

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4$

© 2013 М. А. Радзиховская, И. К. Гаркушин, Е. Г. Данилушкина

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

Поступила в редакцию 15.10.2013 г.

Аннотация. Проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4$. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследованы стабильные треугольники $\text{LiF} - \text{KBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiF} - \text{KBr} - \text{LiKMoO}_4$ для экспериментального подтверждения разбиения. Определены температуры плавления и составы трехкомпонентных эвтектик в стабильных треугольниках. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследован стабильный тетраэдр $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{KBr}$. Установлены температура и состав четырехкомпонентной эвтектики. Определены объемы кристаллизующихся фаз. Описаны фазовые равновесия внутри стабильного тетраэдра.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, четырехкомпонентная взаимная система, объединенный стабильный тетраэдр, точки невариантных равновесий.

ВВЕДЕНИЕ

Большое значение для разработки новых материалов различного функционального назначения имеет исследование свойств смесей на основе галогенидов щелочных элементов, поэтому изучение фазовых превращений в таких системах является актуальным. Галогениды щелочных металлов нашли широкое применение в различных областях современной промышленности. Разработка новых функциональных материалов невозможна без представления о характере фазовых диаграмм. Разделом общей химии, который имеет своей целью определение соотношений между составом и свойствами равновесных систем, результатом чего является графическое построение диаграмм состав — свойство (по определению Н. С. Курнакова) является физико-химический анализ [1]. Физико-химические исследования многокомпонентных систем (МКС) интенсивно развиваются. Многие природные объекты (руды, минералы, морская вода), а также технологические объекты (сплавы металлов, рудные концентраты, солевые, водно-солевые, оксидные, органические и другие смеси) являются многокомпонентными системами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В данной работе представлено исследование одного из стабильных тетраэдров четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4$. Эле-

ментами ограничения данной системы являются двухкомпонентные ($\text{LiF} - \text{LiBr}$, $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{KF} - \text{KBr}$, $\text{KF} - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF} - \text{KF}$, $\text{LiBr} - \text{KBr}$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{MoO}_4$), трехкомпонентные ($\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{KF} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$) и трехкомпонентные взаимные системы ($\text{Li, K} \parallel \text{F, Br}$, $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4$, $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4$). Двухкомпонентные системы $\text{LiF} - \text{LiBr}$ [2], $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [3], $\text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [4], $\text{KF} - \text{KBr}$ [5], $\text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [6], $\text{LiF} - \text{KF}$ [7], $\text{LiBr} - \text{KBr}$ [8] являются эвтектическими. В двухкомпонентных системах $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [3] и $\text{KF} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [9] образуются соединения конгруэнтного плавления D_1 (LiKMoO_4) и D_2 (K_3FMoO_4). Трехкомпонентные системы с общим катионом $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4$ [10] и $\text{KF} - \text{KBr} - \text{K}_2\text{MoO}_4$ [11] являются эвтектическими с образованием одной и двух тройных эвтектик соответственно. Все трехкомпонентные взаимные системы являются эвтектическими: в системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br}$ [2] образуются две тройные эвтектики, в системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4$ (была исследована впервые) — три трехкомпонентные эвтектики и в системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4$ [12] — три трехкомпонентные эвтектики и перитектика.

Наличие полной информации по топологии ликвидусов, характеристикам сплавов, отвечающих точкам невариантных равновесий элементов ограничения изучаемой системы, позволяет нанести данные на комплексный чертеж-развертку (рис. 1) и

провести разбиение исследуемой системы на симплексы с применением теории графов [13]. Матрица смежности системы представлена в табл. 1.

На основании данных табл. 1 составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_1 + X_5X_6X_7X_8)(X_2 + X_5X_6)(X_3 + X_5X_6).$$

Решая полученное логическое выражение с учетом закона поглощения получим набор однородных несвязных графов:

$$(X_1X_2X_3 + X_1X_5X_6 + X_5X_6X_7X_8).$$

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

I) $X_4X_5X_6X_7X_8$ KBr – K₂MoO₄ – K₂WO₄ – D₁ – D₂

II) $X_2X_3X_4X_7X_8$ Li₂MoO₄ – Li₂WO₄ – D₁ – D₂ – KBr

III) $X_1X_2X_3X_4$ LiBr – Li₂MoO₄ – Li₂WO₄ – LiBr

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильные треугольники):

$$X_4X_7X_8 \quad \text{KBr} - D_1 - D_2$$

$$X_2X_3X_4 \quad \text{KBr} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$$

Исходя из проведенного разбиения, построено древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из четырех стабильных треугольников LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄ и LiF – KBr – K₃FMoO₄ и пяти стабильных тетраэдров LiF – KBr – LiBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – Li₂MoO₄ – LiKMoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄ – K₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄ – K₃FMoO₄, LiF – KBr – K₃FMoO₄ – KF. Остов составов представлен следующими полями кристаллизации —

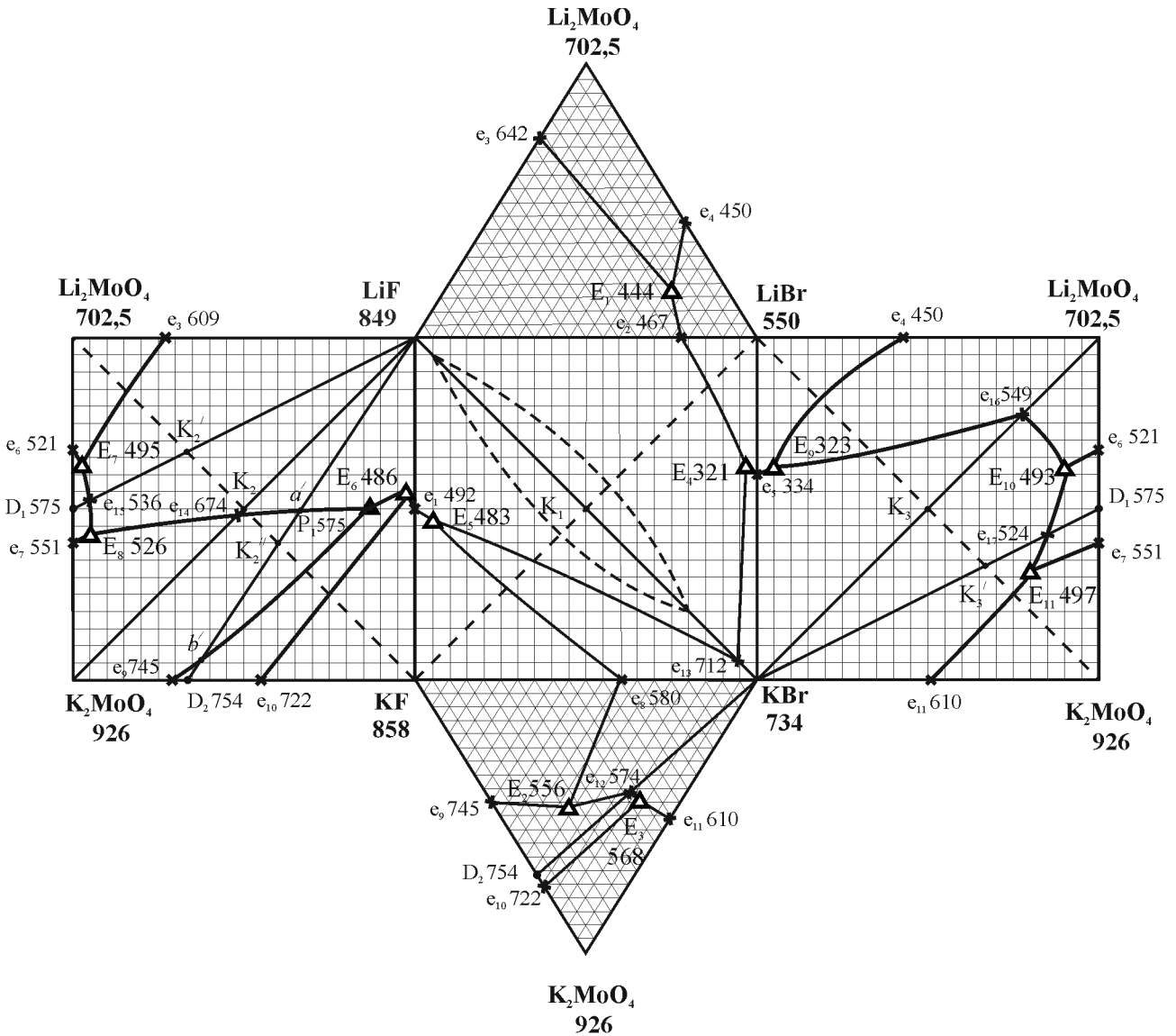


Рис. 1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

Таблица 1. Матрица смежности системы Li,K||F,Br,MoO₄

	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
LiF	X ₁	1	1	1	1	1	1	1	1
LiBr	X ₂		1	1	0	1	0	0	0
Li ₂ MoO ₄	X ₃			1	0	1	0	1	0
KF	X ₄				1	1	0	0	1
KBr	X ₅					1	1	1	1
K ₂ MoO ₄	X ₆						1	1	1
LiKMoO ₄ (D ₁)	X ₇							1	0
K ₃ FMoO ₄ (D ₂)	X ₈								1

Таблица 2. Характеристики тройных эвтектических точек в секущих треугольниках четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

Секущий треугольник	Характер точки	Содержание компонентов, экв. %			Температура плавления, °С
		I	II	III	
LiF – KBr – Li ₂ MoO ₄	E ₁₂	17	8,2	75,8	525
LiF – KBr – LiKMoO ₄	E ₁₃	7	8	85	504
LiF – KBr – K ₂ MoO ₄	E ₁₄	9,5	34,5	56	579

фторида лития, фторида калия, бромида лития, бромида калия, молибдата лития, молибдата калия, соединения конгруэнтного плавления LiKMoO₄ и соединения конгруэнтного плавления K₃FMoO₄. Для подтверждения разбиения четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄ было проведено экспериментальное исследование трех секущих треугольников: LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [14]. Исходные реактивы квалификации «хч» (LiF, KF, LiBr, KBr, Li₂MoO₄, K₂MoO₄) были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [15, 16]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество — свежепрокаленный Al₂O₃ (хч). Масса на-

весок составляла 0.3 г. Скорость охлаждения (нагрева) 15 К/мин. Составы — молярные концентрации эквивалентов, выраженные в %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С целью подтверждения разбиения исследуемой системы было произведено экспериментальное исследование секущих треугольников LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄ и LiF – KBr – LiKMoO₄. Было установлено, что все эти треугольники являются эвтектическими. В табл. 2 представлены температуры и составы трехкомпонентных эвтектик в исследованных секущих треугольниках.

Объектом исследования является стабильный тетраэдр LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра приведена на рис. 2. Тетраэдр состоит из одного секущего треугольника LiF – KBr – Li₂MoO₄, трехкомпонентной системы с общим катионом LiF – LiBr – Li₂MoO₄ и двух стабильных треуголь-

ников — LiF – LiBr – KBr и LiBr – KBr – Li₂MoO₄ трехкомпонентных взаимных систем Li,K||F,Br и Li,K||Br,MoO₄.

Для нахождения температур плавления и составов, отвечающих точкам невариантных равновесий, а также для установления характера взаимодействия компонентов внутри стабильного тетраэдра в объеме кристаллизации фторида лития

для экспериментального исследования было выбрано двухмерное политермическое сечение *abc* (*a* [70 % KBr+30 % LiF], *b* [70 % LiBr+30 % LiF], *c* [70 % Li₂MoO₄+30 % LiF]) (рис. 3). Точка □ является проекцией соответствующей эвтектики из вершины фторида лития на сечение *abc*. В двухмерном политермическом сечении *abc* для экспериментального изучения был выбран одномерный политер-

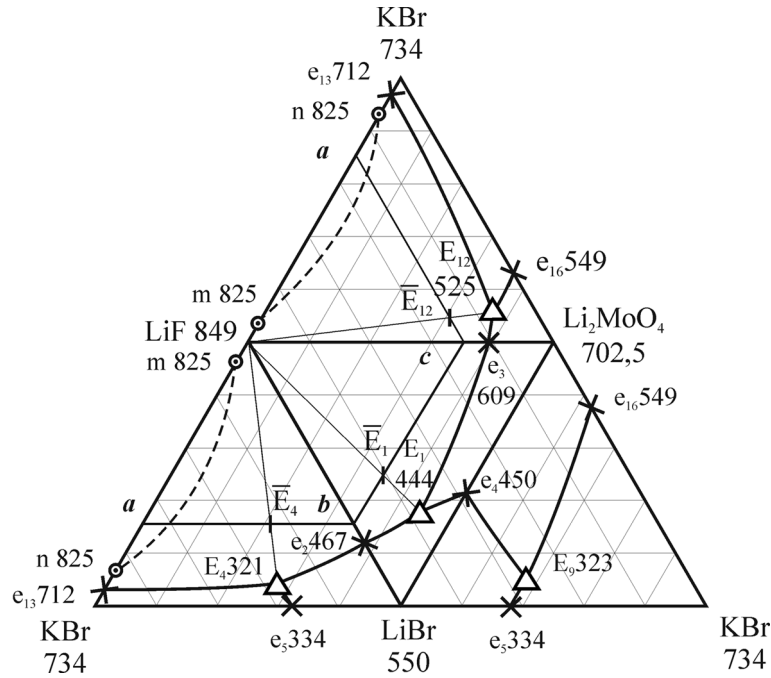


Рис. 2. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

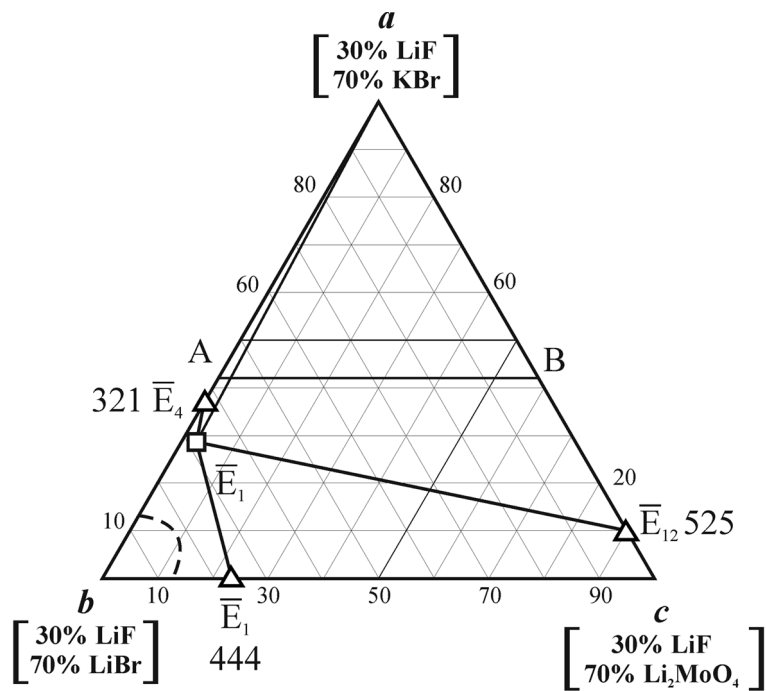


Рис. 3. Политермическое сечение *abc*

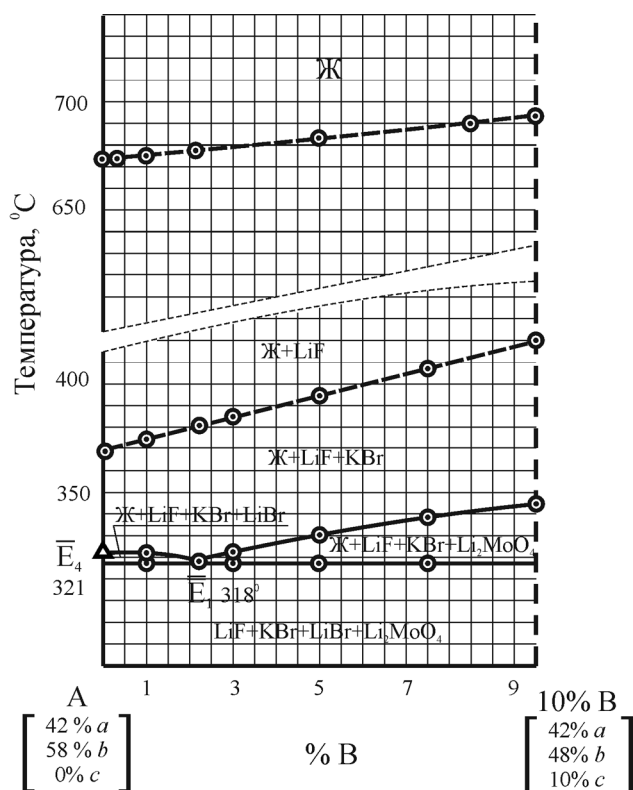


Рис. 4. T-x-диаграмма политермического сечения АВ

мический разрез АВ (А [42 % а + 58 % b] В [42 % а + 58 % с]) (рис. 4). Проекция ликвидуса на плоскость разреза АВ представлена кривой кристаллизации фторида лития. Линия вторичной кристаллизации (Ж + LiF + KBr) также представлена в виде плавной кривой. Пересечение ветвей третичной кристаллизации определило положение проекции \bar{E}_1 четверной эвтектической точки на разрез АВ.

Изучением политермического разреза $a \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow \bar{E}_1$, проходящего из вершины а через точку \bar{E}_1 найдена точка \bar{E}_1 , являющаяся проекцией четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение abc. Таким образом, найдено соотношение бромида лития, бромида калия и молибдата лития в E_1 .

Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения известных соотношений трех остальных компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития через точку \bar{E}_1 . В результате исследования найдены характеристики (температура и состав), отвечающий четверной эвтектике \bar{E}_1 : 318 °С, 5 % LiF, 58 % LiBr, 1 % Li₂MoO₄, 36 % KBr.

На рис. 5 представлен эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF – KBr – LiBr –

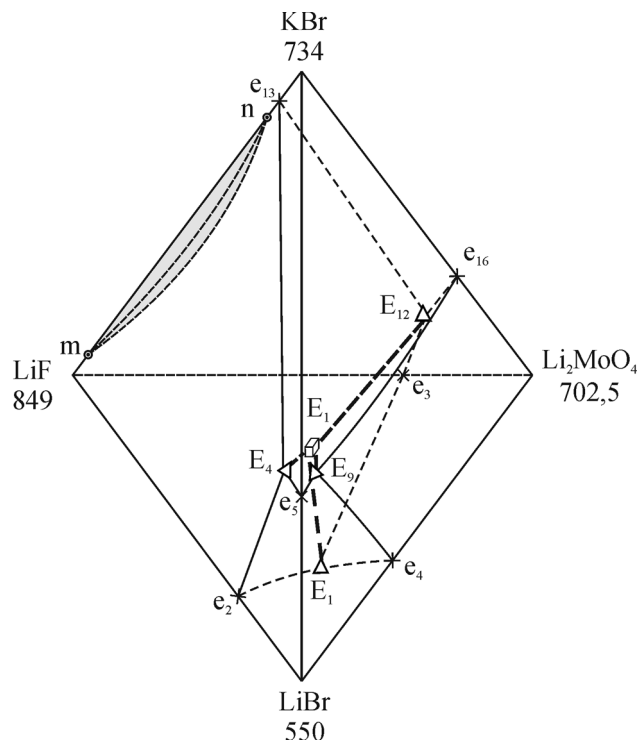


Рис. 5. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄

Li₂MoO₄. Тетраэдр состоит из четырех объемов кристаллизации: фторида лития, бромида калия, бромида лития и молибдата калия. В табл. 3 приведены фазовые реакции в изученной четырехкомпонентной системе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO₄ на симплексы с помощью теории графов. Остов составов представлен восьмью объемами кристаллизации: LiF, KF, LiBr, KBr, Li₂MoO₄, K₂MoO₄, LiKMoO₄, K₃FMoO₄. Древо фаз четырехкомпонентной системы представлено пятью тетраэдрами LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr, LiF – KBr – Li₂MoO₄ – LiKMoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄ – K₂MoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄ – K₃FMoO₄, LiF – KBr – K₃FMoO₄ – KF, которые соединены между собой стабильными треугольниками LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄, LiF – KBr – K₃FMoO₄.

Теоретическое разбиение системы было подтверждено при помощи экспериментального исследования секущих треугольников четырехкомпонентной взаимной системы LiF – KBr – Li₂MoO₄, LiF – KBr – LiKMoO₄, LiF – KBr – K₂MoO₄. Все секущие треугольники являются эвтектическими.

Таблица 3. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре LiF – KBr – LiBr – Li₂MoO₄

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
Поверхности:	Дивариантные:
$e_{13}E_4E_1 \square E_{12}e_{13}$	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr$
$e_2E_4E_1 \square E_1e_2$	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr$
$e_3E_{12}E_1 \square E_1e_3$	$ж \rightleftharpoons LiF + Li_2MoO_4$
$e_5E_4E_1 \square E_9e_5$	$ж \rightleftharpoons KBr + LiBr$
$e_{16}E_{12}E_1 \square E_9e_{16}$	$ж \rightleftharpoons KBr + Li_2MoO_4$
$e_4E_1E_1 \square E_9e_4$	$ж \rightleftharpoons LiBr + Li_2MoO_4$
Линии:	Моновариантные:
$E_4E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr + LiBr$
$E_{12}E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr + Li_2MoO_4$
$E_1E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr + Li_2MoO_4$
$E_9E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons KBr + LiBr + Li_2MoO_4$
Точки:	Нонвариантные:
$E_1 \square$	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr + LiBr + Li_2MoO_4$

Исследование стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr **четырёхкомпонентной** взаимной системы Li, K || F, Br, MoO₄ было проведено методом дифференциального термического анализа. В результате экспериментального исследования были определены температура плавления и состав, которые соответствуют четверной эвтектической точке E₁. Остов составов стабильного тетраэдра LiF – LiBr – Li₂MoO₄ – KBr представлен четырьмя объемами кристаллизации: LiF, LiBr, KBr, Li₂MoO₄.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Словарь-справочник по физико-химическому анализу / И. К. Гаркушин, М. А. Истомова. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2011. 260 с.
2. Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрОРАН, 2008. 132 с.
3. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С., и др. Фазовые равновесия в системах с участием молибдатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.
4. Губанова Т. В., Фролов Е. И., Гаркушин И. К. // Журн. неорганической химии, 2007. Т. 52. № 12. С. 2095—2098.
5. Волков Н. Н., Дубинская Л. А. // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркут. гос. Ун-те. 1953. Т. 2. Вып. 1. С. 45—47.
6. Сухаренко М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г. // Актуальные проблемы химии. Теория и практика. Тезисы докладов Всероссийской научной конференции. Уфа: РИЦ БашГУ, 2010. 136 с.
7. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 1. Двойные системы. М.-Л.: АН СССР, 1961. 848 с.
8. Арабаджан А. С., Бергман А. Г. // Журн. неорганической химии. 1963. Т. VIII. Вып. 3. С. 720.
9. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III // Под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
10. Фролов Е. И., Губанова Т. В., Данилушкина Е. Г. // Труды междунар. науч. конф. Т. 1. Новые материалы и химические технологии. Пермь, 2006. С. 243—244.
11. Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Искендеров Э. Г. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 15—18.
12. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. и др. // Башкирский химический журнал. 2010. Т. 17. № 4. С. 57—60.
13. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
14. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара: ПО «САМВЕН». 1996. 270 с.
15. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. I. Таблицы принятых значений / Под ред. В. П. Глушко. М.: ИВТ АН СССР, 1981.
16. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. II. Таблицы принятых значений / Под ред. В. П. Глушко. М.: ИВТ АН СССР, 1981.

Радзиховская Мария Александровна — аспирант кафедры общей и неорганической химии Самарского Государственного технического университета; тел.: (908) 3960713, e-mail: radzihovskaya@mail.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Данилушкина Елена Григорьевна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2783692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Radzihovskaia Mariia A. — the postgraduate student of the Common and Inorganic Chemistry chair, Samara State Technical University

Garkushin Ivan C. — grand PhD (Chem.), professor, head of the Common and Inorganic Chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Danilushkina Elena G. — PhD (Chem.), lecturer of the Common and Inorganic Chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2783692, e-mail: baschem@samgtu.ru