

СТАБИЛЬНЫЕ ТРЕУГОЛЬНИКИ $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$, $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4 (Li_2MoO_4)$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ХЛОРИДОВ, МЕТАВАНАДАТОВ И МОЛИБДАТОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

© 2011 Е. И. Малышева, И. К. Гаркушин, Т. В. Губанова, Е. И. Фролов

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

Поступила в редакцию 21.02.2011 г.

Аннотация. Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в трех трехкомпонентных системах $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$, $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4 (Li_2MoO_4)$, являющихся стабильными секущими треугольниками четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$. Экспериментальным методом ДТА выявлены характеристики трех тройных эвтектических точек, описаны фазовые реакции для каждого элемента диаграммы состояния.

Ключевые слова: термический анализ, фазовые равновесия, эвтектика, T - x диаграмма.

ВВЕДЕНИЕ

Получение новых веществ и материалов, обладающих практически важными физическими свойствами, — одна из актуальных задач химии. Для ее решения большое значение имеет построение фазовых диаграмм, которые помогают в поиске и подборе электролитов с оптимальными термическими и физико-химическими свойствами. Несмотря на значительный интерес к перспективным солевым композициям на основе галогенидов щелочных металлов, используемых в качестве электролитов для химических источников тока, оставался неясным характер взаимодействия компонентов в системе $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$.

Разбиение многокомпонентных систем на единичные составляющие является первым этапом их изучения. Поэтому целью нашей работы является проведение теоретических и экспериментальных исследований в четырехкомпонентной взаимной системе $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$ с разбиением ее на симплексы с применением теории графов [1], описание химического взаимодействия и фазовых равновесий в стабильных треугольниках $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$, $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4 (Li_2MoO_4)$.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ВЕЩЕСТВА

Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в стандарт-

ном исполнении [2]. Термоаналитические исследования проводили в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt-Pt/Rh-термопары в интервале температур 300...900 °С. Холодные спаи термопар термостатировали при 0 °С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10—15 К/мин и регулировалась терморегулятором. Масса навесок составляла 0.3 г. Исходные соли, предварительно обезвоженные, были следующих квалификаций: $LiCl, LiVO_3$ и K_2MoO_4 — «хч», KCl и Li_2MoO_4 — «чда», KVO_3 — «ч», индифферентное вещество — свежeproкаленный оксид алюминия — «чда». Все составы выражены в мольных процентах, температура — в °С.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1 приведена развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$. Данная система включает в себя следующие подсистемы: девять двухкомпонентных, две трехкомпонентные и три трехкомпонентные взаимные системы. Данные по двойным и тройным системам взяты из [3], тройные взаимные системы $Li, K || Cl, MoO_4$ и $Li, K || VO_3, MoO_4$ изучены нами ранее.

Наличие соединения $LiKMoO_4$ на бинарной стороне $Li_2MoO_4 - K_2MoO_4$ усложняет фазовый комплекс системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$, поскольку

ку, также, как и другие компоненты, соединения является вершиной стабильного элемента.

Данные из рис. 1 позволяют записать матрицу смежности, представленную в табл. 1. Считаем призму состава системы графом, т. е. множеством вершин и множеством ребер, между которыми определена инцидентность (смежность). Составляется и решается логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$\prod_{\substack{i,j=1 \\ i>j}}^n (x_i + x_j), \quad (1)$$

где n — общее число компонентов системы, включая все образующиеся двойные и тройные соеди-

нения; i, j — номера вершин; $x_{i,j}$ — индексы вершин.

Вершина x_1 связана со всеми последующими вершинами, поэтому в произведении (1) она отсутствует.

Вершина x_2 не связана с последующими вершинами x_4, x_5, x_6 , поэтому для нее произведение (1) имеет вид:

$$(x_2 + x_4)(x_2 + x_5)(x_2 + x_6)$$

Вершина x_3 не имеет связи с вершинами x_4 и x_5 и произведение сумм для нее:

$$(x_3 + x_4)(x_3 + x_5)$$

Вершина x_4 не имеет связи с вершинами x_2, x_3 и x_7 и произведение для нее имеет вид:

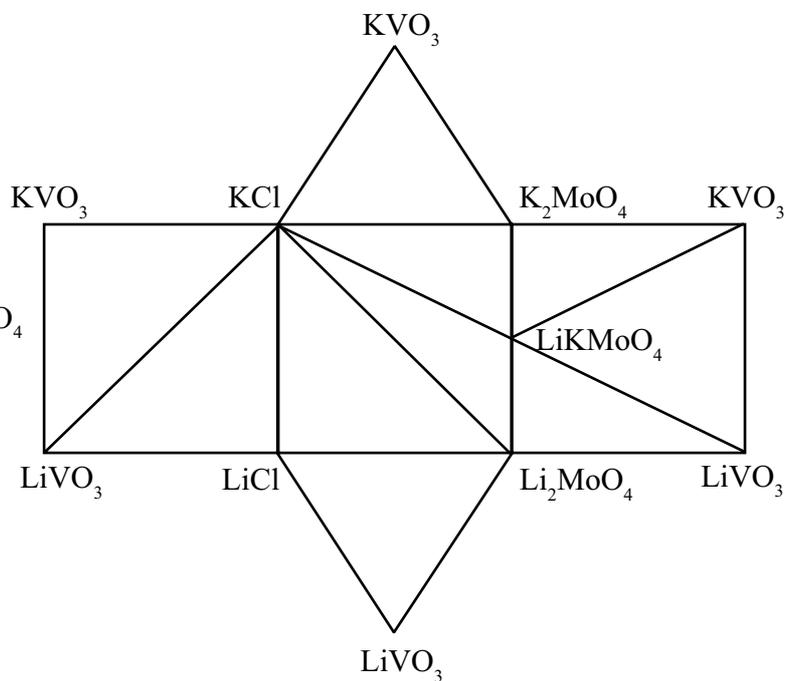
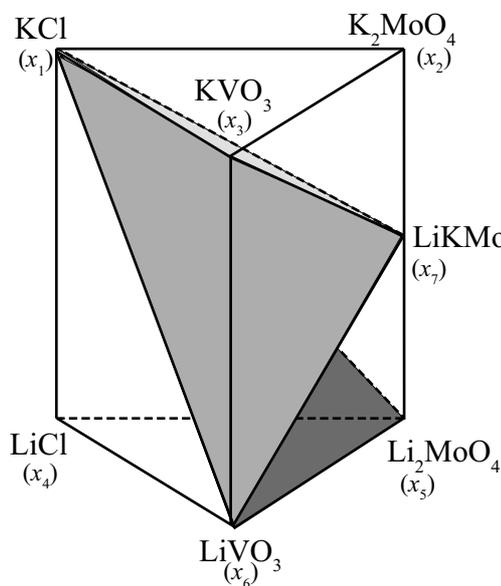


Рис. 1. Схема призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$

Таблица 1. Матрица смежности системы $Li, K || Cl, VO_3, MoO_4$

	Индексы	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
KCl	X ₁	1	1	1	1	1	1	1
K ₂ MoO ₄	X ₂		1	1	0	0	0	1
KVO ₃	X ₃			1	0	0	1	1
LiCl	X ₄				1	1	1	0
Li ₂ MoO ₄	X ₅					1	1	1
LiVO ₃	X ₆						1	1
D	X ₇							1

$$(x_4 + x_2)(x_4 + x_3)(x_4 + x_7)$$

Рассуждая аналогичным образом, получим логическое выражение следующего вида:

$$(x_2 + x_4)(x_2 + x_5)(x_2 + x_6)(x_3 + x_4)(x_3 + x_5)(x_4 + x_7) \quad (2)$$

Перемножаем суммы в произведении, учитывая закон поглощения, т. е. если из двух полученных произведений одно полностью входит во второе, то произведение с большим числом символов (вершин) исключается и в дальнейших расчетах не участвует. В результате преобразований выражение (2) примет вид:

$$(x_2 + x_4x_5x_6)(x_3 + x_4x_5)(x_4 + x_7)$$

Перемножая, имеем

$$\begin{aligned} &(x_2x_3 + x_2x_4x_5 + x_3x_4x_5x_6 + x_4x_5x_6)(x_4 + x_7) = \\ &= (x_2x_3x_4 + x_2x_3x_7 + x_2x_4x_5 + x_2x_4x_5x_7 + \\ &+ x_3x_4x_5x_6 + x_3x_4x_5x_6x_7 + x_4x_5x_6 + x_4x_5x_6x_7) = \\ &= x_2x_3x_4 + x_2x_3x_7 + x_2x_4x_5 + x_4x_5x_6 \end{aligned} \quad (3)$$

Для каждого произведения (3) выпишем не входящие в него символы (вершины) из общего числа вершин политопа; в результате получим произведения символов вершин, отвечающих стабильным тетраэдрам:

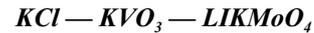
- $x_1x_5x_6x_7$ — KCl — Li₂MoO₄ — LiVO₃ — LiKMoO₄
- $x_1x_4x_5x_6$ — KCl — LiCl — Li₂MoO₄ — LiVO₃
- $x_1x_3x_6x_7$ — KCl — KVO₃ — LiVO₃ — LiKMoO₄
- $x_1x_2x_3x_7$ — KCl — K₂MoO₄ — KVO₃ — LiKMoO₄

Общие грани каждой пары смежных стабильных тетраэдров определяют три стабильных секущих треугольника:

- KCl — KVO₃ — LiKMoO₄,
- KCl — LiVO₃ — LiKMoO₄ и
- KCl — LiVO₃ — Li₂MoO₄.

Дерево фаз системы Li, K || Cl, VO₃, MoO₄ линейное, состоит из четырех стабильных тетраэдров, связанных между собой секущими треугольниками. Оно представлено на рис. 2.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК



Проекция фазового комплекса на треугольник составов представлена на рис. 3. Треугольник образован двойной системой KCl — KVO₃ и двумя стабильными диагоналями KCl — LiKMoO₄ и KVO₃ — LiKMoO₄ трехкомпонентных взаимных систем: Li, K || Cl, MoO₄ и Li, K || VO₃, MoO₄ изученных в [3]. Все системы — эвтектические.

В целях установления характера взаимодействия компонентов и нахождения точек невариантного равновесия внутри стабильного треугольника было выбрано политермическое сечение FL в поле кристаллизации фторида лития (F — 60.0% KVO₃ + 40.0% KCl; L — 60.0% LiKMoO₄ + 40% KCl). По пересечению линий вторичной и третичной кристаллизации в точке \bar{E} , являющейся центральной проекцией направления на тройную эвтектику из полюса хлорида калия, можно опреде-

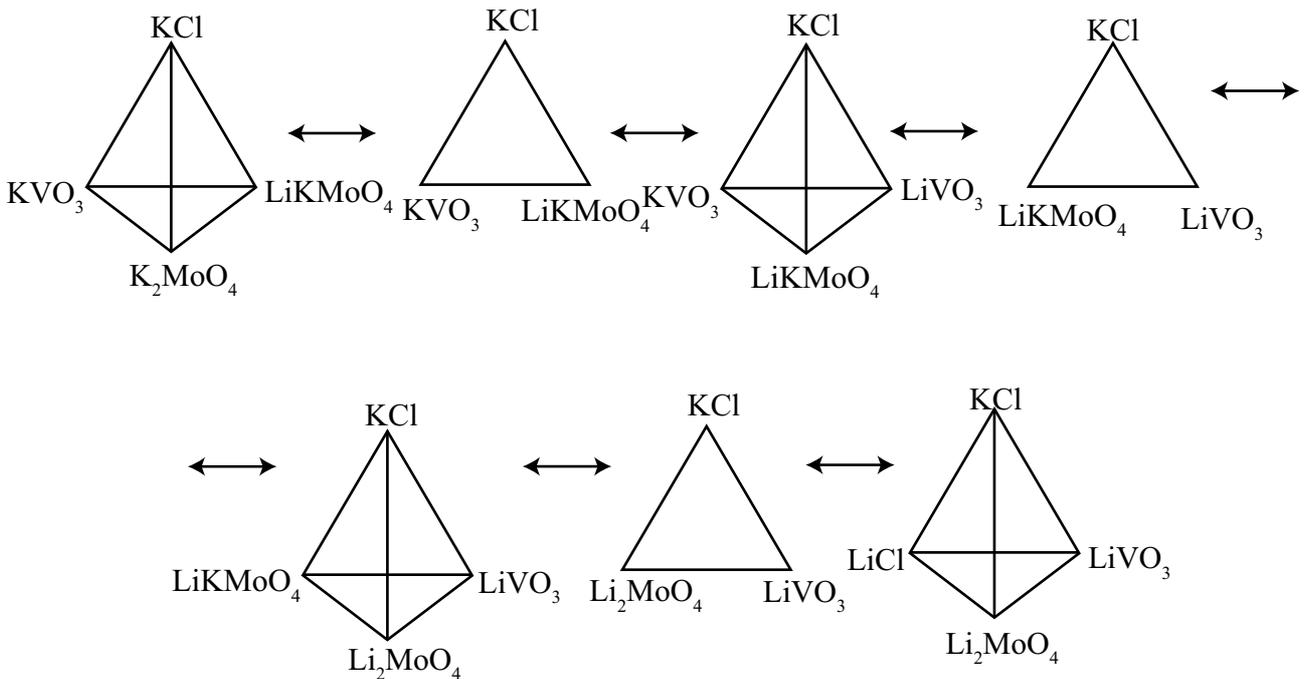


Рис. 2. Дерево фаз системы Li, K || Cl, VO₃, MoO₄

лить соотношение компонентов в квазитройной эвтектике и ее температуру плавления. Исследованием политермического разреза $KCl - \bar{E} - E$, определен состав квазитройной эвтектической точки E 388 °С: 17.0% KCl + 72.2% KVO_3 + 5.4% Li_2MoO_4 + 5.4% K_2MoO_4 ; Максимальное поле кристаллизации представлено хлоридом калия — наиболее тугоплавким компонентом.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК
 $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4$

Огранивающими элементами сечения $KCl - LiVO_3 - LiKMoO_4$ являются три стабильные диагонали (квазидвойные системы) $KCl - LiVO_3$, $LiVO_3 - LiKMoO_4$ и $KCl - LiKMoO_4$ трехкомпонентных взаимных систем $Li, K || Cl, VO_3$ (изучена в [3]), $Li, K || VO_3, MoO_4$ и $Li, K || Cl, MoO_4$, изученных нами. Все системы — эвтектические.

Проекция фазового комплекса квазитройной системы на треугольник составов показана на рис. 4.

Для экспериментального исследования выбрано политермическое сечение BC ($B - 60.0\% LiKMoO_4 + 40.0\% KCl$; $C - 60.0\% LiVO_3 + 40\% KCl$), параллельное квазидвойной стороне $LiKMoO_4 - LiVO_3$.

Точка пересечения разреза с эвтектической прямой определяет центральное направление \bar{E} на

квазидвойную эвтектическую точку E . Исследованием политермического разреза $KCl - \bar{E} - E$, определен состав квазитройной эвтектической точки E 406 °С: 36.0% KCl + 62.1% $LiVO_3$ + 0.95% Li_2MoO_4 + 0.95% K_2MoO_4 ; Максимальное поле кристаллизации представлено хлоридом калия — наиболее тугоплавким компонентом.

СТАБИЛЬНЫЙ ТРЕУГОЛЬНИК
 $KCl - LiVO_3 - Li_2MoO_4$

Проекция фазового комплекса на треугольник составов представлена на рис. 5. Огранивающими элементами сечения $KCl - LiVO_3 - Li_2MoO_4$ являются две стабильные диагонали $KCl - Li_2MoO_4$ и $KCl - LiVO_3$ трехкомпонентных взаимных систем: $Li, K || Cl, MoO_4$ (изучена нами) и $Li, K || Cl, VO_3$ (изучена в [3]) и двойной системой $Li_2MoO_4 - LiVO_3$, также изученной в [3]. Все системы — эвтектические.

В целях установления характера взаимодействия компонентов и нахождения точек неинвариантного равновесия внутри стабильного треугольника было выбрано политермическое сечение MN в поле кристаллизации фторида лития ($M - 60.0\% LiVO_3 + 40.0\% Li_2MoO_4$; $N - 60.0\% KCl + 40\% Li_2MoO_4$). По пересечению линий вторичной и третичной кристаллизации в точке \bar{E} , являющейся центральной проекцией направления на тройную эвтектику из

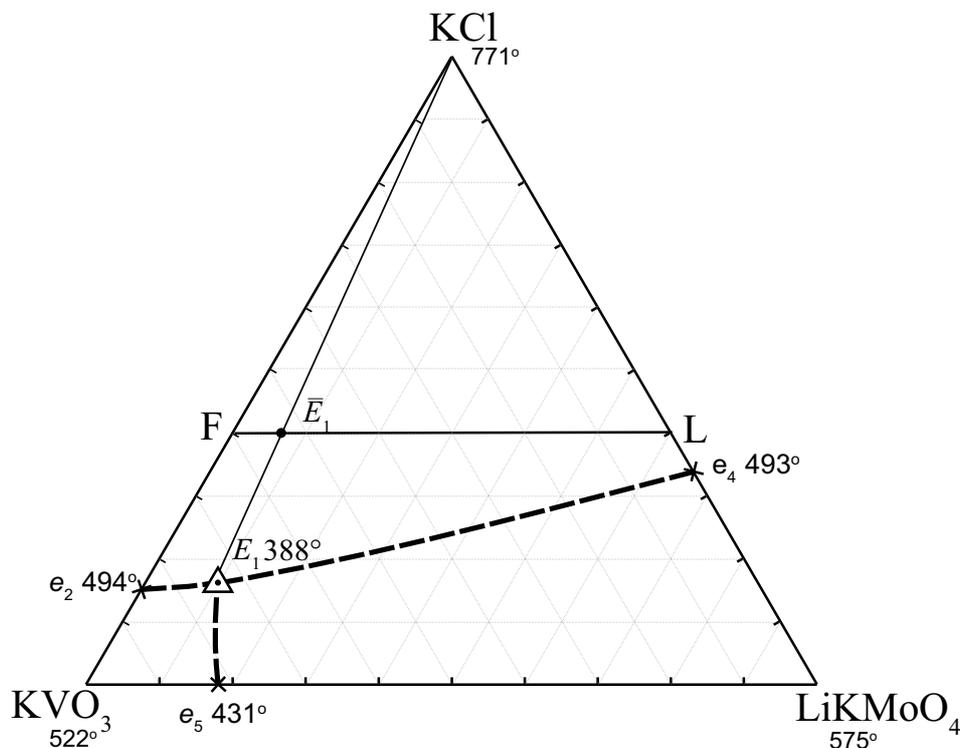


Рис. 3. Проекция фазового комплекса на треугольник составов сечения $KCl - KVO_3 - LiKMoO_4$

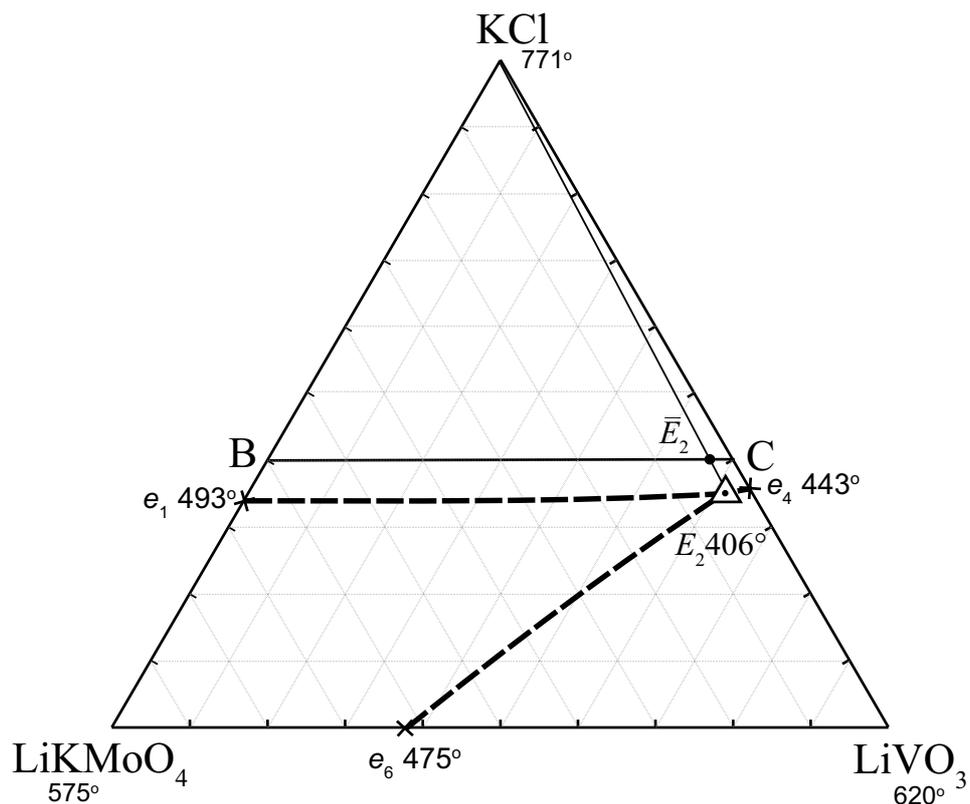


Рис. 4. Проекция фазового комплекса на треугольник составов сечения $\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$

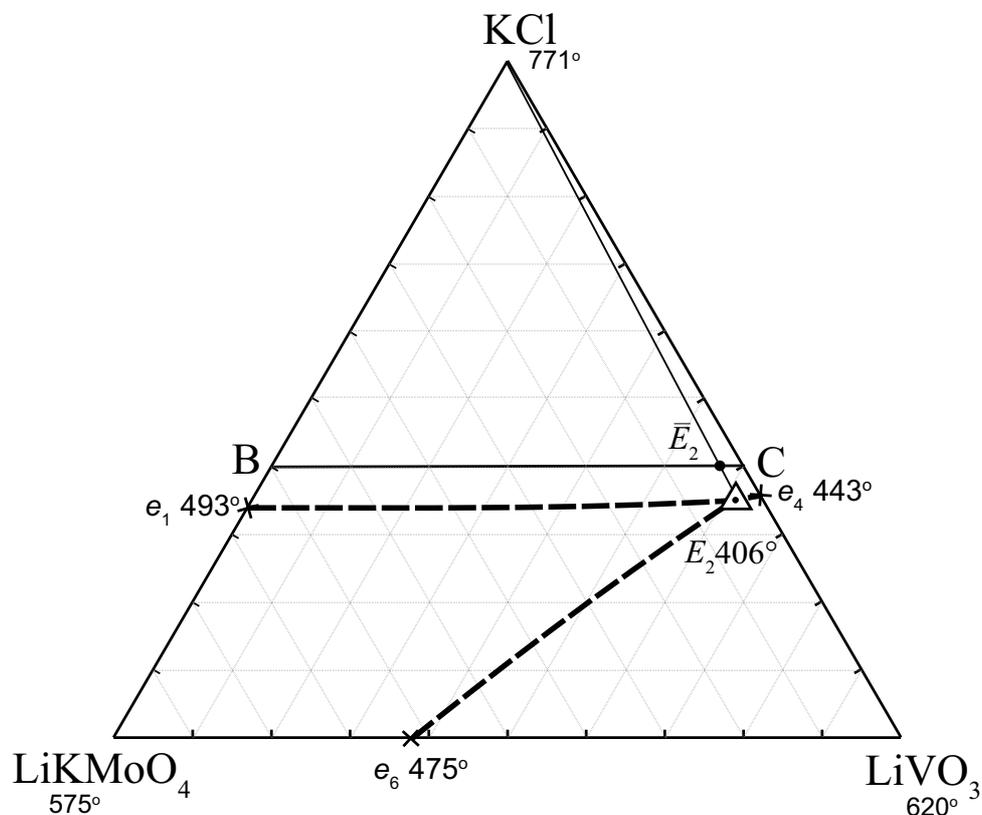


Рис. 5. Проекция фазового комплекса на треугольник составов сечения $\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$

полюса хлорида калия, можно определить соотношение компонентов в квазитройной эвтектике и ее температуру плавления. Исследованием политермического разреза $\text{KCl} - \bar{E} - E$, определен состав квазитройной эвтектической точки E 376°C : 34.8% KCl + 52.2% LiVO_3 + 13.0% Li_2MoO_4 . Максимальное поле кристаллизации представлено хлоридом калия — наиболее тугоплавким компонентом.

Фазовые реакции в эвтектиках для моновариантных кривых и дивариантных поверхностей всех квазитройных систем приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

В работе экспериментально определены состав и температура плавления сплавов, отвечающих трем тройным эвтектикам в квазитройных системах $\text{KCl} - \text{KVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$, $\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$ (Li_2MoO_4), являющихся стабильными секущими треугольниками четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$, описаны фазовые реакции для моновариантных кривых и дивариантных поверхностей всех квазитройных систем. Составы, отвечающие минимальным тем-

Таблица 2. Характеристики фазовых равновесий в квазитройных системах

Элемент диаграммы	Характер равновесия	Фазовые равновесия
$\text{KCl} - \text{KVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$		
E	Нонвариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
e_2E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{KVO}_3$
e_4E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiKMoO}_4$
e_3E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
$e_2Ee_4e_2$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}$
$e_4Ee_3e_4$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$
$e_2Ee_3e_2$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3$
$\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$		
E	Нонвариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
e_1E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiKMoO}_4$
e_4E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3$
e_6E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$
$e_1Ee_4e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}$
$e_1Ee_6e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$
$e_4Ee_6e_4$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$
$\text{KCl} - \text{LiVO}_3 - \text{Li}_2\text{MoO}_4$		
E	Нонвариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
e_1E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
e_4E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl} + \text{LiVO}_3$
e_6E	Моновариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
$e_1Ee_4e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCl}$
$e_1Ee_6e_1$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$
$e_4Ee_6e_4$	Дивариантное	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$

пературам плавления, могут быть использованы как электролиты для химических источников тока и как растворители неорганических веществ.

Статья написана в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы, номер контракта П985 от 27 мая 2010 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оре О.* Теория графов. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1980. 336 с.
2. *Егунов В. П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
3. *Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С. и др.* Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: «Машиностроение-1», 2005. 118 с.

Малышева Елена Игоревна — аспирант кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; e-mail: malle-na_05@mail.ru

Malysheva Elena I. — the post-graduate student of the general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; e-mail: baschem@sstu.samara.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Garkusnin Ivan K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Губанова Татьяна Валерьевна — к.х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета.

Gubanova Tatyana V. — PhD (chemistry sciences), associate professor of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University

Фролов Евгений Игоревич — младший научный сотрудник кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет

Frolov Evgenie I. — the younger scientific employee, assistant of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University