

УДК 541.123.3+543.572.3

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} © 2023 г. М. А. Истомова¹, *, И. К. Гаркушин¹¹Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: mariaistomova@mail.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 16.07.2023 г.

Принята к публикации 17.07.2023 г.

В работе исследована трехкомпонентная взаимная система Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} . Вероятный вариант разбиения системы на вторичные фазовые треугольники выбран на основе термодинамического расчета энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена и подтвержден исследованием стабильных секущих $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4$ и $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$ методом дифференциального термического анализа. Показано, что стабильные секущие представляют собой квазибинарные системы, для которых построены T - x -фазовые диаграммы. Построено древо фаз системы, имеющее линейное строение, включающее три стабильных треугольника $\text{LiBr-KBr-Li}_2\text{WO}_4$, $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$ и $\text{KBr-Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$, соединяющихся двумя стабильными секущими. Для выявления тройных эвтектических смесей в стабильных треугольниках построены T - x -фазовые диаграммы ряда сечений. Для квазидвойных и тройных эвтектик измерена удельная энтальпия плавления. В системе Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} тройная смесь с минимальной температурой плавления 328°C имеет максимальное значение удельной энтальпии плавления – 200 кДж/кг.

Ключевые слова: фазовое равновесие, бромиды и вольфраматы лития и калия, эвтектика, квазибинарный, политермический, энтальпия плавления

DOI: 10.31857/S0002337X23070060, EDN: PTZQGW

ВВЕДЕНИЕ

Реакции обмена с участием галогенидов и вольфраматов щелочных металлов могут быть осуществлены в растворах [1, 2], расплавах [3, 4] и твердофазным взаимодействием [5]. Поэтому исследование фазовых диаграмм взаимных солевых систем с участием указанных компонентов и химического взаимодействия в них имеет не только теоретический, но и практический интерес для разработки теплоаккумулирующих смесей [6], электролитов для химических источников тока [7], растворителей неорганических веществ [8].

Трехкомпонентная взаимная система Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} авторами изучена впервые. Двухкомпонентные системы – грани трехкомпонентной взаимной системы Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} – исследованы ранее: LiBr-KBr [9], $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ [10], $\text{LiBr-Li}_2\text{WO}_4$ [11], $\text{KBr-K}_2\text{WO}_4$ [12]. Все элементы ограничения системы Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} носят эвтектический характер, а на одной бинарной стороне $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ имеется конгруэнтное соединение D ($\text{Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$).

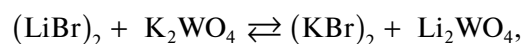
Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий трехкомпонентной взаимной системы Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} и определение характеристик эвтектических смесей в данной системе.

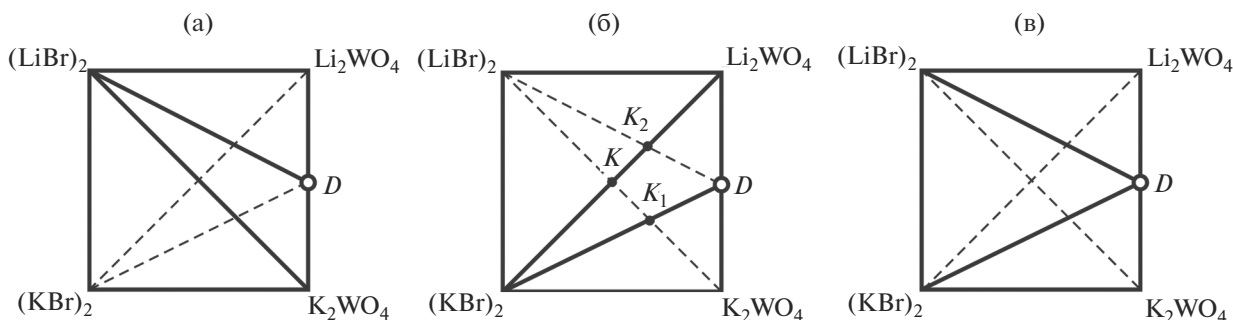
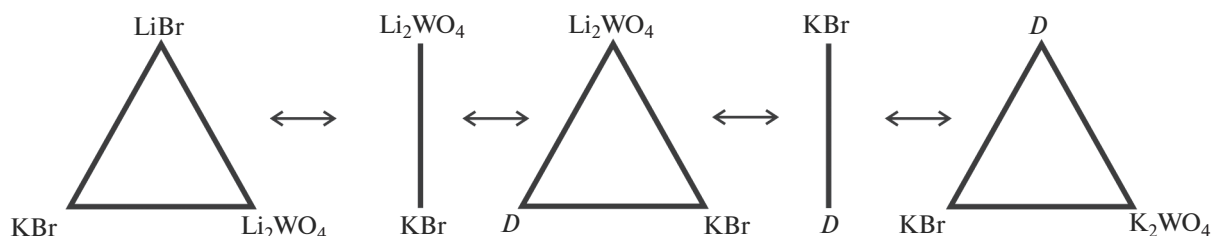
ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Теоретическое описание химического взаимодействия проведено конверсионным методом [13–15], а также методом ионного баланса [16, 17]. Вследствие наличия двойного соединения D ($\text{Li}_2\text{WO}_4\cdot\text{K}_2\text{WO}_4$) на стороне $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ в системе Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} возможны три варианта разбиения, представленные на рис. 1.

Теоретически тип разбиения был определен термодинамическим методом исходя из значений энергии Гиббса реакции обмена $\Delta_r G^\circ$ и энтальпии реакции обмена $\Delta_r H^\circ$, происходящей в системе Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} :

для смеси в точке эквивалентности K :

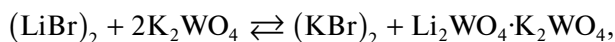


Рис. 1. Варианты разбиения системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$.Рис. 2. Древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

$$\Delta_r G_{298}^\circ = -103.923 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -108.315 \text{ кДж};$$

для смеси в точке эквивалентности K_1 :



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -103.923 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -108.315 \text{ кДж};$$

для смеси в точке эквивалентности K_2 :



$$\Delta_r G_{298}^\circ = -103.923 \text{ кДж},$$

$$\Delta_r H_{298}^\circ = -108.315 \text{ кДж}.$$

Для варианта разбиения, показанного на рис. 1б, построено древо фаз, имеющее линейное строение (рис. 2) и включающее три стабильных вторичных треугольника $\text{LiBr}-\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$, $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-D$ и $\text{KBr}-D-\text{K}_2\text{WO}_4$, соединяющихся между собой двумя стабильными секущими $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ и $\text{KBr}-D$.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные вещества квалификаций “х.ч.” (LiBr), “ос.ч.” (KBr) были предварительно высушены, а

“ч.” (Li_2WO_4 и K_2WO_4) очищены методом перекристаллизации и обезвожены. Данные по термическим и физическим свойствам исходных веществ, используемых в работе, приведены в табл. 1.

Экспериментальное исследование фазовой диаграммы системы проведено методом дифференциального термического анализа (ДТА) [21–24]. Кривые охлаждения и нагревания получали на установке, включающей шахтную печь, программатор нагрева, датчик термо-ЭДС – комбинированную Pt–Pt/Rh-термопару, регистратор – АЦП с выводом цифрового сигнала на компьютер. Погрешность измерения температуры составила $\pm 2.5^\circ\text{C}$. Реактивы взвешивались на электронных аналитических весах Simadzu AUX 220 в сухом боксе. Взвешенные вещества массой 0.3 г помещали в платиновый тигель, который опускали в печь шахтного типа. Второй тигель был заполнен свежeproкаленным Al_2O_3 “ч.д.а.”.

Для выявленных эвтектических смесей определяли удельную энтальпию плавления с помощью микрокалориметра теплового потока [25]. Снимали не менее трех кривых охлаждения и нагревания эталонного вещества и исследуемого эвтектического состава. Использованы следующие эталонные вещества: для $E 587$ и $E 575$ – CsCl ($t_{\text{пл}} = 645^\circ\text{C}$, $\Delta_m H = 121 \text{ кДж/кг}$); для $E 328$ – KNO_3 ($t_{\text{пл}} = 338^\circ\text{C}$, $\Delta_m H = 116 \text{ кДж/кг}$) [10]; для $E 526$ и $E 531$ – LiBr ($t_{\text{пл}} =$

Таблица 1. Термические, термодинамические и физические свойства исходных веществ [18–20]

Вещество	Температура плавления и фазового перехода, °С	$-\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж/моль	$-\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж/моль	Энтальпия плавления		ρ_{298} , кг/м ³
				кДж/моль	кДж/кг	
LiBr	550	351.038	341.732	17.656	203.55	3460
KBr	734	393.480	380.108	25.522	214.73	2750
Li ₂ WO ₄	743 $\alpha \rightarrow \beta$: 675	1603.727	1488.043	28.45	108.83	3710
K ₂ WO ₄	923 $\alpha \rightarrow \beta$: 375 $\beta \rightarrow \gamma$: 455	1580.296	1460.872	30.961	95.07	3110
<i>D</i> (Li ₂ WO ₄ -K ₂ WO ₄)	626 $\alpha \rightarrow \beta$: 360	3184.023	2948.915	–	–	–

= 550°C, $\Delta_m H = 204$ кДж/кг [9]. Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [23]. Для экспериментального определения удельных энтальпий эвтектик применили метод сравнения с удельной энтальпией плавления эталонных веществ по формуле:

$$\Delta_m H_E = \Delta_m H_{эт} \frac{S_{обр} T_E}{S_{эт} T_{эт}} \quad (\text{кДж/кг}), \quad (1)$$

где $\Delta_m H_{эт}$ и $\Delta_m H_E$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу, и удельная энтальпия фазового перехода эвтектического состава (кДж/кг); $S_{эт}$ и $S_{обр}$ – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающих плавлению эвтектического состава и фазовому переходу эталонного вещества соответственно; $T_{эт}$ – температура плавления эталона (К); T_E – температурѣ плавления эвтектического состава образца (К). Точность определения удельных энтальпий плавления $\pm 5\%$.

Для подтверждения теоретического разбиения системы Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} экспериментально исследовали стабильные сечения $\text{KBr}-D$ и $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$. Положения всех изучаемых в работе сечений системы Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} изображены на рис. 3.

Экспериментально полученные при помощи ДТА $T-x$ -диаграммы $\text{KBr}-D$ и $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ представлены на рис. 4 и 5 соответственно. В результате определены составы и температуры квазибинарных эвтектик: 23.5% (KBr)₂ и 587°C; 16% (KBr)₂, 42% Li_2WO_4 , 42% K_2WO_4 и 575°C, из чего следует, что сечения являются триангулирующими. Таким образом, квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы разбивается на три фазовых треугольника: $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-D$, $\text{KBr}-\text{K}_2\text{WO}_4-D$ и $\text{KBr}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$.

Далее для нахождения направлений на трехкомпонентные эвтектики в системе Li^+ , $\text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$, WO_4^{2-} были изучены $T-x$ -диаграммы следующих сечений, расположение которых показано на рис. 3:

1) A [50%(KBr)₂ + 50% K_2WO_4]- B [50%(KBr)₂ + 50% D] в симплексе $\text{K}_2\text{WO}_4-\text{KBr}-D$;

2) M [35%(KBr)₂ + 65% Li_2WO_4]- N [35%(KBr)₂ + 65% D] в симплексе $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}-D$;

3) L [50%(KBr)₂ + 50%(LiBr)₂]- K [50%(KBr)₂ + 50% Li_2WO_4] в симплексе $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$.

Построенные $T-x$ -диаграммы сечений $A-B$, $M-N$ и $L-K$ изображены на рис. 6. Линии вторичной кристаллизации – $\text{KBr} + D$ и $\text{KBr} + \gamma-\text{K}_2\text{WO}_4$ (рис. 6а), $\text{KBr} + D$ и $\text{KBr} + \alpha-\text{Li}_2\text{WO}_4$ (рис. 6б), $\text{KBr} + \text{LiBr}$ и $\text{KBr} + \alpha-\text{Li}_2\text{WO}_4$ (рис. 6в) – пересекаются с эвтектическими прямыми в точках $\bar{E} 531$, $\bar{E} 526$ и $\bar{E} 328$, которые будут являться направления-

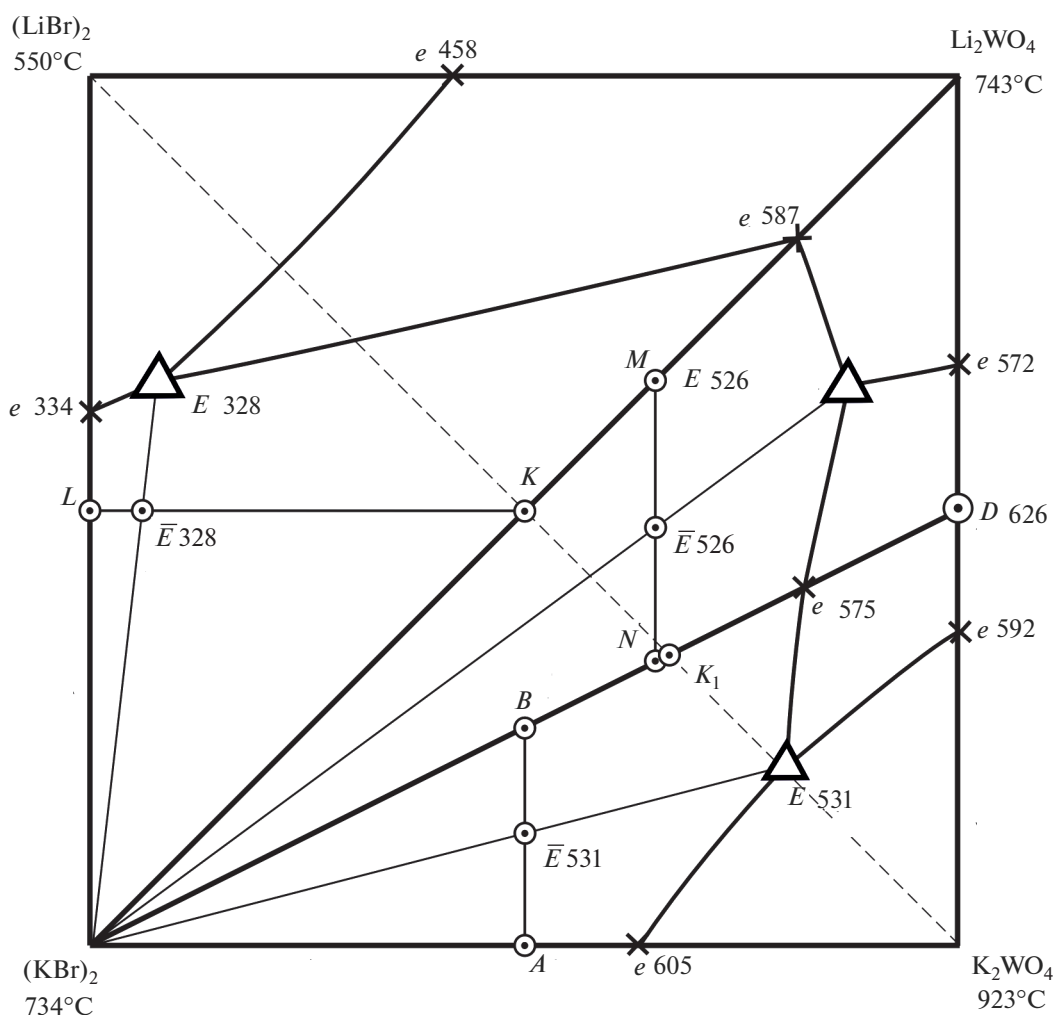


Рис. 3. Положения эвтектических точек и линий вторичного выделения в системе $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

Таблица 2. Характеристики эвтектик системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Эвтектика, °C	Состав, экв. %			
	(LiBr) ₂	Li ₂ WO ₄	(KBr) ₂	K ₂ WO ₄
e 587	—	76.5	23.5	—
e 575	—	42	16	42
E 328	58.5	6.5	35	—
E 526	—	64.5	12.5	23
E 531	—	21	20	59

ми на трехкомпонентные эвтектики системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

Для нахождения характеристик трехкомпонентных эвтектик экспериментально изучены политермические сечения из полюса кристаллизации бромида калия: $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 531 \rightarrow E 531$ (рис. 7а), $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 526 \rightarrow E 526$ (рис. 7б) и $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 328 \rightarrow E 328$ (рис. 7в), с помощью которых определены составы и температуры плавления тройных эвтектик системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Результаты экспериментального исследования представлены на рис. 3 и в табл. 2. Экспериментальные данные по энтальпиям плавления эвтектических составов занесены в табл. 3.

Исходя из экспериментального значения удельной энтальпии плавления $\Delta_m H^{\text{экср}}$ (кДж/кг) и плотности $\rho^{\text{ад}}$ (кг/м³), рассчитанной по аддитивности

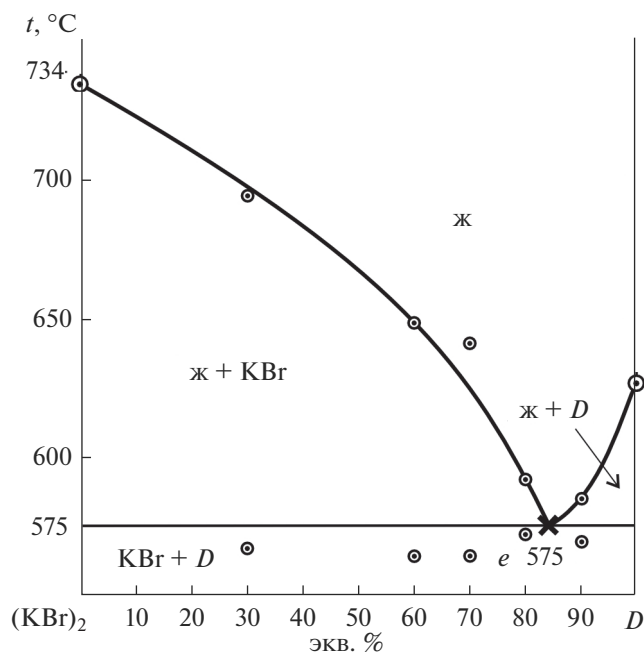


Рис. 4. T - x -диаграмма сечения $\text{KBr}-D$ системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

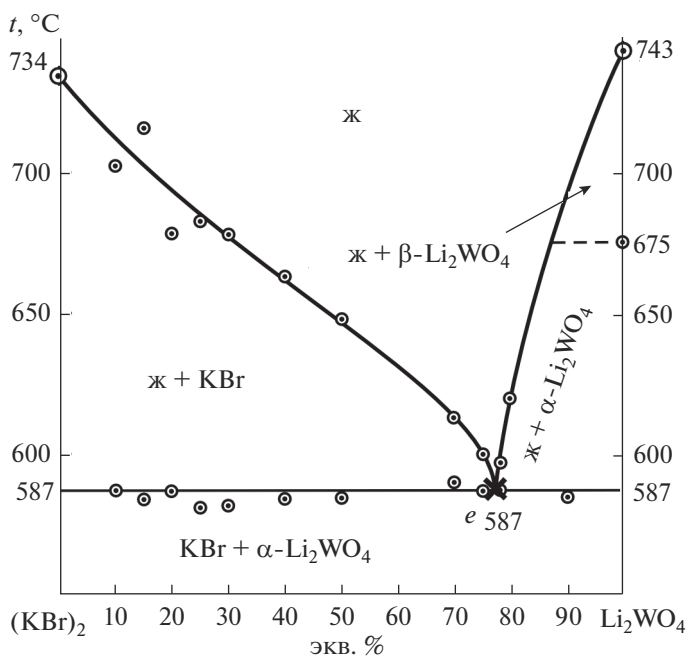


Рис. 5. T - x -диаграмма сечения $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$.

(табл. 3), была определена удельная объемная энтальпия плавления $\Delta_m H_V$ (МДж/м³) эвтектических смесей:

$$\Delta_m H_V = \Delta_m H^{\text{эксп}} \rho^{\text{ад}}, \text{ МДж/м}^3.$$

Значения удельной объемной энтальпии плавления $\Delta_m H_V$ представлены в табл. 3.

После полного изучения системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-$,

$$(2) \quad \text{WO}_4^{2-} \text{ установлена топология ликвидуса, данная}$$

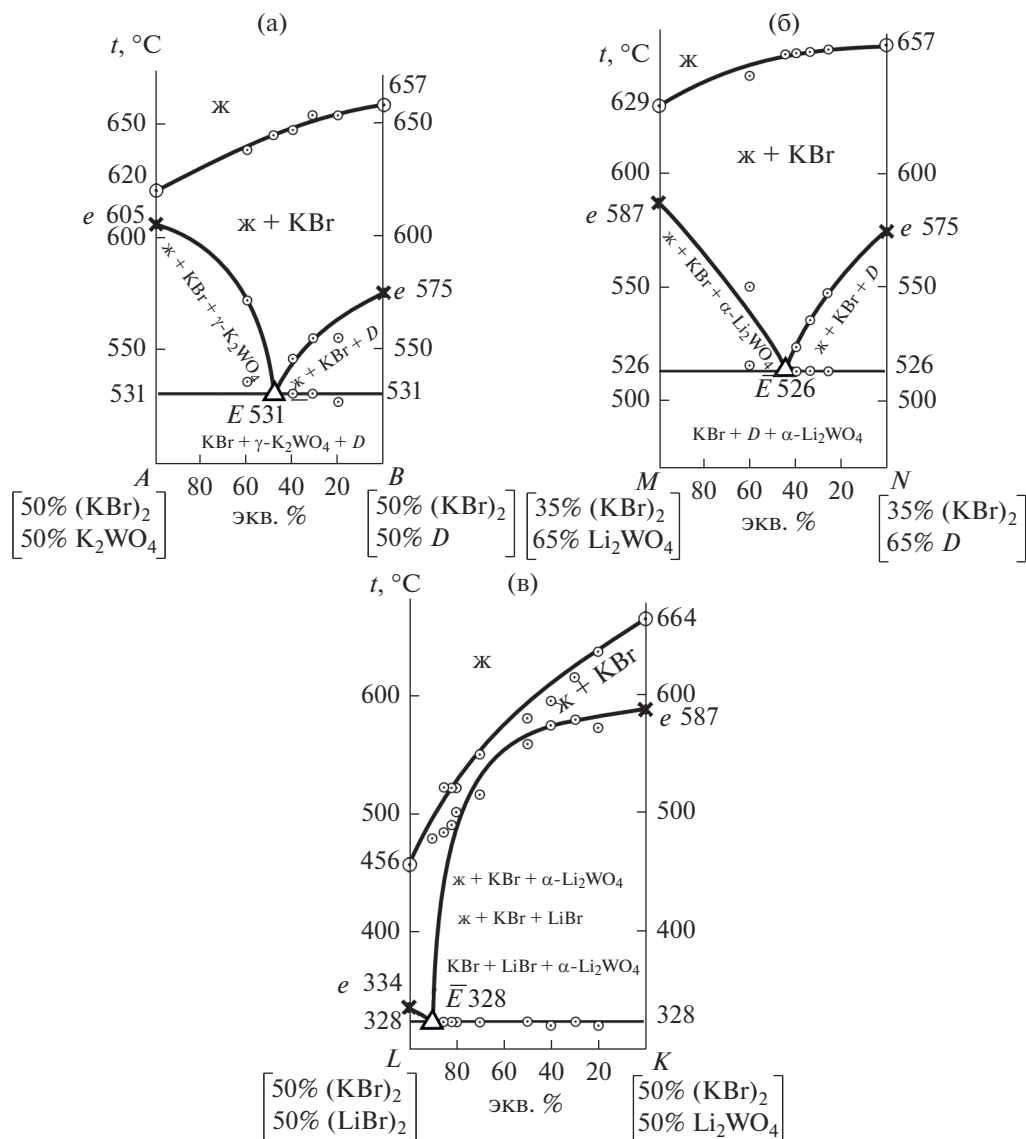


Рис. 6. T - x -диаграммы сечений $A-B$ (а), $M-N$ (б), $L-K$ (в).

Таблица 3. Теплофизические свойства эвтектических смесей

Эвтектика, $^\circ\text{C}$	Энтальпия плавления			$\rho_{\text{ад}^*}$, $\text{кг}/\text{м}^3$	Удельная объемная энтальпия плавления, $\Delta_m H_V$, $\text{МДж}/\text{м}^3$
	$\Delta_m H^{\text{эксп}}$, $\text{кДж}/\text{кг}$	$\Delta_m H^{\text{эксп}}$, $\text{кДж}/\text{моль}$	$\Delta_m H^{\text{ад}^*}$, $\text{кДж}/\text{моль}$		
e 587	131	27	27	3500	459
e 575	91	22	29	3290	299
E 328	200	21	21	3190	638
E 526	85	21	28	3440	292
E 531	88	22	29	3160	278

* Рассчитано по аддитивности.

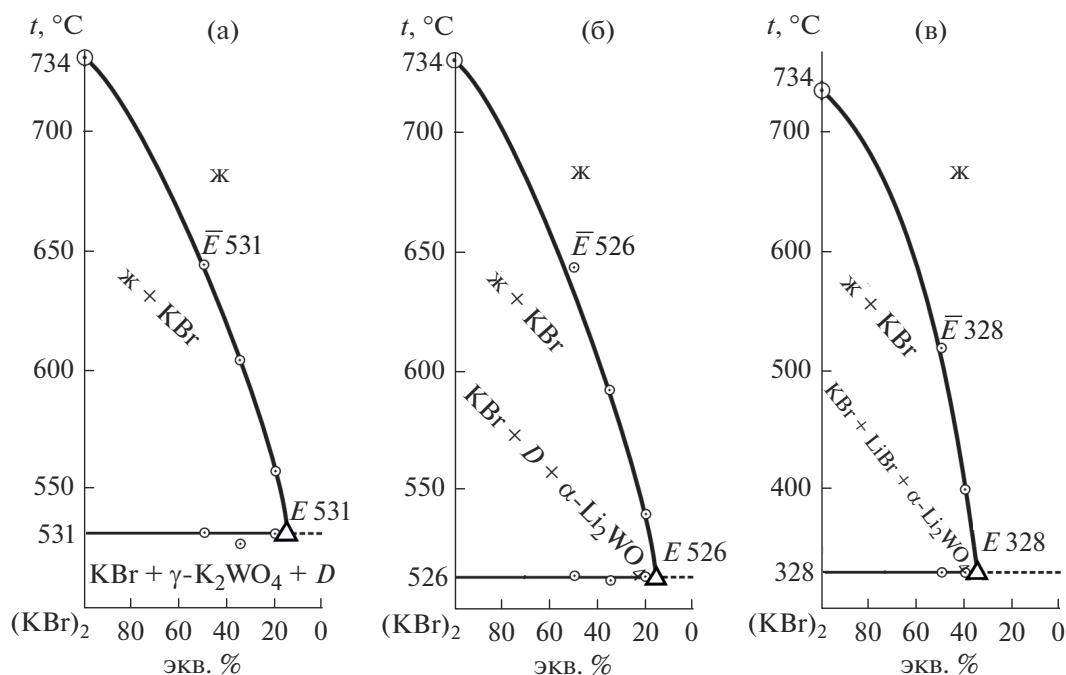


Рис. 7. T - x -диаграммы сечений $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 531 \rightarrow E 531$ (а), $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 526 \rightarrow E 526$ (б), $\text{KBr} \rightarrow \bar{E} 328 \rightarrow E 328$ (в) ($\bar{E} 531$ – направление на эвтектику $E 531$, $\bar{E} 526$ – направление на эвтектику $E 526$, $\bar{E} 328$ – направление на эвтектику $E 328$).

система является необратимо-взаимной. Диагональ $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ и диагональ $\text{KBr}-D(\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4)$ являются стабильными и имеют квазидвойные эвтектики $e 587$ и $e 575$ соответственно. Несмотря на то что наиболее тугоплавким исходным компонентом является вольфрамат калия 923°C , наибольшую площадь квадрата составов занимает поле кристаллизации бромида калия 734°C .

Выявлен солевой состав с максимальной энтальпией плавления 200 кДж/кг и наибольшей удельной объемной энтальпией плавления 638 МДж/м³ в системе, отвечающий низкоплавкой тройной эвтектике с температурой плавления $E 328^\circ\text{C}$, который можно рекомендовать в качестве теплоаккумулирующего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{WO}_4^{2-}$ с помощью ДТА построены T - x -фазовые диаграммы сечений внутри данной системы и определены характеристики квазидвойных и тройных эвтектик: состав, температура и энтальпия плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гончаров Е.Г., Афиногенов Ю.П., Кондрашин В.Ю., Ховин А.М. Теоретические основы неорганической химии. Воронеж: ВГУ, 2014. 589 с.
2. Денисова В.В., Таланова В.М. Общая и неорганическая химия / Под. ред. Денисова В.В., Таланова В.М. Ростов-на-Дону: Феникс, 2013. 573 с.
3. Molten Salts Chemistry and Technology / Eds. Marcelle Gaune-Escard, Geir Martin Haarberg. N.Y.: Wiley, 2014. 600 p. <https://doi.org/10.1002/9781118448847>
4. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. 248 с.
5. Третьяков Ю.Д., Путляев В.И. Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука, 2006. 400 с.
6. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
7. Химические источники тока. Справочник / Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
8. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
9. Егорцев Г.Е. Фазовые равновесия в системах из фторидов и бромидов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара. 2007. 24 с.
10. Беляев И.Н. Диаграммы состояния систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных металлов и свинца // Журн. неорганической химии. 1961. Т. 6. Вып. 5. С. 1178–1188.

11. Кошкаров Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В., Воробьева В.П., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Ликвидус системы Li || WO_4 , F , $\text{Cl}(\text{NO}_3)$ и Li || WO_4 , VO_3 , $\text{Cl}(\text{Br})$ // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. Вып. 6. С. 1480–1483.
12. Кошкаров Ж.А., Луцык В.И., Мохосоев М.В., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Ликвидус системы K_2WO_4 – KF – $\text{Kl}(\text{KBr})$ // Журн. неорганической химии. 1987. Т. 32. Вып. 10. С. 2541–2545.
13. Посытайко В.И., Васина Н.А., Грызлова Е.С. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных систем // Докл. АН СССР. 1975. Т. 23. № 5. С. 1191–1194.
14. Посытайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
15. Посытайко В.И., Тарасевич С.А., Трунин А.С. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. М.: Наука, 1984. 215 с.
16. Гаркушин И.К., Сухаренко М.А. Древо фаз, прогноз кристаллизующихся фаз и описание химического взаимодействия в системе MgO – SiO_2 – TiO_2 // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1231–1236. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110045>
17. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Яковлев В.М., Новиков В.А. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе Li^+ , Rb^+ || Br^- , CrO_4^{2-} // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>
18. Термические константы веществ: справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 300 с.
19. Термические константы веществ: справочник. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 2. 441 с.
20. Свойства неорганических соединений. Справочник / Под ред. Ефимова А.И. и др. Л.: Химия, 1983. 392 с.
21. Brown E.M. Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications. N.Y.: Kluwer, 2004. 264 p. <https://doi.org/10.1007/0-306-48404-8>
22. Gabbott P. Principles and Application of Thermal Analysis. N.Y.: Blackwell, 2008. 480 p. <https://doi.org/10.1002/9780470697702>
23. Уэндландт У.У. Термические методы анализа; Пер. с англ. / под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
24. Haines P.J. Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. RSC paper-backs, Royal Society of Chemistry (Great Britain). 2002. 220 p. ISBN 0854046100, 9780854046102.
25. Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Мощенский Ю.В. Термический анализ и калориметрия. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 457 с.