

ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКВИВАЛЕНТНЫХ КОЛИЧЕСТВ MF И NaBr (M – K, Rb, Cs) ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ АКТИВИРОВАНИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСПЛАВА

И.К. Гаркушин, М.А. Истомова, А.И. Гаркушин, Г.Е. Егорцев

Иван Кириллович Гаркушин, Мария Александровна Истомова*, Алексей Иванович Гаркушин, Геннадий Евгеньевич Егорцев

Кафедра общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, Российская Федерация, 443100
E-mail: gik49@yandex.ru, mariaistomova@mail.ru*, baschem@samgtu.ru

Методами дифференциального термического и рентгенофазового анализов исследовано химическое взаимодействие эквивалентных количеств MF+NaBr (M – K, Rb, Cs). Предложен механизм взаимодействия при термическом активировании, включающий образование продуктов NaF+MBr на границах контактов зерен исходных веществ за счет диффузии Na⁺ и M⁺ с последующим контактным плавлением четырех веществ, образующих лабильную жидкую фазу при температурах ниже или равных температурам плавления низкоплавких тройных эвтектик. Возникновение лабильной жидкости в объеме образца способствует быстрому ионному взаимодействию. Кривые нагревания смесей эквивалентных количеств порошков двух веществ, отвечающих нестабильным диагоналям тройных необратимо-взаимных систем, позволил по термоэффектам получить данные о появлении жидкой фазы, начале экзотермических реакций (температурах плавления низкоплавких эвтектик), температурах плавления квазибинарных эвтектик на стабильных диагоналях и температурах плавления смесей. Кристаллизация расплавленных смесей эквивалентных количеств двух нестабильных веществ тройных необратимо-взаимных систем позволила определить температуру ликвидуса в точке полной конверсии и температуру перевальной точки на стабильной диагонали. Таким образом, анализ кривых нагревания и охлаждения дал информацию о температурах плавления низкоплавких тройных эвтектик (570, 508 и 430 °C), температурах перевальных точек (654, 644 и 606 °C) и температурах плавления составов, отвечающих точкам полной конверсии (798, 845 и ~840 °C) соответственно в системах Na⁺,K⁺//F⁻,Br⁻, Na⁺,Rb⁺//F⁻,Br⁻ и Na⁺,Cs⁺//F⁻,Br⁻. Реакции обмена порошкообразных веществ можно использовать для синтеза низкопотенциальных экзотермических составов, предохранителей, отключающих при появлении жидкой фазы различные реакторы или установки, а также для синтеза неорганических веществ.

Ключевые слова: реакции обмена, взаимодействие в твердой фазе, экзотермический эффект, кривые нагревания, кривые охлаждения, фториды и бромиды щелочных металлов

CHEMICAL INTERACTION IN MIXTURES MF + NaBr (M – K, Rb, Cs) UNDER THERMAL ACTIVATION

I.K. Garkushin, M.A. Istomova, A.I. Garkushin, G.E. Egortsev

Ivan K. Garkushin, Mariya A. Istomova*, Alexey I. Garkushin, Gennadiy E. Egortsev

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

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

The chemical interaction of equivalent amounts of MF+NaBr (M – K, Rb, Cs) was studied by differential thermal and X-ray phase analysis. A mechanism of interaction during thermal activation is proposed, including the formation of NaF+MBr products at the contact boundaries of the initial substance grains due to the diffusion of Na⁺ and M⁺ followed by contact melting of four substances that form a labile liquid phase below or equal to the melting points of low-melting triple eutectics. The labile liquid occurrence in the sample promotes rapid ionic interaction. The heating

curves of equivalent amounts of two substance powdered mixtures corresponding to the unstable diagonals of triple irreversibly reciprocal systems made it possible to obtain data on the appearance of the liquid phase, the onset of exothermic reactions (the melting points of low melting eutectics), the melting temperatures of quasibinary eutectics on stable diagonals, and the melting temperatures of the mixtures. The crystallization of molten mixtures of equivalent amounts of two unstable substances of triple irreversibly reciprocal systems made it possible to determine the liquidus temperature at the point of complete conversion and the temperature of the crossing point on a stable diagonal. Therefore, the heating and cooling curves analysis provides information on the melting points of low-melting triple eutectics (570, 508 and 430 °C), the temperatures of the pass points (654, 644 and 606 °C) and the melting temperatures of the compositions corresponding to the full conversion points (798, 845 and ~840 °C) in the $Na^+, K^+||F^-, Br^-$, $Na^+, Rb^+||F^-, Br^-$, and $Na^+, Cs^+||F^-, Br^-$ systems, respectively. Powdered substances exchange reactions can be used as low-potential exothermic compounds, as fuses, which turn off various reactors or plants when the liquid phase appears, and for the synthesis of inorganic substances.

Key words: exchange reactions, solid phase interaction, exothermic effects, heating curve, cooling curve, alkali metal fluorides and bromides

Для цитирования:

Гаркушин И.К., Истомова М.А., Гаркушин А.И., Егорцев Г.Е. Химическое взаимодействие эквивалентных количеств MF и NaBr (M – K, Rb, Cs) при термическом активировании и кристаллизация из расплава. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 55–62

For citation:

Garkushin I.K., Istomova M.A., Garkushin A.I., Egortsev G.E. Chemical interaction in mixtures MF + NaBr (M – K, Rb, Cs) under thermal activation. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 4. P. 55–62

ВВЕДЕНИЕ

Реакции обмена могут осуществляться в растворах [1, 2] и расплавах [3, 4], взаимодействием в твердой фазе [5-12]. Для осуществления твердофазных реакций обмена применяют различное активирование – механическое [5-9], изменение химической и термической предыстории [6-8], введение микродобавок [6].

Целью настоящей работы является исследование химического взаимодействия MF+NaBr при программированном нагреве. Тройные взаимные системы $Na^+, M^+||F^-, Br^-$ исследованы в работах Na,K||F,Br [13], Na,Rb||F,Br [14], Na,Cs||F,Br [15], однако химическое взаимодействие приведено только для состава 50 мол. % RbF + 50 % NaBr тройной взаимной системы $Na^+, Rb^+||F^-, Br^-$ [14]. Большое значение при взаимодействии твердых тел практически независимо от скорости нагрева и состава имеет образование жидкой эвтектики (в эвтектических системах) за счет контактного плавления, теория и механизмы которого рассмотрены в работе [16].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Экзотермический характер реакции обмена $MF + NaBr = MBr + NaF$ (M – K, Rb, Cs) ($\Delta_r H < 0$) возможен, если ионные радиусы $r_{Na^+} < r_{M^+}$ и $r_{F^-} < r_{Br^-}$ [6]. Действительно, согласно данным [17] ионные радиусы $r_{Na^+} = 0,098$ нм; $r_{K^+} = 0,132$ нм; $r_{Rb^+} = 0,148$ нм; $r_{Cs^+} = 0,166$ нм; $r_{F^-} = 0,134$ нм; $r_{Br^-} = 0,198$ нм. Эти

предположения совпадают с предсказанием направления реакции на основании теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, в соответствии с которой жесткая кислота – катион Na^+ и жесткое основание – анион F^- образуют устойчивую пару NaF. Мягкая кислота – катион M^+ также с мягким основанием Br^- образует другую устойчивую пару MBr.

Предполагая экзотермический характер реакции MF + NaBr, рассмотрим возможный ее механизм. При достаточной гомогенизации порошкообразных смесей и хорошем уплотнении (или таблетировании) создаются условия на границах раздела фаз NaBr|MF|NaF|MBr для образования зародышей фаз NaF и MBr, что способствует перемещению ионов Na^+ и Rb^+ в противоположных направлениях, создавая ток по замкнутому контуру (рис. 1).

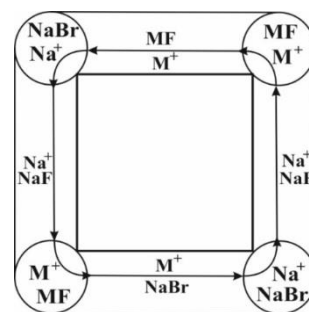


Рис. 1. Схема взаимодействия NaBr и MF при температурном инициировании (локальный короткозамкнутый элемент)
Fig. 1. Scheme of the NaBr and MF interaction via temperature initiation (local short-circuited element)

Схему $\text{NaBr}|\text{MF}|\text{NaF}|\text{MBr}$ дополним еще двумя слоями исходных веществ $\text{NaF}|\text{NaBr}|\text{MBr}|\text{NaF}|\text{MF}|\text{MBr}$. Из этой схемы видно, что при отсутствии растворимости в твердой фазе смеси на границах контакта зерен кристаллов попарно образуют двухкомпонентные эвтектические смеси $\text{NaF}-\text{NaBr}$, $\text{NaBr}-\text{MBr}$, $\text{MBr}-\text{NaF}$, $\text{NaF}-\text{MF}$, $\text{MF}-\text{MBr}$, четыре из которых входят в элементы ограничения тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{M}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$, а одна – квазидвойная эвтектическая система $\text{NaF}-\text{MBr}$. На рис. 2 стрелками 1 показано снижение концентрации исходных веществ, а стрелками 2 показаны направления, образующие двойные эвтектики.

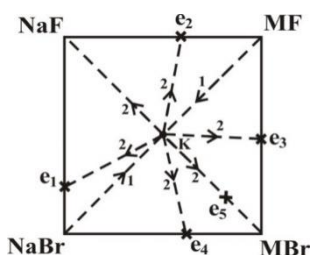


Рис. 2. Схема образования смесей NaF и MBr (1 – направление снижения содержания MF и NaBr; 2 – направления образования двойных эвтектик)

Fig. 2. Scheme of the NaF and MBr mixtures formation (1 – the direction of decrease in the MF and NaBr content; 2 – the direction of double eutectics formation)

Таким образом, четыре вещества квадрата составов вследствие контактного плавления указанных выше смесей образуют лабильную жидкую фазу, которая фиксируется данными ДТА [18-20] в виде эндозффектов при температурах ниже температур плавления тройных эвтектик. Образование лабильной жидкой фазы во всем объеме реакционной смеси при линейном нагреве ускоряет химическое взаимодействие. Поэтому на кривых ДТА появляются экзозффекты, соответствующие реакциям обмена.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследование взаимодействия $\text{NaBr} + \text{MF}$ ($\text{M} - \text{K}, \text{Cs}$) проводили методами ДТА и РФА [18, 19, 21-23]. Кривые нагревания (охлаждения) снимали на установке в стандартном исполнении: печь шахтного типа, датчик термо-э.д.с. – комбинационная Pt-Pt/Rh термопара, регистратор – АЦП с выводом цифрового сигнала на компьютер, программатор нагрева. Точность измерения температуры $\pm 2,5^\circ\text{C}$. При градуировке термопар использовали неорганические соли. Исходные вещества марок “х. ч.” (NaBr , KF) и “ч. д. а.” (CsF), предварительно обезвоженные, взвешивались на электронных аналитических весах Simadzu AUX 220 в

сухом боксе. Взвешенные вещества помещали в агатовую ступку и измельчали под ацетоном, после испарения которого смесь $\sim 1,5$ г помещали в платиновый микротигель, который опускали в печь шахтного типа. Второй тигель был со свежепрокаленным Al_2O_3 (“ч.д.а.”). Смеси нагревали со скоростью 15 град/мин. Рентгенофазовый анализ исходных веществ и смесей проводили на дифрактометре APLX'TRA (CuK_α -излучение, Ni_β -фильтр).

РАСЧЕТНАЯ ЧАСТЬ

Экзотермичность реакций обмена $\text{NaBr} + \text{MF} = \text{NaF} + \text{MBr}$, кроме теории жестких и мягких оснований, можно подтвердить расчетом тепловых эфффектов реакций для стандартных условий (табл. 1) [24]. Системы относятся к необратимо-взаимным с резким сдвигом равновесия в сторону стабильных пар солей $\text{NaF} + \text{MBr}$, т.е. стабильных диагоналей $\text{NaF}-\text{MBr}$ тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$. Для оценки направления химических реакций обмена рассчитана также энергия Гиббса $\Delta_r G^\circ_{298}$ (табл. 1), реакции обмена возможны, так как $\Delta_r G^\circ_{298} < 0$. Следует ожидать, что и при температуре начала реакции $\Delta_r G$ будет меньше нуля.

Таблица 1

Тепловые эфффекты и энергия Гиббса реакций обмена в системах $\text{Na}^+, \text{M}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ ($\text{M} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

Table 1. Thermal effects and Gibbs energy of exchange reactions in systems $\text{Na}^+, \text{M}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ ($\text{M} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

| Система | Энтальпия реакции, $\Delta_r H^\circ_{298}$, кДж | Энергия Гиббса, $\Delta_r G^\circ_{298}$, кДж | Стабильная диагональ |
|-----------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------|
| $\text{Na}^+, \text{K}^+ \text{F}^-, \text{Br}^-$ | -38,973 | -36,585 | $\text{NaF}-\text{KBr}$ |
| $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \text{F}^-, \text{Br}^-$ | -50,423 | -49,057 | $\text{NaF}-\text{RbBr}$ [21] |
| $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \text{F}^-, \text{Br}^-$ | -63,580 | -58,363 | $\text{NaF}-\text{CsBr}$ |

Проведем расчет начала температур реакций обмена (T_p) по приближенной эмпирической формуле Таммана:

$T_p \geq (2/3-3/4)T_{\text{плас}}$ (продукта или наиболее тугоплавкого реагента).

Возьмем за тугоплавкий реагент MF (1131 K – KF, 968 K – RbF, 963 K – CsF).

Как показывают расчеты, интервалы, в которых ожидаются температуры начала реакций (1)–(3), следующие:

$$\text{NaBr} + \text{KF} = \text{NaF} + \text{KBr}$$

$$T_{p1} \geq 754 \dots 848 \text{ K } (481 \dots 575^\circ \text{C}) \quad (1)$$

$$\text{NaBr} + \text{RbF} = \text{NaF} + \text{RbBr}$$

$$T_{p2} \geq 645 \dots 726 \text{ K } (372 \dots 453^\circ \text{C}) \quad (2)$$

$$\text{NaBr} + \text{CsF} = \text{NaF} + \text{CsBr}$$

$$T_{p3} \geq 642 \dots 722 \text{ K } (369 \dots 449^\circ \text{C}) \quad (3)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовано взаимодействие солей $\text{NaBr} + \text{MF}$ (K , Cs) при нагреве, а также процессы кристаллизации после полного расплавления эквивалентных количеств смесей. На кривых ДТА нагрева смесей порошков тройных взаимных систем $\text{Na}, \text{M} \parallel \text{F}, \text{Br}$ ($\text{M} - \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (рис. 3) отмечено по четыре термоэффекта. Первые эндоэффекты при 570, 503 и 440 °C отвечают появлению лабильной жидкой фазы. Вторые термоэффекты – экзоэффекты при 590, 508 и 472 °C отвечают протеканию необратимой реакции обмена $\text{NaBr} + \text{MF} \rightarrow \text{NaF} + \text{MBr}$. Третьи термоэффекты – эндоэффекты при 654, 644 и 603 °C фиксируют необратимость реакции обмена и равны (или близки) температурам плавления эвтектик квазидвойных систем NaF-KBr , NaF-RbBr и NaF-CsBr соответственно. Четвертые термоэффекты – эндоэффекты при 798, 845 и ~840 °C (не приведен на кри-

вых нагревания–охлаждения) соответствуют плавлению смесей $\text{NaF} + \text{MBr}$ в эквивалентных соотношениях, отвечающих точкам полной конверсии тройных взаимных систем.

При охлаждении расплавленных смесей на кривых ДТА (рис. 4) отмечается только по два экзоэффекта: первые отвечают кристаллизации из расплавов фторида натрия, а вторые соответствуют температурам плавления квазидвойных эвтектик систем NaF-KBr , NaF-RbBr и NaF-CsBr .

Для РФА синтезировали смесь $\text{NaF} + \text{KBr}$ из исходных веществ NaBr и KF в соотношении 1:1. Помещали уплотненную гомогенизированную смесь в печь с температурой 645 °C (выше температуры начала экзотермической реакции примерно на 10 °C) [25] и проводили синтез в течение 15 мин. Рентгенограмма закаленного образца приведена на рис. 5. Как показывает дифрактограмма, рефлексы соответствуют двум фазам NaF и KBr .

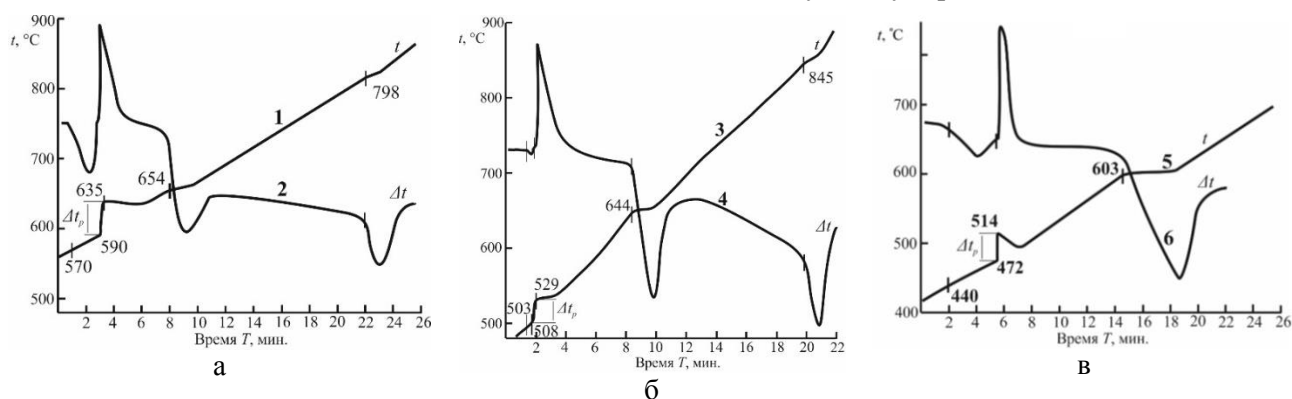


Рис. 3. Кривые нагревания смеси порошков, отвечающих точке полной конверсии тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$: а – $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (1 – температурная кривая, 2 – дифференциальная кривая); б – $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ [14] (3 – температурная кривая, 4 – дифференциальная кривая); в – $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (5 – температурная кривая, 6 – дифференциальная кривая)

Fig. 3. Heating curves of powdered mixtures corresponding to the complete conversion point of ternary reciprocal systems $\text{Na}^+, \text{M}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$: а – $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (1 – temperature curve, 2 – differential curve); б – $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ [14] (3 – temperature curve, 4 – differential curve); в – $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (5 – temperature curve, 6 – differential curve)

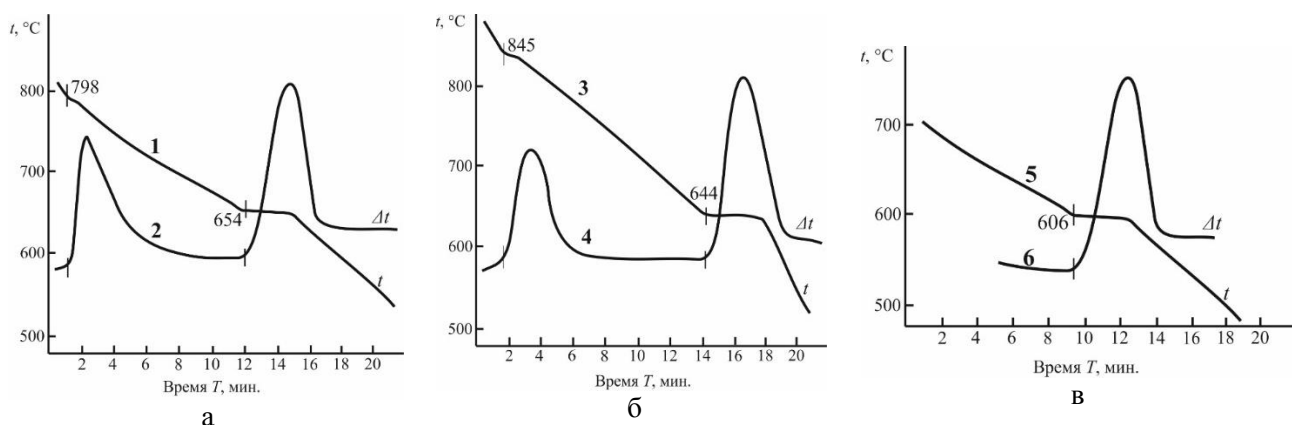


Рис. 4. Кривые охлаждения смеси порошков, отвечающих точке полной конверсии тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$: а – $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (1 – температурная кривая, 2 – дифференциальная кривая); б – $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (3 – температурная кривая, 4 – дифференциальная кривая); в – $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (5 – температурная кривая, 6 – дифференциальная кривая)

Fig. 4. Cooling curves of powdered mixtures corresponding to the complete conversion point of ternary reciprocal systems $\text{Na}^+, \text{M}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$: а – $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (1 – temperature curve, 2 – differential curve); б – $\text{Na}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (3 – temperature curve, 4 – differential curve); в – $\text{Na}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$ (5 – temperature curve, 6 – differential curve)

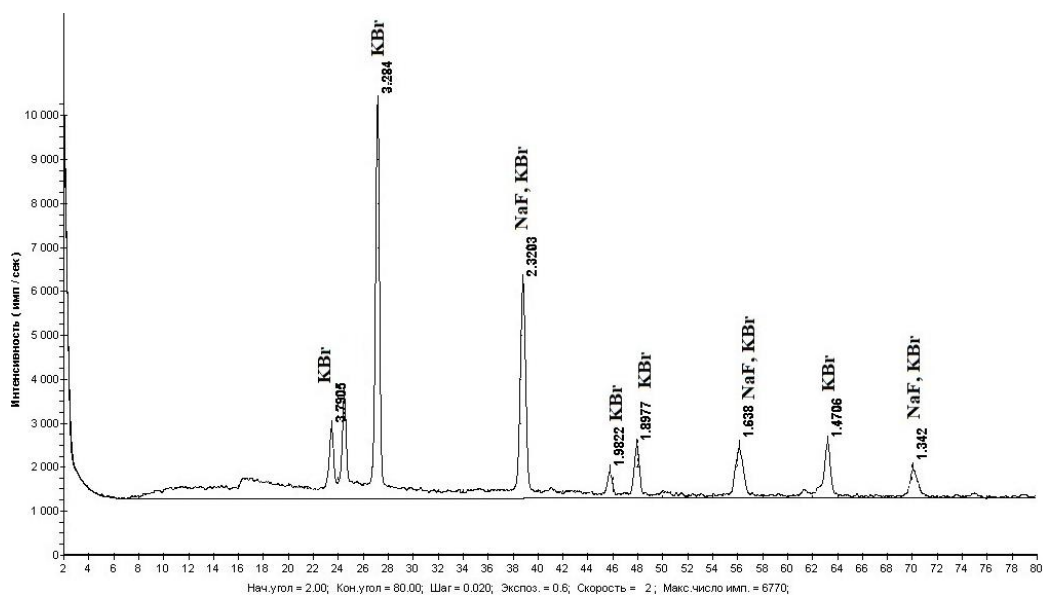


Рис. 5. Рентгенограмма образца состава 50 мол. % NaF + 50 мол. % KBr
 Fig. 5. X-ray diffraction pattern of 50 mol. % NaF + 50 mol. % KBr sample

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экзотермический характер реакции обмена $\text{NaBr} + \text{MF} = \text{NaF} + \text{MBr}$ ($\text{M} - \text{K, Rb, Cs}$) подтвержден теоретически из уравнения Капустинского по ионным радиусам (устойчивые продукты реакции, образующиеся как с меньшими по размеру катионами и анионами, так и с большими катионами и анионами) [6]. Также экзотермический характер реакции обмена подтвержден по правилу Пирсона. Третьим теоретическим подтверждением является расчет тепловых эффектов реакций (табл. 1). Экспериментально экзотермичность реакций подтверждена данными ДТА (рис. 3, 4) – экзотермическими эффектами на образцах смесей эквивалентных количеств NaBr и MF, а также данными РФА (рис. 5), которые зафиксировали получение NaF+KBr из солей NaBr и KF.

Как показывают данные $\Delta_r H^\circ_{298}$, с увеличением порядкового номера щелочного элемента возрастает тепловой эффект реакции и тройные взаимные системы становятся более сингулярными, что

подтверждают проекции фазовых комплексов на квадраты составов (рис. 6) [14], на которых увеличиваются площади тугоплавкого NaF.

Для температур начала реакций (рис. 3, табл. 2) рассчитаны вначале энергии Гиббса реагентов и продуктов реакций обмена. Затем по полученным значениям $\Delta_r G$ рассчитаны энергии Гиббса реакций обмена $\Delta_r G$. Как видно из табл. 2, при увеличении температуры энергии Гиббса образования возрастают, также увеличиваются алгебраические значения энергии Гиббса реакций обмена. Сравнение данных по энергиям Гиббса реакций табл. 2 и табл. 1 показывает, что для реакций: $\text{NaBr} + \text{KF}$ $\Delta(\Delta_r G) = -2,971$ кДж; $\text{NaBr} + \text{RbF}$ $\Delta(\Delta_r G) = -3,910$ кДж; $\text{NaBr} + \text{CsF}$ $\Delta(\Delta_r G) = -1,725$ кДж. Однако, как для стандартных условий, так и для температур начала реакций $\Delta_r G < 0$, поэтому реакции протекают необратимо, что подтверждено доминированием одного поля кристаллизации (NaF) на проекциях квадратов составов (рис. 6).

Таблица 2

Энергии Гиббса образования исходных веществ $\Delta_r G$ и расчетные энергии Гиббса для температур начала реакций $\Delta_r G$

Table 2. Gibbs energies of the formation of the starting materials $\Delta_r G$ and calculated Gibbs energies for the temperatures of the onset of reactions $\Delta_r G$

| Энергии Гиббса исходных веществ $-\Delta_r G$, кДж/моль | | | | | | | | Температура начала реакции, К (°C) | Исходная смесь | Энергия Гиббса реакции обмена $-\Delta_r G$, кДж |
|----------------------------------------------------------|-----|-----|-----|------|-----|------|------|------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|
| NaF | KF | RbF | CsF | NaBr | KBr | RbBr | CsBr | | | |
| 488 | 483 | | | 302 | 330 | | | 843 (570) | NaBr + KF | 33,6 |
| 495 | | 480 | | 308 | | 338 | | 776 (503) | NaBr + RbF | 45,2 |
| 501 | | | 493 | 332 | | | 355 | 713 (440) | NaBr + CsF | 46,9 |

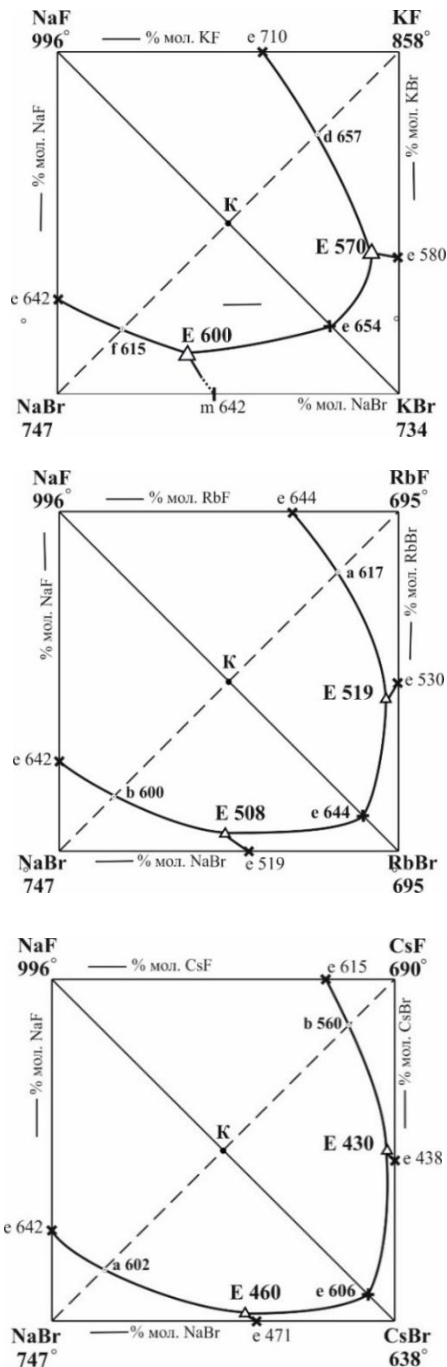


Рис. 6. Проекция ликвидусов на квадраты составов ряда трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)
 Fig. 6. Liquidus projections of the $\text{Na}^+, \text{M}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) three-component reciprocal systems

Анализ кривых нагревания (рис. 4) показывает, что с увеличением порядкового номера Z_M снижаются температуры появления лабильной жидкой фазы $570 \rightarrow 503 \rightarrow 440$ °С и начала экзотермических эффектов $590 \rightarrow 508 \rightarrow 472$ °С. Сравнение расчетного интервала начала реакций с экспериментальными данными показывает, что экспериментальные температуры экзотермических эффектов превы-

шают расчетные по приближенному правилу Таммана (по верхнему пределу) соответственно на 15°, 55° и 23°. Однако для предварительной оценки начала экзотермической реакции это правило может быть использовано. Температура появления жидкой фазы практически одинакова с температурой плавления тройной низкоплавкой эвтектики в системе $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ и ниже температур плавления тройных эвтектических смесей в системах $\text{Na}^+, \text{Rb}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ и $\text{Na}^+, \text{Cs}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ соответственно на 5° (E 508) и 20° (E 460). Температуры начала экзотермических реакций незначительно выше температур плавления низкоплавких эвтектик в системах $\text{Na}^+, \text{K}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$; $\text{Na}^+, \text{Cs}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ (20°), а температура начала экзотермической реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Rb}^+||\text{F}^-, \text{Br}^-$ равна температуре плавления низкоплавкой эвтектической смеси.

Взаимодействие смесей нестабильных веществ, которое вначале происходит по диффузионному механизму и заканчивающееся с появлением жидкой фазы вследствие контактного плавления, ускоряет реакцию по ионно-диффузионному механизму. Его можно представить в виде «карты процесса» в проекции на квадрат составов в различные промежутки времени от начала реакции обмена (рис. 7). В момент времени τ_0 вещества еще не вступили во взаимодействие. До фигуративных точек 1 и 4 образуются продукты (точки 2 и 3), т.е. в смеси существует одновременно четыре вещества – исходные непрореагировавшие NaBr, MF и продукты NaF, MBr. Соединим фигуративные точки составов 1, 2, 3 и 4 и рассмотрим образовавшийся четырехугольник 1–2–3–4 (рис. 8). В нем реализуются все приведенные в теоретической части попарные взаимодействия за счет контактного плавления с образованием двойных эвтектик, которые условно нанесены со сторон квадрата составов системы на четырехугольник 1234 соединением двойных эвтектик с точкой полной конверсии К. Эвтектики e_1, e_2, e_3, e_4, e_5 образуют лабильную жидкую фазу, близкую или равную температуре плавления тройной низкоплавкой эвтектики.

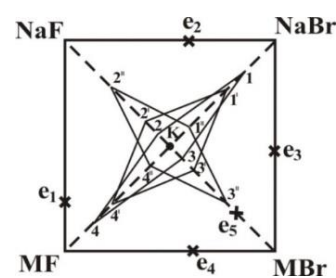


Рис. 7. «Карта процесса» в проекции на квадрат составов в различные промежутки времени: $\tau_1 - 1234$; $\tau_2 - 1'2'3'4'$; $\tau_3 - 1''2''3''4''$; $\tau_4 - \text{K}$
 Fig. 7. «Process map» in the projection onto the composition square at different time intervals: $\tau_1 - 1234$; $\tau_2 - 1'2'3'4'$; $\tau_3 - 1''2''3''4''$; $\tau_4 - \text{K}$

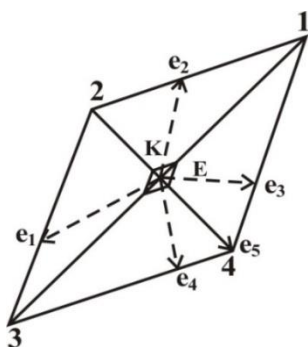


Рис. 8. Схема образования лабильной эвтектики из четырех фаз
Fig. 8. Scheme of the labile eutectic formation from four phases

В условиях термического инициирования при времени τ_2 , τ_3 фигуративные точки веществ перемещаются в положения 1', 1'', 4' и 4'' на нестабильной диагонали с перемещением одновременно в положения 2', 2'', 3' и 3'' на стабильной диагонали. Четырехугольник 1''2''3''4'' уже ориентирован вдоль стабильной диагонали NaF–MBr. В момент времени τ_4 (точка К) исчезают исходные вещества и остаются только продукты NaF и MBr.

Оценку времени синтеза (τ), т.е. времени протекания экзотермической реакции, можно провести исходя из размеров частиц реагентов (x) и коэффициентов диффузии (D) наиболее медленного иона (Rb^+) [6]:

$$\tau = x^2/D$$

Экспериментально по данным кривых нагревания реагентов (рис. 3) время синтеза составляет (при массе исходной смеси 0,5 г и скорости нагрева 10 °С/мин) 4-5 мин от начала появления жидкой фазы до завершения экзоэффектов.

Кроме взаимодействия MF + NaBr, в данной работе представлено взаимодействие эквивалентных количеств NaCl + KF, NaF + CaCl₂, Na₂MoO₄ + BaCl₂, Na₂WO₄ + BaCl₂, Na₂WO₄ + CaCl₂ [26]. Данные [26] сведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, температуры начала экзотермической реакции фазы равны или незначительно отличаются от температур плавления тройных эвтектик.

ЛИТЕРАТУРА

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. Ростов-на-Дону: Феникс. 2013. 573 с.
3. Marcelle Gaune-Escard Geir Martin Haarberg. Molten salts chemistry and technology. John Wiley & Sons. 2014. 600 p. DOI: 10.1002/9781118448847.
4. Claude H. Yoder. Ionic compounds: applications of chemistry to mineralogy. John Wiley & Sons. 2006. 187 p. DOI: 10.1002/0470075104.
5. Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Lyashenko Yu.O., Kornienko S.V., Pasichnyy M.O., Shirinyan A.S. Diffusion-controlled solid

Таблица 3

Температуры плавления низкоплавких эвтектик тройных взаимных систем и температуры начала экзоэффекта

Table 3. The melting points of low melting eutectics of ternary reciprocal systems and the temperature of the exo effect onset

| Система | Температура плавления низкоплавкой эвтектики, К (°С) | Температура начала экзоэффекта, К (°С) |
|----------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Na,K F,Cl | 875 (602) | 876 (603) |
| Na,Ca F,Cl | 763 (490) | 763 (490) |
| Na,Ba Cl,MoO ₄ | 865 (592) | 863 (590) |
| Na,Ba Cl,WO ₄ | 893 (620) | 893 (620) |
| Na,Ca Cl,WO ₄ | 767 (494) | 763 (490) |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Кривые нагревания смесей эквивалентных количеств порошков двух веществ, отвечающих нестабильным диагоналям тройных необратимо-взаимных систем, позволяют по термоэффектам получить данные о появлении жидкой фазы, начале экзотермических реакций (температурах плавления низкоплавких эвтектик), температурах плавления квазибинарных эвтектик на стабильных диагоналях и температурах плавления смесей.

Кристаллизация расплавленных смесей эквивалентных количеств двух нестабильных веществ тройных необратимо-взаимных систем позволяет определить температуру ликвидуса в точке полной конверсии и температуру перевальной точки на стабильной диагонали.

Реакции обмена из порошкообразных веществ можно использовать в качестве низкопотенциальных экзотермических составов, в качестве предохранителей, отключающих при появлении жидкой фазы различные реакторы или установки, а также для синтеза неорганических веществ.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета 2020.

REFERENCES

1. Goncharov E.G., Afinogentov Yu.P., Kondrashin V.Yu., Khovin A.M. Theoretical foundations of inorganic chemistry. Voronezh: VGU. 2014. 589 p. (in Russian).
2. Denisova V.V., Talanova V.M. General and inorganic chemistry. Rostov-on-Don: Phenix. 2013. 573 p. (in Russian).
3. Marcelle Gaune-Escard Geir Martin Haarberg. Molten salts chemistry and technology. John Wiley & Sons. 2014. 600 p. DOI: 10.1002/9781118448847.
4. Claude H. Yoder. Ionic compounds: applications of chemistry to mineralogy. John Wiley & Sons. 2006. 187 p. DOI: 10.1002/0470075104.
5. Gusak A.M., Zaporozhets T.V., Lyashenko Yu.O., Kornienko S.V., Pasichnyy M.O., Shirinyan A.S. Diffusion-controlled solid

- state reactions: in alloys, thin films and nanosystems. John Wiley&Sons. 2011. 498 p.
6. **Третьяков Ю.Д., Путляев В.И.** Введение в химию твердофазных материалов. М.: Наука. 2006. 400 с.
 7. **Sandra E. Dann.** Reactions and characterization of solids. UK: Royal Soc. Chem. 2000. 201 p.
 8. **Lesley E. Smart.** Solid state chemistry: an introduction. Fourth Edition. Taylor & Francis Group. 2017. 494 p.
 9. **Chiang Y.-T., Birnie III D.P., Kingery W.D.** Physical ceramics. Principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley&Sons. 1997. P. 515–522.
 10. **Sedmidubsky D., Holba P.** Material properties of non-stoichiometric solids. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. V. 120. N 1. P. 183–188. DOI: 10.1007/s10973-015-4466-7.
 11. **Van der Put P.J.** The inorganic chemistry of material. How to make things out of elements. NY&London Plenum Press. 1998. 400 p.
 12. **Insepov Z.** Cluster ion-solid interactions: theory, simulation, and experiment. CRC Press. 2016. 272 p.
 13. **Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А.** Исследование трехкомпонентной взаимной системы Na,K||F,Br. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 86–87.
 14. **Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К.** Исследование трехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,Br и анализ ряда Na,M||F,Br (M = K, Rb, Cs). *Журн. неорган. химии.* 2008. Т. 53. № 9. С. 1596–1605.
 15. **Егорцев Г.Е., Истомова М.А., Гаркушин И.К.** Системы из фторидов и бромидов лития, натрия и цезия с моно- и невариантным монотектическим равновесием. *Журн. неорган. химии.* 2013. Т. 58. № 10. С. 1385–1393. DOI: 10.7868/S0044457X13100073.
 16. **Залкин В.М.** Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Metallurgiya. 1987. С. 101–126.
 17. **Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л.** Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации. *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2008. Т. 49. № 6. С. 363–384.
 18. **Brown E.M.** Introduction to thermal analysis techniques and applications. Kluwer Academic Publishers, 2004. 264 p. DOI: 10.1007/0-306-48404-8.
 19. **Gabbott P.** Principles and application of thermal analysis. Wiley-Blackwell. 2007. 480 p.
 20. **Zhao J.-C.** Methods for phase diagram determination. Elsevier Science. 2007. 520 p.
 21. **Myeongkyu Lee.** X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications. CRC Press. 2016. 302 p.
 22. **Mittemeijer E.J., Welzel U.** Modern diffraction methods. John Wiley & Sons. 2012. 554 p.
 23. **Waseda Yo., Matsubara E., Shinoda K.** X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media. 2011. 310 p. DOI: 10.1007/978-3-642-16635-8.
 24. 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?show=welcome.html/welcome.html>.
 25. **Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А.** Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН. 2008. 132 с.
 26. **Гаркушин И.К., Лаврентьева О.В., Егорова Е.М., Кондратюк И.М.** Реакции с участием твердых тел. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. С. 93.
 - state reactions: in alloys, thin films and nanosystems. John Wiley&Sons. 2011. 498 p.
 6. **Tretyakov Yu.D., Putlyayev V.I.** Introduction to solid state chemistry. M.: Nauka. 2006. 400 p. (in Russian).
 7. **Sandra E. Dann.** Reactions and characterization of solids. UK: Royal Soc. Chem. 2000. 201 p.
 8. **Lesley E. Smart.** Solid state chemistry: an introduction. Fourth Edition. Taylor & Francis Group. 2017. 494 p.
 9. **Chiang Y.-T., Birnie III D.P., Kingery W.D.** Physical ceramics. Principles for ceramic science and engineering. New York: John Wiley&Sons. 1997. P. 515–522.
 10. **Sedmidubsky D., Holba P.** Material properties of non-stoichiometric solids. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015. V. 120. N 1. P. 183–188. DOI: 10.1007/s10973-015-4466-7.
 11. **Van der Put P.J.** The inorganic chemistry of material. How to make things out of elements. NY&London Plenum Press. 1998. 400 p.
 12. **Insepov Z.** Cluster ion-solid interactions: theory, simulation, and experiment. CRC Press. 2016. 272 p.
 13. **Egortsev G.E., Garkushin I.K., Istomova M.A.** Investigation of the Na,K||F,Br three-component reciprocal system. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 10. P. 86–87 (in Russian).
 14. **Egortsev G.E., Garkushin I.K.** Na,Rb||F,Br three-component reciprocal system and analysis of the Na,M||F,Br (M = K, Rb, and Cs) series. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53. N 9. P. 1495–1504. DOI: 10.1134/S0036023608090246.
 15. **Egortsev G.E., Istomova M.A., Garkushin I.K.** Systems of fluorides and bromides of lithium, sodium, and cesium with mono- and invariant monotectic equilibria. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2013. V. 58. N 10. P. 1241–1249. DOI: 10.1134/S0036023613100070.
 16. **Zalkin V.M.** The nature of eutectic alloys and the effect of contact melting. M.: Metallurgiya, 1987. P. 101–126 (in Russian).
 17. **Bugaenko L.T., Ryabykh S.M., Bugaenko A.L.** An almost complete system of average ionic crystallographic radii and its use for determining ionization potentials. *Vest. Moscow University. Ser. 2. Khimiya.* 2008. V. 49. N 6. P. 363–384 (in Russian).
 18. **Brown E.M.** Introduction to thermal analysis techniques and applications. Kluwer Academic Publishers, 2004. 264 p. DOI: 10.1007/0-306-48404-8.
 19. **Gabbott P.** Principles and application of thermal analysis. Wiley-Blackwell. 2007. 480 p.
 20. **Zhao J.-C.** Methods for phase diagram determination. Elsevier Science. 2007. 520 p.
 21. **Myeongkyu Lee.** X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications. CRC Press. 2016. 302 p.
 22. **Mittemeijer E.J., Welzel U.** Modern diffraction methods. John Wiley & Sons. 2012. 554 p.
 23. **Waseda Yo., Matsubara E., Shinoda K.** X-Ray diffraction crystallography: introduction, examples and solved problems. Springer Science & Business Media. 2011. 310 p. DOI: 10.1007/978-3-642-16635-8.
 24. Thermal constants of substances. Database. Institute of Thermophysics of Extreme States, Russian Academy of Sciences, Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences. Faculty of Chemistry, Moscow State University M.V. Lomonosov. <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.plshow=welcome.html/welcome.html> (in Russian).
 25. **Egortsev G.E., Garkushin I.K., Istomova M.A.** Phase equilibria and chemical interactions in systems involving alkali metal fluorides and bromides. Ekaterinburg: Uro RAN. 2008. 132 p. (in Russian).
 26. **Garkushin I.K., Lavrentieva O.V., Egorova E.M., Kondratyuk I.M.** Reactions involving solids. Samara: Samara State Technical University, 2017. P. 93 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 03.12.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 10.03.2020