

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ И ИЗМЕРЕНИЕ ЭНТАЛЬПИИ ПЛАВЛЕНИЯ НОНВАРИАНТНЫХ СОСТАВОВ

М.А. Истомова, И.К. Гаркушин

Мария Александровна Истомова (ORCID 0000-0002-2210-2046)\*, Иван Кириллович Гаркушин (ORCID 0000-0001-6038-8519)

Кафедра общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100

E-mail: mariaistomova@mail.ru\*, gik49@yandex.ru

*Композиции на основе многокомпонентных систем из кислородосодержащих солей  $s^1$ -элементов находят обширное использование в различных сферах промышленности, науки и техники: электрометаллургия легких, тугоплавких и тяжелых металлов, а также металлотермия, пирометаллургия, перспективные флюсы для сварки и пайки металлов, химические источники тока. В работе проведена триангуляция исследуемой трехкомпонентной взаимной системы из сульфатов и метаванадатов натрия и калия  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  на симплексы. На установке дифференциального термического анализа (ДТА) экспериментально исследованы фазовые состояния в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Была построена Т-х-диаграмма стабильной секущей  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-NaVO}_3$ , являющейся диагональю квадрата составов системы, которая имеет эвтектический характер с температурой плавления квазидвойной эвтектики 575 °С и удельным значением энтальпии плавления 206 кДж/кг. В стабильном треугольнике  $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  определен минимум твердых растворов с температурой плавления 559 °С и энтальпией плавления 190 кДж/кг. В стабильном треугольнике  $\text{NaVO}_3\text{-KVO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4$  трехкомпонентная эвтектика с минимальной температурой плавления в системе 474 °С имеет минимальное значение удельной энтальпии плавления 183 кДж/кг. Определены составы тройной перитектики Р 482 °С и трехкомпонентного минимума твердых растворов М 559 °С. Максимальные поля кристаллизации квадрата составов системы соответствуют сульфату калия и непрерывным твердым растворам сульфатов натрия и калия. Низкоплавкие смеси квазидвойной эвтектики, тройной эвтектики и тройного минимума могут быть использованы в качестве расплавленных электролитов для средне-температурных химических источников тока и в качестве теплоаккумулирующих материалов.*

**Ключевые слова:** сульфаты щелочных металлов, метаванадаты натрия и калия, сульфаты натрия и калия, фазовое равновесие, Т-х-диаграмма, энтальпия плавления

## INVESTIGATION OF THE $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$ TERNARY RECIPROCAL SYSTEM AND MEASUREMENT OF THE NONVARIANT COMPOSITIONS MELTING ENTHALPY

M.A. Istomova, I.K. Garkushin

Mariya A. Istomova (ORCID 0000-0002-2210-2046)\*, Ivan K. Garkushin (ORCID 0000-0001-6038-8519)

General and Inorganic Chemistry Department, Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya st., 244, Samara, 443100, Russia

E-mail: mariaistomova@mail.ru\*, gik49@yandex.ru

*Functional compositions based on multicomponent systems of oxygen-containing salts of  $s^1$ -elements are widely used in various fields of industry, science and technology: electrometallurgy of light, refractory and heavy metals, as well as metallותרmy, pyrometallurgy, promising fluxes for welding and soldering metals, chemical power sources. In the work the triangulation of the  $\text{Na}^+$ ,*

***K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ternary reciprocal system of sulfates and metavanadates of sodium and potassium on simplices was carried out. The phase states of the Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ternary reciprocal system was investigated by differential thermal analysis (DTA). T–x diagram of the stable secant K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub> was constructed, which is the diagonal of the system composition square and which has a eutectic with a melting point of the quasi-double eutectic of 575 °C and a specific melting enthalpy value of 206 kJ/kg. In the NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>SO stable triangle, a minimum of solid solutions with a temperature of 559 °C and an enthalpy of 190 kJ/kg was determined. In the NaVO<sub>3</sub>–KVO<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stable triangle, the three-component eutectic with a minimum melting point in the system of 474 °C has a minimum specific melting enthalpy of 183 kJ/kg. Compositions of the triple peritectic P 482 °C and the three-component minimum of solid solutions M 559 °C were determined. The maximum crystallization fields of the system composition square correspond to potassium sulfate and continuous solid solutions of sodium and potassium sulfates. Low-melting mixtures of quasi-double eutectic, ternary eutectic, and ternary minimum can be used as molten electrolytes for medium-temperature chemical current sources and as heat storage materials.***

**Keywords:** alkali metal sulfates, sodium and potassium metavanadates, sodium and potassium sulfates, phase equilibrium, T–x diagram, melting enthalpy

**Для цитирования:**

Истомова М.А., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и измерение энтальпии плавления невариантных составов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 6. С. 38–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6983.

**For citation:**

Istomova M.A., Garkushin I.K. Investigation of the Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ternary reciprocal system and measurement of the nonvariant compositions melting enthalpy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 6. P. 38–44. DOI: 10.6060/ivkkt.20246706.6983.

**ВВЕДЕНИЕ**

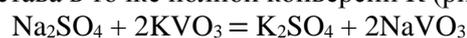
Анализ фазовых диаграмм многокомпонентных систем позволяет получить важную информацию о влиянии состава системы на ее физико-химические свойства. Эта информация необходима для разработки методик синтеза композиций с заданными свойствами. Композиции функционального назначения с участием солей кислородсодержащих кислот щелочных металлов недостаточно изучены и, поэтому являются перспективными для получения новых материалов на основе составов, отвечающих точкам невариантных равновесий. Нонвариантные смеси солей s<sup>1</sup>-элементов применяются в качестве теплоаккумулирующих материалов, так как обладают относительно небольшими температурами плавления, выделяют большое количество тепла при фазовом переходе из жидкости в кристаллическое состояние, а также они относительно доступны [1–8].

Целью настоящей работы является исследование фазового и химического взаимодействия в системе Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>||VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, а также выявление композиций функционального назначения на основе невариантных составов системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и исследование тепловых свойств этих составов.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ**

Данные литературы об индивидуальных солях системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> приведены в табл. 1 [9]. Самым низкоплавким компонентом является метаванадат калия, а самым тугоплавким K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Системы низшей мерности, входящие в состав системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, изучены ранее: в системе NaVO<sub>3</sub>–KVO<sub>3</sub> образуются эвтектика и перитектика вследствие наличия двойного соединения NaVO<sub>3</sub>·KVO<sub>3</sub> [10], а система K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеет минимум твердых растворов m 832 °C [11], две системы K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–KVO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>VO<sub>3</sub> [12] – эвтектические.

Для определения направления химической реакции обмена рассчитаем тепловой эффект Δ<sub>r</sub>H<sup>o</sup><sub>298</sub> для состава в точке полной конверсии К (рис. 1):



$$\Delta_r H^o_{298} = -9,4 \text{ кДж}$$

Равновесие смещается в сторону продуктов прямой реакции K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и NaVO<sub>3</sub>, а диагональ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub> разбивает систему на 2 стабильных треугольника Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub>–KVO<sub>3</sub>. Древо фаз системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> представлено на рис. 2.

Термодинамические характеристики индивидуальных солей  
 Table 1. Thermodynamic characteristics of individual salts

Вещество	Температура плавления, °С	Энтальпия образования, $\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	Энтальпия плавления, $\Delta_m H^\circ_{298}$ , кДж/моль	Энтальпия плавления, $\Delta_m H^\circ_{298}$ , кДж/кг	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884 $\alpha/\beta$ 241	-1386,5	23,45	160,62	2,68
NaVO <sub>3</sub>	630	-1148,1	28,35	232,38	5,15
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1059 $\alpha/\beta$ 584	-1439,3	36,86	211,84	2,66
KVO <sub>3</sub>	522	-1169,8	28,3	205,07	2,84

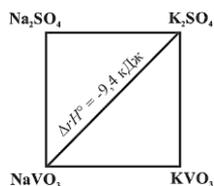


Рис. 1. Схема трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 Fig. 1. Scheme of the Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> three-component reciprocal system

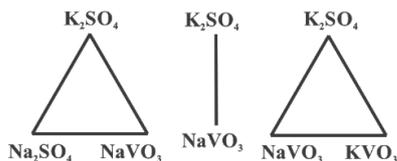


Рис. 2. Древо фаз трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
 Fig. 2. Phase tree of the Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> three-component reciprocal system

Анализируя температуры плавления индивидуальных компонентов K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1069 °С) и NaVO<sub>3</sub> (630 °С) стабильной диагонали K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub>, можно предположить, что данная двойная система будет иметь квазидвойную эвтектику, прижатую к компоненту NaVO<sub>3</sub>, т.к. его температура плавления является наименьшей 630 °С. Стабильной является диагональ K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub>, а трехкомпонентная взаимная система Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> относится к обратимо-взаимным системам диагонального типа [13-15].

В стабильном треугольнике Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub> образуются непрерывные ряды твердых растворов. Это связано с тем, что на двойной стороне Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> имеется минимум твердых растворов с температурой плавления: m 832 °С. В стабильном треугольнике K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub>–KVO<sub>3</sub> соединение D(NaK(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) на двойной стороне NaVO<sub>3</sub>–KVO<sub>3</sub> влияет на строение подсистемы K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub>–KVO<sub>3</sub>, поэтому она будет представлена двумя фазовыми треугольниками, в одном из которых будет присутствовать тройная эвтектика и тройная перитектика, прижатые к двойной стороне NaVO<sub>3</sub>–KVO<sub>3</sub>.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

На установке дифференциального термического анализа (ДТА) получали кривые нагревания и охлаждения исследуемых образцов [16-21]. Термоаналитические исследования проводились в платиновых тиглях (ГОСТ 13498-2010) с использованием платина-платинородиевых термопар, сделанных из термоэлектродной проволоки (ГОСТ 10821-2007). Оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> квалификации «чда» являлся индифферентным веществом. В сосудах Дьюара вместе со льдом при 0 °С термостатировали спаи термопар. Скорость нагрева и охлаждения образцов составляла 10-15° в мин; точность измерения температуры – ±2,5 °С; точность взвешивания образцов на аналитических весах ВЛР-200 – ±0,1%. Были взяты исходные реактивы следующих квалификаций KVO<sub>3</sub> – «ч.», K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – «осч», Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaVO<sub>3</sub> – «чда».

Удельную энтальпию плавления невариантных составов определяли с помощью микрокалориметра теплового потока [16, 22-24]. Снимали три кривых нагревания эталонного вещества и исследуемого невариантного состава. Площади пиков дифференциальных кривых ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [20]. Расчет удельной энтальпии плавления невариантного состава проводили по формуле:

$$\Delta_m H = \Delta_m H_{эт} \cdot \frac{S_{обр}}{S_{эт}} \cdot \frac{T_E}{T_{эт}}, \tag{1}$$

где T<sub>E</sub> и T<sub>эт</sub> – температуры плавления образца невариантного состава и эталона, K;  $\Delta_m H$  и  $\Delta_m H_{эт}$  – удельные энтальпии фазовых переходов невариантного состава и эталона, кДж/кг; S<sub>обр</sub> и S<sub>эт</sub> – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающих плавлению эвтектического состава образца и эталонного вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 3 представлены результаты экспериментального изучения трехкомпонентной взаимной системы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || VO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Три бинарные

системы  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--KVO}_3$  и  $\text{NaF--NaBr}$  имеют эвтектический тип плавления, а одна  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$  характеризуется образованием твердых растворов с минимумом.

Для подтверждения результатов теоретического разбиения трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  в работе исследована стабильная диагональ  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$ , характеризующаяся эвтектическим типом плавления (рис. 4). Нонвариантная квазидвойная эвтектика имеет температуру плавления  $575^\circ\text{C}$  и состав  $8\% \text{K}_2\text{SO}_4$  и  $92\% \text{NaVO}_3$ .

Таким образом, экспериментально подтверждено, что трехкомпонентная взаимная система  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  относится к системам диагонального типа с наличием стабильной диагонали  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$  и адиагонали  $\text{NaK}(\text{VO}_3)_2\text{--K}_2\text{SO}_4$ . Фазовый переход  $\alpha\text{-K}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  протекает при  $584^\circ\text{C}$ .

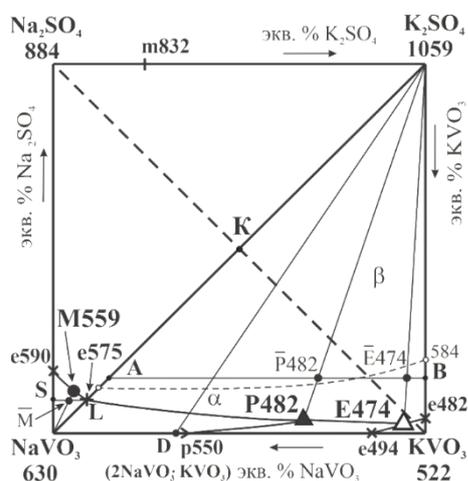


Рис. 3. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$

Fig. 3. The composition square of the  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  three-component reciprocal system

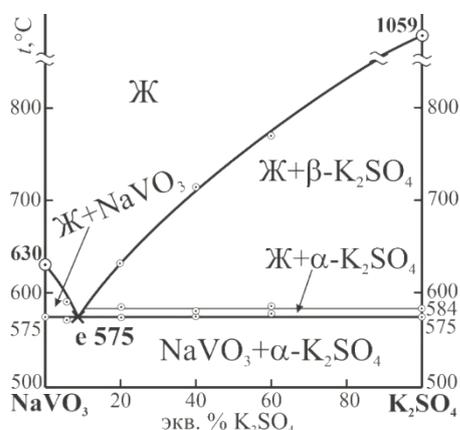


Рис. 4.  $T$ - $x$ -диаграмма стабильной секущей  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$

Fig. 4.  $T$ - $x$ -diagram of the  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$  stable section

В стабильном треугольнике  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3\text{--KVO}_3$  экспериментально изучен политермический разрез А [ $\text{NaVO}_3 - 85\%$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 15\%$ ] – В [ $\text{KVO}_3 - 85\%$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 15\%$ ], расположенный в поле кристаллизации сульфата калия параллельно двойной стороне  $\text{NaVO}_3\text{--KVO}_3$  (рис. 2). На разрезе АВ нашли направления на трехкомпонентную эвтектику и трехкомпонентную перитектику и их температуры плавления. Исследованием разрезов  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \bar{E} - E$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4 - \bar{P} - P$  определены составы тройной эвтектики Е  $474^\circ\text{C}$  ( $2\% \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $5,5\% \text{NaVO}_3$ ,  $92,5\% \text{KVO}_3$ ) и тройной перитектики с Р  $482^\circ\text{C}$  ( $4\% \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $32\% \text{NaVO}_3$ ,  $64\% \text{KVO}_3$ ).

Далее изучен стабильный треугольник  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3\text{--KVO}_3$ . Треугольник составов образован двумя системами с эвтектическим типом плавления ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$ ) и одной системой с минимумом твердых растворов ( $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$ ). Выбран политермический разрез S [ $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 8\%$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 92\%$ ] – L [ $\text{NaVO}_3 - 8\%$ ;  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 92\%$ ] (рис. 2), лежащий в поле кристаллизации метаванадата калия. Политермический разрез  $\text{NaVO}_3 \rightarrow M$  исследован с целью нахождения характеристик тройного минимума в системе: М  $559^\circ\text{C}$  и  $6\% \text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $88\% \text{NaVO}_3$ ,  $6\% \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Температура и состав точек, отвечающих нонвариантным равновесиям, представлены в табл. 2.

Для определения функциональной способности в качестве теплоаккумулирующего материала экспериментально найденных нонвариантных составов рассчитали по аддитивности и экспериментально определили их энтальпии плавления.

Удельные энтальпии плавления исходных компонентов:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 23,45$  кДж/моль,  $\text{K}_2\text{SO}_4 - 36,86$  кДж/моль,  $\text{NaVO}_3 - 28,35$  кДж/моль и  $\text{KVO}_3 - 28,3$  кДж/моль. Энтальпии плавления нонвариантных точек рассчитаны по аддитивности  $\Delta_m H^{add}$  и занесены в табл. 2.

Используя расчет по аддитивности, вычислена энтальпия плавления двухкомпонентной эвтектики  $e$   $575^\circ\text{C}$  ( $8\% \text{K}_2\text{SO}_4$  и  $92\% \text{NaVO}_3$ ), которая составила  $29,03$  кДж/моль. Затем сравнением с удельной энтальпией плавления эталонного вещества ( $\text{CsCl}$ ,  $T_{пл} = 645^\circ\text{C}$  и  $\Delta_m H = 120,6$  кДж/кг) определена удельная энтальпия данной квазидвойной эвтектики:  $206$  кДж/кг ( $26$  кДж/моль), что меньше рассчитанного теоретического значения.

Также рассчитана по аддитивности и экспериментально определена удельная энтальпия смеси, отвечающей точке минимума М  $559^\circ\text{C}$ . Эталонное вещество –  $\text{CsCl}$ ,  $T_{пл} = 645^\circ\text{C}$  и  $\Delta_m H = 120,6$  кДж/кг. Экспериментальное значение удельной энтальпии минимума составило  $190$  кДж/кг ( $24$  кДж/моль).

Методом сравнения с энтальпией плавления эталона (эвтектическая смесь 29% мол. LiF + + 71% мол. LiCl,  $T_{пл} = 498 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $\Delta_m H = 483 \text{ кДж/кг}$ ) измерена удельная энтальпия плавления трехкомпонентной эвтектики E  $474^\circ$ . Полученный результат составил  $183 \text{ кДж/кг}$  ( $24 \text{ кДж/моль}$ ).

Кроме того, теоретические значения энтальпии плавления  $\Delta_m H^{расч}$  рассчитаны по формуле [25]:

$$\frac{\Delta_m H^{расч}}{T_E} = 25,1 \pm 4,2 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \quad (2)$$

где  $T_E$  – температура плавления невариантного состава, К;  $\Delta_m H^{расч}$  – удельная энтальпия фазового перехода невариантного состава, Дж/моль.

Тепловые характеристики точек невариантных равновесий в системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$  представлены в табл. 3.

Таблица 2

Температура и состав невариантных равновесий системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$   
 Table 2. Temperature and composition of nonvariant equilibria in the  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$  system

Характер невариантных составов	Температура плавления невариантных составов, $^\circ\text{C}$	Состав, % экв.			
		$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{NaVO}_3$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{KVO}_3$
e	575	8	92	-	-
M	559	6	88	6	-
E	474	2	5,5	-	92,5
P	482	4	32	-	64

Таблица 3

Тепловые свойства и плотность невариантных составов системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$   
 Table 3. Thermal properties and density of nonvariant compositions in the  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$  system

Невариантные составы, $^\circ\text{C}$	Плотность составов $\rho^{add}$ , $\text{кг/м}^3$	Энтальпия плавления				
		$\Delta_m H^{эксп}$ , $\text{кДж/кг}$	$\Delta_m H^{эксп}$ , $\text{кДж/моль}$	$\Delta_m H^{add}$ , $\text{кДж/моль}$	$\Delta_m H^{расч}$ , $\text{кДж/моль}$	$\Delta_m H_v$ , $\text{кДж/м}^3$
e 575	5004,6	206	26	29,03	21,29	1030948
M 559	4948,7	190	24	28,52	20,89	940253
E 474	2951,6	183	24	27,92	18,95	540143
P 482	3524,5	-	-	-	-	-

Как видно из табл. 3, теоретические значения энтальпий плавления, рассчитанные по аддитивности  $\Delta_m H^{add}$ , более близки к экспериментальным данным значениям  $\Delta_m H^{эксп}$ , чем значения энтальпии  $\Delta_m H^{расч}$ , рассчитанные по формуле (2). Таким образом, теоретические значения энтальпий плавления невариантных составов из кислородсодержащих солей более приемлемо рассчитывать по методу аддитивности. Кроме того, в табл. 3 представлена объемная удельная энтальпия плавления  $\Delta_m H_v$  ( $\text{кДж/м}^3$ ), пересчитанная из экспериментального значения энтальпии  $\Delta_m H^{эксп}$  с использованием плотности невариантных составов.

В результате исследования выявили: в трехкомпонентной стабильной системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$  стабильной является диагональ  $\text{NaVO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$ , имеющая квазидвойную эвтектику с температурой плавления  $575 \text{ }^\circ\text{C}$  и удельным экспериментальным значением энтальпии плавления  $206 \text{ кДж/кг}$ ; в стабильном треугольнике  $\text{NaVO}_3\text{--Na}_2\text{SO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4$  найден минимум твердых растворов M  $559 \text{ }^\circ\text{C}$  и удельная энтальпия плавления минимума  $190 \text{ кДж/кг}$ . В стабильном треугольнике

$\text{NaVO}_3\text{--KVO}_3\text{--K}_2\text{SO}_4$  были определены трехкомпонентная перитектика P  $482 \text{ }^\circ\text{C}$  и эвтектика с минимальной температурой плавления  $474 \text{ }^\circ\text{C}$  и минимальной удельной энтальпией плавления  $183 \text{ кДж/кг}$  в исследуемой системе: данный состав можно рекомендовать в качестве расплавленного электролита.

### ВЫВОДЫ

Проведено теоретическое разбиение на симплексы и построено древо фаз трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ . Теоретический расчет тепловых эффектов реакции обмена в изучаемой системе показал, что стабильной будет являться диагональ  $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--NaVO}_3$ .

Экспериментально методом ДТА подтверждены результаты разбиения трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ . Определены координаты квазидвойной и тройной эвтектики и тройного минимума.

Определены удельные энтальпии плавления эвтектических смесей в системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{VO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$ . Определенные свойства невариантных составов (температура плавления и энтальпия плав-

ления) являются базой для рекомендации их к применению в качестве расплавленных электролитов для среднетемпературных химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

## REFERENCES

1. **Marcelle Gaune-Escard Geir Martin Haarberg.** Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons. 2014. 600 p. DOI: 10.1002/9781118448847.
2. **Claude H. Yoder.** Ionic Compounds: Applications of Chemistry to Mineralogy. John Wiley & Sons. 2006. 187 p. DOI: 10.1002/0470075104.
3. **Гончаров Е.Г., Афиногенов Ю.П., Кондрашин В.Ю., Ховин А.М.** Теоретические основы неорганической химии. Воронеж: ВГУ. 2014. 589 с.
4. **Никитина Е.В., Карфидов Э.А., Зайков Ю.П.** Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосольевых реакторов. *Расплавы*. 2021. № 1. С. 21–45.
5. **Черкесов З.А.** Синтез высокодисперсного молибдата кобальта в расплавах системы  $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{ЭВТ}} - \text{CoSO}_4$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 9. С. 70–76. DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6205.
6. **Морачевский А.Г., Фирсова Е.Г.** Электрохимия расплавленных солей. М.: Лань. 2017. 176 с.
7. **Булидорова Г.В., Осипова В.В., Галяметдинов Ю.Г.** Современные проблемы электрохимии. Москва: АН РТ. 2020. 101 с.
8. **Лебедев В.А.** Электрохимия расплавов. Екатеринбург: Урал. ун-т. 2019. 132 с.
9. Термические константы веществ. База данных. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl>
10. **Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анипченко Б.В.** Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1. 2005. 118 с.
11. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. Под ред. Н.К. Воскресенской, Н.Н. Евсеевой, С.И. Беруль, И.П. Верещетина. М.: Акад. наук СССР. 1961. 845 с.
12. **Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А.** Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 3. Двойные системы с общим катионом. М.: Metallurgia. 1979. 204 с.
13. **Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчakov А.В., Яковлев В.М., Новиков В.А.** Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . *Неорган. материалы*. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. DOI: 10.31857/S0002337X22110082.
14. **Омарова С.М., Вердиев Н.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г., Дворянчиков В.И., Некрасов Д.А.** Стабильный тетраэдр  $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ . *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 5. С. 57–62. DOI: 10.6060/tcct.2017605.5509.
15. **Гаркушин И.К., Истомова М.А., Гаркушин А.И., Егорцев Г.Е.** Химическое взаимодействие эквивалентных MF и NaBr (M – K, Rb, Cs) при термическом акти-
1. **Marcelle Gaune-Escard Geir Martin Haarberg.** Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons. 2014. 600 p. DOI: 10.1002/9781118448847.
2. **Claude H. Yoder.** Ionic Compounds: Applications of Chemistry to Mineralogy. John Wiley & Sons. 2006. 187 p. DOI: 10.1002/0470075104.
3. **Goncharov E.G., Afinogenov Yu.P., Kondrashin V.Yu., Hovin A.M.** Theoretical Foundations of Inorganic Chemistry. Voronezh: VGU. 2014. 589 p. (in Russian).
4. **Nikitina E.V., Karfidov E.A., Zaikov Yu.P.** Corrosion of promising metallic materials in fluoride melts for molten salt reactors. *Raspilavy*. 2021. N 1. P. 21–45 (in Russian).
5. **Cherkesov Z.A.** Synthesis of highly dispersed molybdate of cobalt in the melt system  $(\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl})_{\text{EVT}} - \text{CoSO}_4$ . *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 9. P. 70–76 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206309.6205.
6. **Morachevsky A.G., Firsova E.G.** Electrochemistry of molten salts. M.: Lan'. 2017. 176 p. (in Russian).
7. **Bulidorova G.V., Osipova V.V., Galyametdinov Yu.G.** Modern problems of electrochemistry. M.: AN RT. 2020. 101 p. (in Russian).
8. **Lebedev V.A.** Electrochemistry of melts. Yekaterinburg: Ural Univ. 2019. 132 p. (in Russian).
9. Thermal constants of substances. Database. Extreme States Thermal Physics Institute of the United Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences. Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl> (in Russian).
10. **Garkushin I.K., Gubanova T.V., Petrov A.S., Anipchenko B.V.** Phase equilibria in systems involving some alkali metal metavanadates. M.: Mashinostroenie-1. 2005. 118 p. (in Russian).
11. Handbook on the melting of systems from anhydrous inorganic salts. Part 1. Binary systems. Ed. by N.K. Voskresenskaya, N.N. Evseeva, S.I. Berul, I.P. Vereshchetin. M.: Acad. nauk SSSR. 1961. 845 p. (in Russian).
12. **Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A., Vasina N.A.** Melting diagrams of salt systems. Part 3. Binary systems with a common cation. M.: Metallurgy. 1979. 204 p. (in Russian).
13. **Kharchenko A.V., Egorova E.M., Garkushin I.K., Burchakov A.V., Yakovlev V.M., Novikov V.A.** Phase Complex and Chemical Interaction in the Ternary Reciprocal System  $\text{Li}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{Br}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ . *Inorg. Mater.* 2022. V. 58. N 11. P. 1179–1190. DOI: 10.1134/S0020168522110085.
14. **Omarova S.M., Verdiev N.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G., Dvoryanchikov V.I., Nekrasov D.A.** Stable tetraedr of  $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$ . *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 5. P. 57–62 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017605.5509.
15. **Garkushin I.K., Istomova M.A., Garkushin A.I., Egorsev G.E.** Chemical interaction in mixtures MF + NaBr (M – K, Rb, Cs) under thermal activation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 4. P. 55–62 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6159.

- ировании и кристаллизация из расплава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 55–62. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6159.
16. **Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Мощенский Ю.В.** Термический анализ и калориметрия. Самара: СамГТУ. 2013. 457 с.
  17. **Gabbott P.** Principles and application of thermal analysis. Blackwell Publ. 2008. 480 p. DOI: 10.1002/9780470697702.
  18. **Brown E.M.** Introduction to thermal analysis techniques and applications. Kluwer Academic Publ. 2004. 264 p. DOI: 10.1007/0-306-48404-8.
  19. **Альмяшев В.И., Василевская А.К., Кириллова С.А., Красилин А.А., Проскурина О.В.** Комплексный термический анализ. СПб.: Лема. 2017. 193 с.
  20. **Уэндландт У.У.** Термические методы анализа. М.: Мир. 1978. 526 с.
  21. **Zhao J.-C.** Methods for phase diagram determination. Elsevier Science. 2007. 520 p.
  22. **Казакова А.И., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К.** Фазовые равновесные состояния в двухкомпонентной системе дифенил-н-нонадекан. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 6. С. 46–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6733.
  23. **Haines P.J.** Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. RSC paperbacks, Royal Society of Chemistry (Great Britain). 2002. 220 p.
  24. **Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.** Differential Scanning Calorimetry. Springer. 2003. 298 p. DOI: 10.1007/978-3-662-06710-9.
  25. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. Л.: Химия. 1983. 232 с.
  16. **Garkushin I.K., Frolov E.I., Moschenskiy Yu.V.** Thermal analysis and calorimetry. Samara: SGTU. 2013. 457 p. (in Russian).
  17. **Gabbott P.** Principles and application of thermal analysis. Blackwell Publ. 2008. 480 p. DOI: 10.1002/9780470697702.
  18. **Brown E.M.** Introduction to thermal analysis techniques and applications. Kluwer Academic Publ. 2004. 264 p. DOI: 10.1007/0-306-48404-8.
  19. **Almyashev V.I., Vasilevskaya A.K., Kirillova S.A., Krasilin A.A., Proskurina O.V.** Complex thermal analysis. St. Petersburg: Lema. 2017. 193 p. (in Russian).
  20. **Wendlandt W.W.** Thermal methods of analysis. M.: Mir. 1978. 526 p. (in Russian).
  21. **Zhao J.-C.** Methods for phase diagram determination. Elsevier Science. 2007. 520 p.
  22. **Kazakova A.I., Yakovlev I.G., Garkushin I.K.** Phase equilibrium states in a two-component diphenyl-n-nonadecane system. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 6. P. 46–53. DOI: 10.6060/ivkkt.20236606.6733.
  23. **Haines P.J.** Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. RSC paperbacks, Royal Society of Chemistry (Great Britain). 2002. 220 p.
  24. **Höhne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J.** Differential Scanning Calorimetry. Springer. 2003. 298 p. DOI: 10.1007/978-3-662-06710-9.
  25. Brief reference book of physical and chemical values. Ed. by A.A. Ravdel, A.M. Ponomareva. L.: Khimiya. 1983. 232 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 02.10.2023

Принята к опубликованию 18.10.2023

Received 02.10.2023

Accepted 18.10.2023