НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 8, с. 852–860

УДК 541.123.6+549.76

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$

© 2021 г. М. А. Сухаренко[1, *], И. К. Гаркушин[1], А. В. Зубкова[1]

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

*e-mail: sukharenko_maria@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2021 г.
После доработки 08.04.2021 г.
Принята к публикации 09.04.2021 г.

Проведено разбиение на симплексы термодинамическим методом, описано химическое взаимодействие и построено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$. Проведен расчет температур плавления и составов эвтектических сплавов двойной $BaBr_2$–$BaSO_4$, квазидвойной $NaBr$–$BaSO_4$ систем методом Шредера, а также стабильных треугольников $NaBr$–$BaBr_2$–$BaSO_4$ и $NaBr$–Na_2SO_4–$BaSO_4$ трехкомпонентной взаимной системы методом Мартыновой–Сусарева. Методом ДТА подтверждено разбиение системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ и проведено экспериментальное исследование фазовых треугольников. Выявлены температуры плавления и составы сплавов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий. Описаны равновесные состояния для каждого элемента тройной взаимной системы, построено древо кристаллизации. Проведен расчет основных термодинамических параметров тройных эвтектических сплавов.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, сульфат бария, эвтектика

DOI: 10.31857/S0002337X21080303

ВВЕДЕНИЕ

Сульфат бария в силу низкой растворимости в воде и в соляной кислоте не является токсичным для организма человека в отличие от всех растворимых солей бария, поэтому его применяют в качестве рентгеноконтрастного вещества для рентгенографического исследования органов пищеварения, а также в качестве контрастирующего агента в хирургии [1–3], так как тяжелые атомы бария хорошо поглощают рентгеновское излучение.

Мелкодисперсный сульфат бария применяется в нефтедобыче для приготовления буровых растворов. Этот способ можно реализовать непосредственно в условиях буровой, что обеспечит существенную экономию времени и средств [4].

Поскольку сульфат бария нерастворим в органических растворителях, он применяется как клеевая краска. Он используется также в качестве наполнителя для фото- и писчей бумаги, для линолеума и пластмасс и для некоторых лакокрасочных материалов [5, 6]. Ионы бария способствуют окрашиванию пламени в зеленый цвет, поэтому сульфат бария применяют как цветовой компонент для пиротехнических средств.

Благодаря столь широкой области применения свойства сульфата бария (оптические, люминесцентные, радиационные) исследуются во всем мире [7, 8], предлагаются методы получения наночастиц и нанопоршков $BaSO_4$ [9].

Исследование фазовых диаграмм различных солевых систем, включающих сульфат бария, является актуальной задачей современного материаловедения, поскольку разработка новых составов и изучение их свойств невозможны без детального исследования фазовых диаграмм [10].

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$, а также расчет термодинамических параметров тройных эвтектических сплавов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Исследована фазовая диаграмма трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Cl^-,SO_4^{2-}$ [11], в которой протекает реакция обмена

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4 + 2NaCl.$$

Таблица 1. Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ

Вещество	M, г/моль	$t_{пл}$, °C	Полиморфный переход, °C	$\Delta_f H°*$, кДж/моль	$\Delta_f G°*$, кДж/моль	Источник
NaBr	102.89	747.00	–	–361.19	–349.13	[11]
Na_2SO_4	142.04	884.00	714.00	–1389.50	–1271.73	[11]
$BaBr_2$	297.14	857.00		–757.81	–738.72	[12]
$BaSO_4$	233.43	1580.00	1150.00	–1459.85	–1348.78	[12]

Квадрат составов данной системы разбивается стабильной диагональю $NaCl–BaSO_4$ на два стабильных треугольника – $NaCl–BaCl_2–BaSO_4$ и $NaCl–Na_2SO_4–BaSO_4$, в каждом из которых образуется тройная эвтектика. Предполагается, что фазовая диаграмма трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ будет иметь одинаковую топологию с системой $Na^+,Ba^{2+}\|Cl^-,SO_4^{2-}$.

Трехкомпонентная взаимная система Na^+, $Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ состоит из четырех индивидуальных веществ. Термические и термодинамические свойства простых веществ, входящих в состав системы, приведены в табл. 1 [12, 13]. Элементами огранения трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ являются четыре двухкомпонентные эвтектические системы: $NaBr–BaBr_2$, $NaBr–Na_2SO_4$, $Na_2SO_4–BaSO_4$, $BaBr_2–BaSO_4$ [14–16].

Разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы провели термодинамическим методом [17]. В системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ в точке полной конверсии K протекает реакция обмена

$$BaBr_2 + Na_2SO_4 \rightleftarrows 2NaBr + BaSO_4.$$

По данным, представленным в табл. 1, провели термодинамический расчет $\Delta_r H^\circ_{298}$ и $\Delta_r G^\circ_{298}$:

$$\Delta_r H^\circ_{298} = 2\Delta_f H^\circ_{298}(NaBr) + \Delta_f H^\circ_{298}(BaSO_4) - (\Delta_f H^\circ_{298}(BaBr_2) + \Delta_f H^\circ_{298}(Na_2SO_4) = 2(-361.19) + (-1459.85) - ((-757.81) + (-1389.50)) = -39.92 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = 2\Delta_f G^\circ_{298}(NaBr) + \Delta_f G^\circ_{298}(BaSO_4) - (\Delta_f G^\circ_{298}(BaBr_2) + \Delta_f G^\circ_{298}(Na_2SO_4) = 2(-349.13) + (-1348.78) - ((-738.72) + (-1271.73)) = -36.59 \text{ кДж/моль}.$$

Таким образом, для стандартных условий получаем

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -34.9 \text{ кДж}, \ \Delta_r G^\circ_{298} = -36.6 \text{ кДж}.$$

Как видно из термодинамических характеристик, равновесие смещено в сторону пары солей NaBr и $BaSO_4$. Это будет стабильная диагональ квадрата составов.

Рассчитаем тепловой эффект и энергию Гиббса для этой реакции при температуре, приближенной к температуре начала реакции. Для этого воспользуемся данными [18]. Предположим, что реакция начинает протекать при 900 K. Исходные данные для расчета при этой температуре сведены в табл. 2

$$\Delta_r H_{900} = 2\Delta_f H_{900}(NaBr) + \Delta_f H_{900}(BaSO_4) - (\Delta_f H_{900}(BaBr_2) + \Delta_f H_{900}(Na_2SO_4) = 2(-374.95) + (-1532.90) - ((-784.52) + (-1429.64)) = -68.64 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_r G_{900} = 2\Delta_f G_{900}(NaBr) + \Delta_f G_{900}(BaSO_4) - (\Delta_f G_{900}(BaBr_2) + \Delta_f G_{900}(Na_2SO_4) = 2(-296.70) + (-1300.86) - ((-648.17) + (-1028.71)) = -47.41 \text{ кДж/моль}.$$

Получаем следующие значение теплового эффекта и энергии Гиббса:

$$\Delta_r H_{900} = -68.6 \text{ кДж}, \ \Delta_r G_{900} = -47.4 \text{ кДж}.$$

Как видно из расчетов, реакция протекает в прямом направлении. Продуктами реакции будет стабильная пара солей NaBr и $BaSO_4$. Секущая $NaBr–BaSO_4$ представляет собой общий элемент двух стабильных треугольников: $NaBr–BaBr_2–BaSO_4$ и $NaBr–Na_2SO_4–BaSO_4$. На рис. 1 приведено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$.

На основании приведенного древа фаз проведем прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. В стабильном треугольнике $NaBr–BaBr_2–BaSO_4$ кристаллизующимися фазами будут являться соли, лежащие в вершинах треугольника: NaBr, $BaBr_2$, $BaSO_4$. В стабильном треугольнике $NaBr–Na_2SO_4–BaSO_4$

Таблица 2. Энтальпия и энергия Гиббса образования индивидуальных компонентов системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ при 900 K

Вещество	$\Delta_f H_{900}$, кДж/моль	$\Delta_f G_{900}$, кДж/моль
NaBr	–37.95	–296.70
Na_2SO_4	–1429.64	–1028.71
$BaBr_2$	–784.52	–648.17
$BaSO_4$	–1532.90	–1130.86

будут кристаллизоваться следующие твердые фазы: NaBr, $BaSO_4$, ограниченный твердый раствор (**ОТР**) на основе сульфата натрия (фаза α).

Из четырех двухкомпонентных систем огранения исследуемой трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ в литературе приведены данные по трем системам.

Двухкомпонентная система NaBr–Na_2SO_4. По системе имеются следующие данные [14]:

1) наблюдается образование двойной эвтектики с температурой плавления 625°C и составом 55 экв. % Na_2SO_4 + 45 экв. % NaBr, твердые фазы: NaBr, α-Na_2SO_4;

2) двойная эвтектика образуется при 640°C и составе 58 экв. % Na_2SO_4 + 42 экв. % NaBr, твердые фазы: NaBr, α-Na_2SO_4.

Экспериментально нами подтвержден второй вариант, поэтому для дальнейших исследований принимаем его.

Двухкомпонентная система NaBr–$BaBr_2$. По системе имеются следующие данные [15]:

1) в системе происходит образование эвтектики с температурой плавления 592°C и составом 59.5 экв. % $BaBr_2$, твердые фазы: NaBr, $BaBr_2$;

2) образование двойной эвтектики происходит при температуре 596°C и составе 60 экв. % $BaBr_2$;

3) эвтектика образуется при 594°C и 42 мол. % $BaBr_2$.

Экспериментально подтвержден второй состав – 60 экв. % $BaBr_2$ + 40 экв. % NaBr. Температура плавления эвтектики, определенная экспериментально, составила 625°C.

Двухкомпонентная система Na_2SO_4–$BaSO_4$. В системе со стороны сульфата натрия образуется ограниченный твердый раствор на основе α-Na_2SO_4 с максимумом температуры кристаллизации при 917°C и 83 экв. % Na_2SO_4; образуется эвтектика при температуре 913°C и составе 80 экв. % Na_2SO_4 + + 20 экв. % $BaSO_4$. Твердые фазы – α-$BaSO_4$ и α-ОТР на основе сульфата натрия [16].

Для неизученных двойной $BaBr_2$–$BaSO_4$ и квазидвойной NaBr–$BaSO_4$ систем проведем расчет температур плавления и составов двойных эвтектических сплавов методом Шредера [19]

$$\ln x_i = \frac{\Delta_m H_i \left(T_e - T_{m,i}\right)}{R T_{m,i} T_e}, \quad (1)$$

где x_i – мольная доля вещества i в расплаве; $\Delta_m H_i$ – энтальпия плавления вещества i, Дж/моль; T_e – температура плавления сплава эвтектического состава, K; $T_{m,\,i}$ – температура плавления чистого вещества i, K; R – газовая постоянная = = 8.314 Дж/(моль K).

Результаты расчета приведены в табл. 3.

Для расчета содержания компонентов и температур плавления эвтектических смесей в стабильных треугольниках трехкомпонентной взаимной системы воспользуемся расчетным методом Мартыновой–Сусарева [20] с использованием программного комплекса [21], в который занесены данные по температурам плавления исходных веществ, температурам плавления и составам эвтектических смесей и квазидвойной эвтектики.

Полученные в результате расчета данные по температурам плавления и составам сплавов тройных эвтектик для стабильных треугольников трехком-

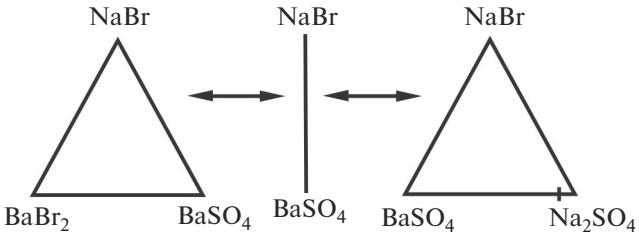

Рис. 1. Древо фаз трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$.

Таблица 3. Составы и температуры плавления двойных эвтектических сплавов e_4 и e_5, рассчитанные методом Шредера

Компонент	Состав системы		Температура плавления	
	мол. %	экв. %	K	°C
$BaBr_2$–$BaSO_4$				
$BaBr_2$	15.0	15.0	1074	801
$BaSO_4$	85.0	85.0		
NaBr–$BaSO_4$				
NaBr	90.0	81.5	984	711
$BaSO_4$	10.0	18.5		

Таблица 4. Результаты расчета температур плавления и составов тройных эвтектических сплавов в стабильных треугольниках трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$

Система	Содержание компонентов, мол. %			Содержание компонентов, экв. %			Температура плавления эвтектических смесей	
	1-й	2-й	3-й	1-й	2-й	3-й	K	°C
NaBr–Na_2SO_4–$BaSO_4$	55.5	38.3	6.2	38.4	53.0	8.6	903	630
NaBr–$BaBr_2$–$BaSO_4$	53.7	40.3	6.0	36.7	55.1	8.2	857	584

понентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ сведены в табл. 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ и элементах ее огранения проводили с помощью дифференциального термического анализа (**ДТА**) [22–24] на установке с верхним подводом термопар. Установка включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498-68) с исследуемым составом и с индифферентным веществом – свежепрокаленным Al_2O_3 (“ч. д. а.”). Холодные спаи термостатировали при 0°C с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. На нем фиксировали температурную и дифференциальную кривые [25, 26]. Градуировку термопары осуществляли по известным температурам плавления и образования полиморфных модификаций безводных неорганических солей [12, 13, 27]. Исследования проведены до 750°C.

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 K/мин. Точность измерения температур ±2.5 K при точности взвешивания составов ±0.0001 г на аналитических весах VIBRA HT. Составы всех смесей, используемых в настоящей работе, выражены в мол. % (при использовании расчетов) и экв. % (в экспериментах). Температуры в расчетных формулах приведены в Кельвинах, в эксперименте – в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

В работе использовались следующие реактивы: NaBr – “х. ч.” (ТУ 6-09-5331-87, содержание основного вещества 99.9%), $BaBr_2$ – “х. ч.” (ТУ 6-09-3633-79, содержание основного вещества 99.9%), Na_2SO_4 – “ч. д. а.” (ТУ 6-09-04-80-82, содержание основного вещества 99.0 мас. %), $BaSO_4$ – “ч. д. а.” (ГОСТ 4463-76, содержания основного вещества 99.0%). Температуры плавления исходных солей, определенные методом ДТА (при точности измерения ±2.5°C), равны: NaBr – 747°C, $BaBr_2$ – 857°C, Na_2SO_4– 884°C, т.е. влияние имеющихся примесей на температуры плавления ис-

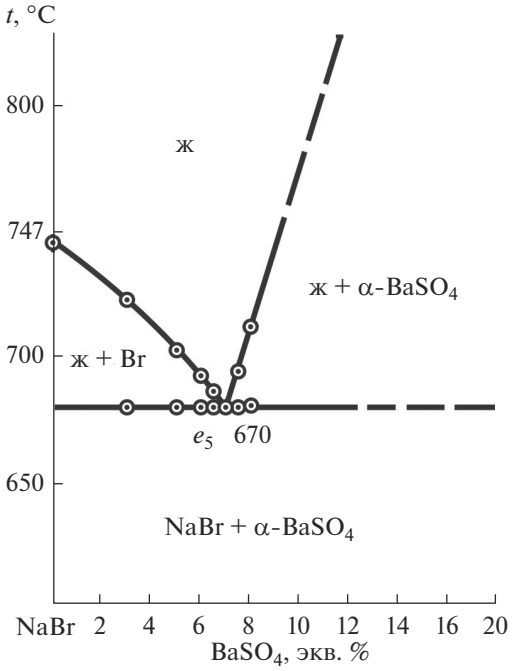

Рис. 2. *t–x*-диаграмма квазибинарной системы $NaBr–BaSO_4$.

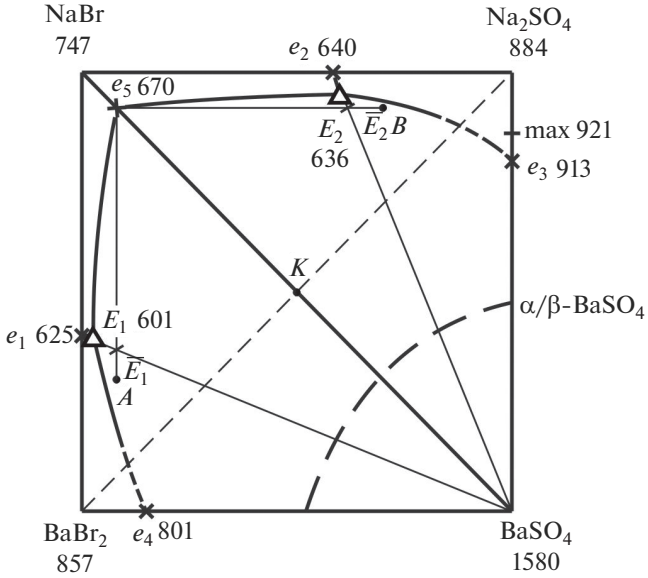

Рис. 3. Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ на квадрат составов.

ходных солей незначительно. Поэтому для всех четырех солей были приняты литературные данные [12, 13]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

Для подтверждения литературных данных было проведено экспериментальное исследование двухкомпонентной системы $NaBr–BaBr_2$. Выявлено некоторое несоответствие литературных данных и эксперимента. Установлены следующие координаты двойной эвтектики: состав 40 экв. % NaBr + + 60 экв. % $BaBr_2$, температура плавления 625°C. В дальнейших исследованиях использованы полученные нами данные.

С целью подтверждения разбиения на симплексы методом ДТА была исследована квазибинарная система $NaBr–BaSO_4$. *t-x*-диаграмма стабильной секущей $NaBr–BaSO_4$ приведена на рис. 2. Выявлены характеристики эвтектического сплава: температура плавления 670°C, состав 7 экв. % $BaSO_4$ + 93 экв. % NaBr.

Проекция фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ на квадрат составов приведена на рис. 3. По системе $BaBr_2–BaSO_4$ приняты расчетные данные табл. 2. Для экспериментального изучения стабильного треугольника $NaBr–BaBr_2–BaSO_4$ в поле кристаллизации сульфата бария был выбран двумерный политермический разрез, исходящий из квазибинарной эвтектики e_5 параллельно двойной стороне квадрата составов $NaBr–BaBr_2 – e_5A$ (e_5 [93 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$], *A* [30 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$ + 63 экв. % $BaBr_2$]). *t–x*-диаграмма разреза приведена на рис. 4. Выявле-

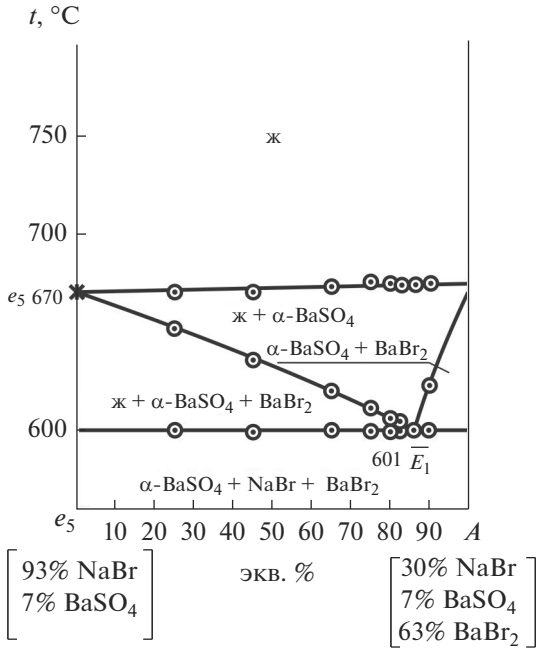

Рис. 4. *t–x*-диаграмма разреза e_5A.

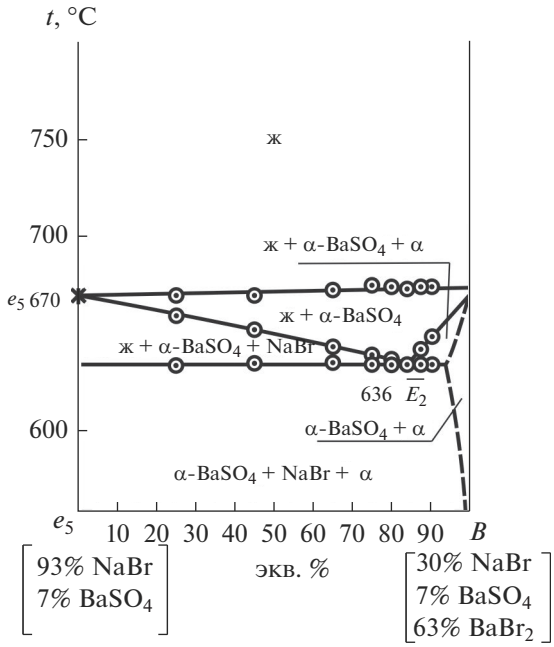

Рис. 5. *t–x*-диаграмма разреза e_5B.

на температура плавления тройной эвтектики E_1 (601°C) и соотношение в ней компонентов NaBr и $BaBr_2$. При изучении политермического разреза $BaSO_4 \rightarrow \overline{E_1} \rightarrow E_1$, проведенного из вершины сульфата бария через направление на эвтектику $\overline{E_1}$ с постоянным соотношением компонентов NaBr и $BaBr_2$, выявлен состав тройной эвтектики: 39.5 экв. % NaBr + 58.5 экв. % $BaBr_2$ + 2 экв. % $BaSO_4$.

Для экспериментального изучения стабильного треугольника NaBr–Na_2SO_4–$BaSO_4$ в поле кристаллизации сульфата бария был выбран двумерный политермический разрез e_5B (e_5 [93 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$], B [30 экв. % NaBr + 7 экв. % $BaSO_4$ + 63 экв. % Na_2SO_4]). *t–x*-диаграмма разреза приведена на рис. 5. Пересечением ветвей вторичной кристаллизации и эвтектической прямой определена температура плавления тройного эвтектического сплава E_2 (636°C) и соотношение в нем компонентов NaBr и Na_2SO_4. При исследовании политермического разреза $BaSO_4 \rightarrow \overline{E_2} \rightarrow E_2$ был выявлен состав сплава тройной эвтектики E_2: 40 экв. % NaBr + 55 экв. % Na_2SO_4 + 5 экв. % $BaSO_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате термодинамического расчета энтальпий и энергий Гиббса реакции обмена при стандартной температуре и при 900 K установлено, что стабильными продуктами реакции являются соли NaBr и $BaSO_4$. Тройная взаимная система является необратимо-взаимной со стабильной диагональю NaBr–$BaSO_4$. Экспериментальное исследование методом ДТА подтвердило квазибинарный характер системы, из *t–x*-диаграммы которой (рис. 2) видно, что ликвидус представлен двумя ветвями кристаллизации – бромида натрия и сульфата бария. Фазовая диаграмма представлена четырьмя полями: однофазное поле жидкого состояния (Ж), поле совместного существования двух твердых фаз – NaBr + α-$BaSO_4$, два двухфазных поля – Ж + + NaBr и Ж + α-$BaSO_4$. В табл. 5 приведено сравнение данных, полученных на основе расчета методом Шредера и экспериментального изучения стабильной диагонали. Эвтектическому составу соответствует фазовое равновесие Ж ⇄ NaBr + + α-$BaSO_4$.

На *t–x*-диаграмме разреза e_5A (рис. 4) линия первичной кристаллизации представлена в виде плавной кривой, она соответствует кристаллизации из расплава сульфата бария (α-модификация). Линия вторичной кристаллизации представлена двумя ветвями. Ветвь $e_5\overline{E_1}$ соответствует совместной кристаллизации сульфата бария (α-модификация) и бромида натрия. Ветвь $A\overline{E_1}$ соответствует совместной кристаллизации сульфата бария (α-модификация) и бромида бария. В стабильном треугольнике NaBr–$BaBr_2$–$BaSO_4$ кристаллизу-

Таблица 5. Сравнение данных расчета по методу Шредера и эксперимента для состава квазидвойной эвтектики e_5

Прогноз/эксперимент/погрешность	Состав, экв. %		*T*, K
	1-й компонент	2-й компонент	
Прогноз	81.5	18.5	984
Эксперимент	93.0	7.0	943
Погрешность определения	11.5		4%

Таблица 6. Сравнение данных расчета методом Мартыновой–Сусарева и эксперимента для температур плавления и составов тройных эвтектических сплавов E_1 и E_2

Прогноз/результат/погрешность	Состав, экв. %			T, K
	1-й компонент	2-й компонент	3-й компонент	
		$NaBr–BaBr_2–BaSO_4$		
Прогноз	36.7	55.1	8.2	857
Результат	39.5	58.5	2.0	874
Погрешность определения	3.9			2%
		$NaBr–Na_2SO_4–BaSO_4$		
Прогноз	38.4	53.0	8.6	903
Результат	40.0	55.0	5.0	909
Погрешность определения	2.4			0.6%

ются три твердые фазы: бромид натрия, бромид бария и сульфат бария (α-фаза). Эти фазы подтверждают прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз (рис. 1).

t–x-диаграмма разреза e_5B (рис. 5) показывает, что ликвидус представлен плавной кривой, которая отвечает кристаллизации из расплава сульфата бария (α-модификация). Линия вторичной кристаллизации представлена двумя ветвями: сульфата бария и бромида натрия (ветвь $A\bar{E}_2$), сульфата бария и фазы α (ветвь $B\bar{E}_2$). В стабильном треугольнике кристаллизуются три твердые фазы: бромид натрия, фаза α и сульфат бария (α-модификация), что подтверждает прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз.

В табл. 6 приведены температуры плавления и составы тройных эвтектических сплавов по данным расчета методом Мартыновой–Сусарева и по данным эксперимента, проведенного методом ДТА. Видно, что погрешность определения незначительна.

Проекция ликвидуса трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ на квадрат составов представлена четырьмя полями кристаллизации: бромида натрия, бромида бария, сульфата бария (α- и β-модификации; α/β-переход $BaSO_4$ на квадрате составов (рис. 4) указан приближенно пунктиром) и ОТР на основе сульфата натрия (фаза α). Максимальное поле кристаллизации принадлежит сульфату бария – самому тугоплавкому компоненту, что также подтверждает необратимость превращения нестабильной пары солей Na_2SO_4 и $BaBr_2$ в стабильные NaBr и $BaSO_4$. В табл. 7 приведены фазовые равновесия для различных элементов фазовой диаграммы трехком-

Таблица 7. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$

Элементы диаграммы	Фазовое равновесие
	Поля
$e_1E_1e_5E_2e_2$	Ж ⇄ NaBr
$e_1E_1e_4$	Ж ⇄ $BaBr_2$
$e_2E_2e_3$	Ж ⇄ α
$e_4E_1e_5E_2e_3$	Ж ⇄ α-$BaSO_4$
	Линии
e_1E_1	Ж ⇄ NaBr + $BaBr_2$
e_4E_1	Ж ⇄ $BaBr_2$ + α-$BaSO_4$
$E_1e_5E_2$	Ж ⇄ NaBr + α-$BaSO_4$
e_2E_2	Ж ⇄ NaBr + α
e_3E_2	Ж ⇄ α + α-$BaSO_4$
	Точки
E_1	Ж ⇄ NaBr + $BaBr_2$ + α-$BaSO_4$
E_2	Ж ⇄ NaBr + α + α-$BaSO_4$

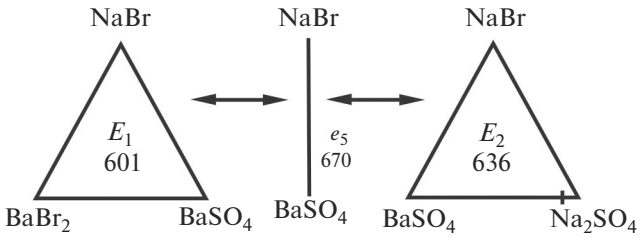

Рис. 6. Древо кристаллизации трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$.

Таблица 8. Результаты расчета термодинамических свойств изученных эвтектических составов e_5, E_1 и E_2

Эвтектический состав, экв. %	$\Delta_m S_e$		$\Delta_m H_e$		$\Delta_m H_V$, МДж/м^3	ρ, кг/м^3	C_p	
	Дж/(моль K)	Дж/(г K)	кДж/моль	кДж/кг			Дж/(моль K)	Дж/(кг K)
e_5: 943K; 93% NaBr + 7% $BaSO_4$	25.6	0.24	24.1	223.9	741.3	3311.5	53.3	494.8
E_1: 874K; 39.5% NaBr + + 58.5% $BaBr_2$ + + 2% $BaSO_4$	26.8	0.14	23.4	125.9	438.2	3480.8	54.7	293.5
E_2: 909K; 40% NaBr + + 55% Na_2SO_4 + + 5% $BaSO_4$	23.4	0.19	21.3	173.0	528.9	3057.0	83.4	678.1

понентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$. Полученные результаты позволили построить древо кристаллизации трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ (рис. 6). Видно, что самая низкоплавкая эвтектика E_1 (601°C) принадлежит стабильному треугольнику NaBr–$BaBr_2$–$BaSO_4$.

Для квазидвойного и тройных эвтектических сплавов e_5, E_1 и E_2 трехкомпонентной взаимной системы был проведен расчет основных термодинамических свойств. Результаты расчета сведены в табл. 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено разбиение на симплексы трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ термодинамическим методом, которое подтверждено данными ДТА. Построены древо фаз и древо кристаллизации системы. Рассчитаны температуры плавления и составы эвтектических сплавов двойной $BaBr_2$–$BaSO_4$ и квазидвойной NaBr–$BaSO_4$ систем методом Шредера. Рассчитаны температуры плавления и составы сплавов тройных эвтектик стабильных треугольников трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ методом Мартыновой–Сусарева и показана удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных данных.

Проведено экспериментальное исследование стабильных треугольников трехкомпонентной взаимной системы $Na^+,Ba^{2+}\|Br^-,SO_4^{2-}$ методом ДТА. Выявлены координаты тройных эвтектических сплавов, для которых выполнен расчет основных термодинамических свойств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кутырева М.П., Ханнанов А.А., Улахович Н.А. и др.* Рентгеноконтрастное средство на основе бария сульфата и способ его получения: Патент РФ 2603480. Б.И. № 33. 3 с.
2. *Захаров В.Д., Кислицына Н.М., Новиков С.В и др.* Анализ результатов хирургического лечения макулярных разрывов большого диаметра с применением различных модификаций методики “Инвертированного лоскута” с использованием в качестве контрастирующего агента оригинальной суспензии “Витреоконтраст” // Практическая медицина. 2018. № 5. С. 128–134.
3. *Максакова Е.А.* Возможности рентгеноскопии с использованием сульфата бария в диагностике аксиальных грыж пищеводного отдела диафрагмы // Бюллетень медицинских интернет-конференций. 2014. Т. 4. № 11. С. 1212.
4. *Овчинников П.В., Кузнецов Ю.С., Артамонов В.Ю. и др.* Волновая технология приготовления бурового раствора, утяжеленного тонкодисперсным сульфатом бария // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и море. 2020. № 5. С. 47–51. https://doi.org/10.33285/0130-3872-2020-5(329)-47-51
5. *Бузинер Л.Ю.* Пигменты и функциональные наполнители для порошковых красок в ассортименте фирмы “Афая” // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 12. С. 13–15.
6. *Володина В.В., Репин В.В.* Возможность использования синтетического сульфата бария для улучшения оптических свойств лакокрасочных материалов строительного назначения // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 3. С. 28–29.
7. *Chanthimaab N., Prongsamronga P., Kaewkhaoabc J., Limsuwancd P.* Simulated Radiation Attenuation Prop-

erties of Cement Containing with $BaSO_4$ and PbO // Procedia Eng. 2012. V. 32. P. 976–981.

8. *Hosseini S., Farhadi K., Banisaeid S.* Improving Particle Size of $BaSO_4$ with a Unique Glycerol Base Method and Its Impact on the Negative Active Material of the Lead-Acid Battery // J. Energy Storage. 2019. V. 21. P. 139–148.
9. *Jiaa Z., Haoa S., Liub K.* Synthesis of $BaSO_4$ Nanoparticles with a Membrane Reactor: Parameter Effects on Membrane Fouling // J. Membr. Sci. 2017. V. 543. P. 277–281.
10. *Гаркушин И.К., Рагрина М.С., Сухаренко М.А.* Название статьи // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 94–98. https://doi.org/10.7868/S0044457X18010130
11. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 2. М.-Л.: АН СССР, 1961. 585 с.
12. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. 1. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
13. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra / Под ред. Глушко В.П. М., 1979. 574 с.
14. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
15. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 416 с.
16. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М.-Л.: АН СССР, 1961. 848 с.
17. *Бергман А.Г., Бухалова Г.А.* Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием // Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1952. Т. 21. С. 228–249.
18. *Barin I., Platzki G.* Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6945 1 Weinheim. Federal Republic of Germany. 1995. Third Edition. 1885 p.
19. *Гаркушин И.К., Колядо А.В., Дорохина Е.В.* Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 191 с.
20. *Гаркушин И.К., Сухаренко М.А., Дёмина М.А.* Физико-химический анализ в материаловедении: уч. пособие. Самара: Самар.гос.техн. ун-т, 2014. 414 с.
21. *Мощенская Е.Ю.* Програмный комплекс для моделирования фазовых диаграмм “состав-температура” и “состав-ток” в физико-химическом анализе солевых и металлических систем / Свид. РФ 2006613134. 2006.
22. Словарь-справочник по физико-химическому анализу / Сост. Гаркушин И.К., Истомова М.А. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, 2012. 237 с.
23. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара: ПО “СамВен”, 1996. 270 с.
24. *Шестак Я.* Теория термического анализа. Физико-химические свойства неорганических веществ; Пер.с англ. М.: Мир, 1987. 456 с.
25. *Мощенский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий колориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
26. *Мощенский Ю.В.* Микрокалориметр ДСК: Метод. указ. к лаб. работе. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. 19 с.
27. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. М.: Наука, 1969. С. 395.