектика	36	30,7	33,3	505	23,43	30,11
	перитектика	–	–	–	520		
CsBr-KBr-BaBr ₂	выклинивание	20	36	44	565		
NaBr-KBr-RbBr	н.р.т.р.						
Четырехкомпонентные системы							
NaBr-KBr-RbBr-CsBr	н.р.т.р.	–	–	–			
NaBr-KBr-CsBr-BaBr ₂	н.р.т.р.	–	–	–			
LiBr-NaBr-KBr-CsBr	н.р.т.р.	–	–	–			

Примечание: н.р.т.р. - непрерывный ряд твердых растворов без экстремумов;
н.р.т.р. с min - непрерывный ряд твердых растворов с минимумом

ВЫВОДЫ

1. С применением теории графов проведено разбиение шестикомпонентной системы $Li, Na, K, Rb, Cs, Ba // Bg$ и ограняющих ее 15 четырехкомпонентных и 6 пятикомпонентных систем. В 18 системах древа фаз имеют линейную структуру. Показано, что в четырех-, пяти- и шестикомпонентных системах точки невариантных равновесий отсутствуют.

2. Предложен метод прогнозирования типа физико-химического взаимодействия в двухкомпонентных и трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов, основанный на сопоставлении ионных радиусов катионов щелочных металлов. На основе прогноза определен тип физико-химического взаимодействия, в том числе для семи систем из иодидов щелочных металлов, информация по которым отсутствовала. Данные прогноза экспериментально подтверждены для систем: $LiBr-CsBr-RbBr$, $NaBr-KBr-RbBr$. В системе $NaBr-KBr-RbBr$ показано отсутствие тройного соединения. Сделан вывод о том, что тройные соединения в системах из бромидов щелочных металлов не образуются.

3. Получена информация о фазовых равновесиях в 10 двухкомпонентных, 10 трехкомпонентных, 3 четырехкомпонентных системах, из которых 8 исследовано впервые. Из них 12 систем являются эвтектическими: $NaBr-RbBr$, $KBr-BaBr_2$, $NaBr-CsBr$, $NaBr-BaBr_2$, $CsBr-BaBr_2$, $LiBr-BaBr_2$, $LiBr-CsBr$, $NaBr-RbBr-BaBr_2$, $NaBr-CsBr-BaBr_2$, $LiBr-CsBr-BaBr_2$, $LiBr-RbBr-BaBr_2$, $NaBr-KBr-BaBr_2$. В системах $NaBr-RbBr$ и $KBr-BaBr_2$ наблюдается образование ограниченных твердых растворов. Остальные 11 исследованных систем относятся к системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов: $IJBr-NaBr$, $KBr-CsBr$, $NaBr-KBr$, $LiBr-NaBr-BaBr_2$, $CsBr-RbBr-BaBr_2$, $LiBr-CsBr-RbBr$, $NaBr-KBr-RbBr$, $CsBr-KBr-BaBr_2$, $NaBr-KBr-RbBr-CsBr$, $NaBr-KBr-CsBr-BaBr_2$, $LiBr-NaBr-KBr-CsBr$. В системе $CsBr-KBr-BaBr_2$ происходит выклинивание соединения $CsBa_2Br_5$.

4. Для эвтектических составов, выявленных в процессе исследования, определены удельные энтальпии плавления и рассчитаны энтропии плавления. Выявленные низкотемпературные эвтектические составы в системах $LiBr-CsBr-BaBr_2$ (270°C), $LiBr-RbBr-BaBr_2$ (245°C), $NaBr-RbBr-BaBr_2$ (481°C), $NaBr-CsBr-BaBr_2$ (436°C) и $NaBr-KBr-BaBr_2$ (505°C) могут быть использованы в качестве расплавленных электролитов в средне- и высокотемпературных химических источниках тока и в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов.

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ:

1. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Кондратюк КМ. Исследование трехкомпонентной системы $NaBr-RbBr-BaBr_2$ // Изв. СНЦ РАН. Спец. выпуск «Химия и хим. технология». Самара, 2003. С. 9-11.

2. Данилушкина Е.Г., Кондратюк ИМ., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс пятикомпонентной бромидной системы $LiBr-NaBr-KBr-RbBr-CsBr$ // Журн. неорган. химии. 2003. Т.48. Вып. 11 С. 1898-1901.

3. Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Трехкомпонентная система $NaBr-CsBr-BaBr_2$ // Журн. неорган. химии. 2004. Т.49. вып. 7 С. 1188-1191.
4. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М. Исследование трехкомпонентной системы $LiBr-NaBr-BaBr_2$ // Материалы XIII Всерос. конф. по термин, анализу. Самара: Самар. гос. арх.-стр. акад. 2003. С. 51-52.
5. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М. Исследование двухкомпонентных систем $Na,Rb//Br$, $K,Cs//Br$, $Na,Cs//Br$ // Материалы XIII Всерос. конф. по термин, анализу. Самара: Самар. гос. арх.-стр. акад. 2003. С. 52-53.
6. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М. Система из бромидов бария, рубидия и натрия // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии// Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых. Саратов: Юл, 2003. С. 17.
7. Данилушкина Е.Г., Дворянова Е.М. Исследование двухкомпонентной системы $KBr-BaBr_2$ // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии// Тез. докл. IV Всерос. конф. молодых ученых. Саратов: Юл, 2003. С. 18.
8. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М. Фазовый комплекс пятикомпонентной бромидной системы $LiBr-NaBr-KBr-RbBr-CsBr$ // Тез. докл. Межд. конф. «Физико-химический анализ жидкофазных систем». Саратов: СГУ, 2003. С. 159.
9. Данилушкина Е.Г., Фролов Е.И., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной системы $KBr-CsBr-BaBr_2$ // Докл. IX Межд. конф. «Физико-химические процессы в неорганических материалах» посвящ. 50-ти летию КемГУ. 22-25 сент. В 2-х томах. Кемерово: Кузбасвузиздат, 2004. Т.1, С.523-525.
10. Данилушкина Е.Г., Фролов Е.И., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К., Захаров В.В., Архипов Г.Г., Баталов Н.Н. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Bi , Ni // $Г$, Be // Тез. докл. VIII Межд. конф. «Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах». Екатеринбург: Изд. дом «Зебра». 2004. С.68-69.
11. Дворянова Е.М., Кондратюк И.М., Данилушкина Е.Г. Изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах из бромидов и фторидов щелочных и щелочноземельных элементов // Тез. докл. Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург. 2004. С. 105.
12. Данилушкина Е.Г., Кондратюк И.М., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной системы $LiBr-CsBr-RbBr$ // Тез. докл. Всерос. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы». Екатеринбург. 2004. С. 104.

Подписано в печать 16.02.05

Тираж 100 экз. Заказ № 940

Отпечатано на ризографе.

Самарский государственный технический университет.

Отдел типографии и оперативной полиграфии.

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.

02.00

22 MAP 2005

97