На правах рукопис

РГБ ОД

10 ДЕК 2000

ЛОКЬЯЕВА СВЕТЛАНА МУХТАРОВНА

ТОПОЛОГИЯ, ОБМЕН И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ВЗАИМНЫХ СИСТЕМАХ NA, K//F, CO_3, MOO_4; NA, K//F, CO_3, WO_4; NA, K//Cl, CO_3, MOO_4; NA, K//Cl, CO_3, WO_4; NA, K//CO_3, MOO_4, WO_4.

02.00.01 – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

КРАСНОДАР 2000

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета им. Х.М. Бербекова.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор **Гасаналиев А.М.**
кандидат химических наук, доцент **Кочкаров А.М.**

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор **Калоев Н.И.**

кандидат химических наук, доцент **Болотин С.Н.**

Ведущая организация – Кубанский государственный технологический университет, г.Краснодар

Защита диссертации состоится «14» декабря 2000 г. в часов на заседании Диссертационного совета К 063.73.11 при Кубанском государственном университете по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, Кубанский государственный университет, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Кубанского государственного университета

Автореферат разослан «11» ноября 2000 г.

ный секре
ртацион
ета
т хим
аук

Киселева Н.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с возрастающими потребностями науки и техники в данных о процессах, протекающих в сложных природных и технологических объектах, а также в новых материалах с заданными свойствами, важной и актуальной задачей является изучение диаграмм состояния многокомпонентных систем (МКС) с использованием принципиально новых экспресс – методов, позволяющих оптимизировать и интенсифицировать сложный многостадийный процесс выявления характера взаимодействия составляющих компонентов, сделать доступными для широкого практического применения. Большинство работ по ФХА МКС посвящено различным приемам их экспериментального и теоретического исследования. Однако эти методы, как правило, разрабатывались в отрыве друг от друга, что затрудняло создание рациональных способов их изучения.

Решение этой проблемы возможно через применение надежных универсальных методов априорного прогноза древ кристаллизации МКС, позволяющих аппроксимировать фазовые равновесные состояния аналитическими и термодинамическими моделями.

Исследование МКС из галогенидов, карбонатов, молибдатов и вольфраматов S – элементов представляет большой научный и практический интерес. В процессах синтеза молибдатов, вольфраматов, оксидно-вольфрамовых (молибденовых) бронз, молибдена и вольфрама и их карбидов, покрытий из них расплавы галогенидов S – элементов служат общедоступными и эффективными растворителями, реагентами и средой для проведения химических реакций.

Выбор объектов исследования – систем с участием галогенидов, карбонатов, молибдатов и вольфраматов натрия и калия обусловлен не только теоретическими задачами, но и возможностью их использования в практических целях. Они являются модельными системами для применения данного алгоритма исследования.

Цель работы: Изучение топологии четырехкомпонентных взаимных систем: Na, K//F, CO_3, MoO_4; Na, K//F, CO_3, WO_4; Na, K//Cl, CO_3, MoO_4; Na, K//Cl, CO_3, WO_4; Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

В связи с этим были сформулированы следующие основные задачи работы:.

1. Качественное описание систем.

1.1. Дифференциация МКС на фазовые единичные блоки и построение древ фаз.

1.2. Дифференциация МКС на стабильные симплексы – носители нонвариантных точек и построение древ кристаллизации методом априорного прогноза фазового комплекса МКС.

1.3.Формирование фазовых и химических реакций методом конверсии.

2. Количественное описание систем.

2.1. Расчет координат нонвариантных точек по аналитическим моделям поверхностей кристаллизации (n – 2) фаз n – компонентных систем.

2.2. Изучение фазовых равновесных состояний четырехкомпонентных взаимных систем Na, K//F, CO_3, MoO_4; Na, K//F, CO_3, WO_4; Na, K//Cl, CO_3, MoO_4; Na, K//Cl, CO_3, WO_4; Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4 и уточнение координат искомых четверных нонвариантных точек.

Исследования выполнены в соответствии с планом научных исследований на кафедре неорганической и физической химии по теме «Топология и обменные реакции в многокомпонентных взаимных системах с участием молибдатов, вольфраматов, карбонатов и галогенидов щелочных металлов».

Научная новизна работы.

1. Впервые проведена дифференциация и построены древа кристаллизации четырехкомпонентных взаимных систем Na, K//F, CO_3, MoO_4; Na, K//F, CO_3, WO_4; Na, K//Cl, CO_3, MoO_4; Na, K//Cl, CO_3, WO_4; Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

2. На основе результатов дифференциации и древ кристаллизации выявлены химические реакции, протекающие в четырехкомпонентных взаимных системах Na, K//F, CO_3, MoO_4; Na, K//F, CO_3, WO_4; Na, K//Cl, CO_3, MoO_4; Na, K//Cl, CO_3, WO_4; Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

3. Получены количественные данные по координатам четверных нонвариантных точек с использованием симплекс – решетчатых планов.

4. Впервые экспериментально изучены диаграммы состояния четырехкомпонентных взаимных систем Na, K//F, CO_3, MoO_4; Na, K//F, CO_3, WO_4; Na, K//Cl, CO_3, MoO_4; Na, K//Cl, CO_3, WO_4; Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4 и их элементов огранения, уточнены координаты четверных нонвариантных точек и проведен топологический анализ пяти четырехкомпонентных взаимных систем с участием фторидов, хлоридов, молибдатов, вольфраматов и карбонатов щелочных металлов.

Практическая ценность работы.

1. Предложенный алгоритм исследования многокомпонентных систем (дифференциация, априорный прогноз древ кристаллизации, выявление химических реакций взаимного обмена и комплексообразования, расчет координат нонвариантных точек по аналитическим моделям поверхностей совместной кристаллизаций (n-2) – фаз, экспериментальное исследование фазовых равновесных состояний ДТА) позволяет существенно уменьшить трудоемкость исследований путем минимизации эксперимента и выбора рациональных политермических сечений, интенсифицировать процесс изучения сложных многокомпонентных объектов.

2. Совокупность выявленных уравнений химических реакций в четырехкомпонентных взаимных системах дает возможность подбора различных солевых композиций с регламентируемыми свойствами.

3. Полученные данные по диаграммам состояния изученных четырехкомпонентных взаимных систем являются справочным материалом и могут быть использованы специалистами, занимающимися в области высокотемпературной химии молибдена и вольфрама.

4. Аналитическое описание диаграмм составов МКС позволяет формировать различные операции без привлечения объемных геометрических построений.

На защиту выносятся:

- результаты априорного прогноза древ кристаллизации;
- доминирующие химические реакции взаимного обмена и комплексообразования в четырехкомпонентных взаимных системах, выявленные методом конверсии;
- результаты расчетно-экспериментального исследования фазовых диаграмм четырехкомпонентных взаимных систем: Na, K//F, CO_3, MoO_4; Na, K//F, CO_3, WO_4; Na, K//CI, CO_3, MoO_4; Na, K//CI, CO_3, WO_4; Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4;
- топологический анализ четырехкомпонентных взаимных систем Na, K//F, CO_3, MoO_4; Na, K//F, CO_3, WO_4; Na, K//CI, CO_3, MoO_4; Na, K//CI, CO_3, WO_4; Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались на Всероссийских научных конференциях «Физико-химический анализ МКС» (Махачкала, 1997г.), «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 1998г.), на XXXVIII Международной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2000г.), на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, посвященном 250-летию отечественной химической науки (С-Петербург, 1998г.).

Публикации: по содержанию диссертации опубликовано 8 работ.

Объем работы: диссертация изложена на 128 страницах машинописного текста, включает 52 рисунка, 16 таблиц и состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы 132 наименований.

Основное содержание работы.

Глава I. Обзор литературы

Приведен обзор литературы по теме диссертации. В работе дан анализ некоторых тенденций в исследовании неорганических солевых систем, в особенности молибдат- и вольфраматсодержащих, а также теоретических и экспериментальных методов изучения многокомпонентных систем и сделаны выводы.

Создан рациональный экспресс-метод описания химических превращений, базирующийся на секущих элементах фигур конверсии.

Показаны методы формирования древ кристаллизации МКС. Наиболее эффективным из них, однозначно определяющим количество и характер нонвариантных точек, является метод априорного прогноза, основанный на выявлении поверхностей кристаллизации (n-2) – фаз, сходящихся в искомых нонвариантных точках на базе разверток элементов огранения с учетом принципов соответствия и непрерывности.

Установление количественных зависимостей «состав - свойство», а также поиск координат нонвариантных точек успешно решается методом описания фазовых равновесных состояний аналитическими моделями.

Глава II. Теоретическая часть

Целью данного раздела является проведение дифференциации, построение древа кристаллизации и описание химических реакций четырехкомпонентных взаимных систем: Na, K//F, CO_3, MoO_4 (WO_4), Na, K//Cl, CO_3, MoO_4 (WO_4), Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4. Дифференциация указанных систем в работе реализуется методом графов, древа кристаллизации МКС формируются с использованием метода априорного прогноза древа кристаллизации МКС, а химические реакции взаимного обмена и комплексообразования выявляются на основе метода конверсии.

Система Na, K//F, CO_3, MoO_4.

Данная система (рис.1, 2) является необратимо-взаимной диагонального типа с развитым комплексообразованием.

Для дифференциации системы Na,K// F, CO_3, MoO_4 на ФЕБ составляли логическое уравнение (рис. 2)

$$(X_1 + X_3)(X_2 + X_4X_5X_6X_7X_8X_9X_{10})(X_3 + X_5X_6X_7X_8X_9)(X_4 + X_6X_7X_8X_9)(X_5 + X_7X_8)(X_6 + X_8)(X_7 + X_{10})(X_8 + X_{10})(X_9 + X_{10}),$$

где произведение сумм символов вершин получали последовательным прибавлением к символу каждой вершины X_i символов вершин, не связанных с X_i геометрическими элементами. После решения логического уравнения.

существляемого на основе правил булевой алгебры и законов поглощения, ыписывали недостающие вершины, формировали набор ФЕБ:

I – $(NaF)_2$-$(KF)_2$-D_3-D_1, II - $(NaF)_2$-K_2CO_3-D_3-D_1, III - $(NaF)_2$-K_2CO_3-Na_2CO_3-K_2MoO_4, IV - $(NaF)_2$-K_2CO_3-K_2MoO_4-D_1, V - $(NaF)_2$-Na_2CO_3-K_2MoO_4-D_2, VI - $(NaF)_2$-Na_2CO_3-Na_2MoO_4-D_2.

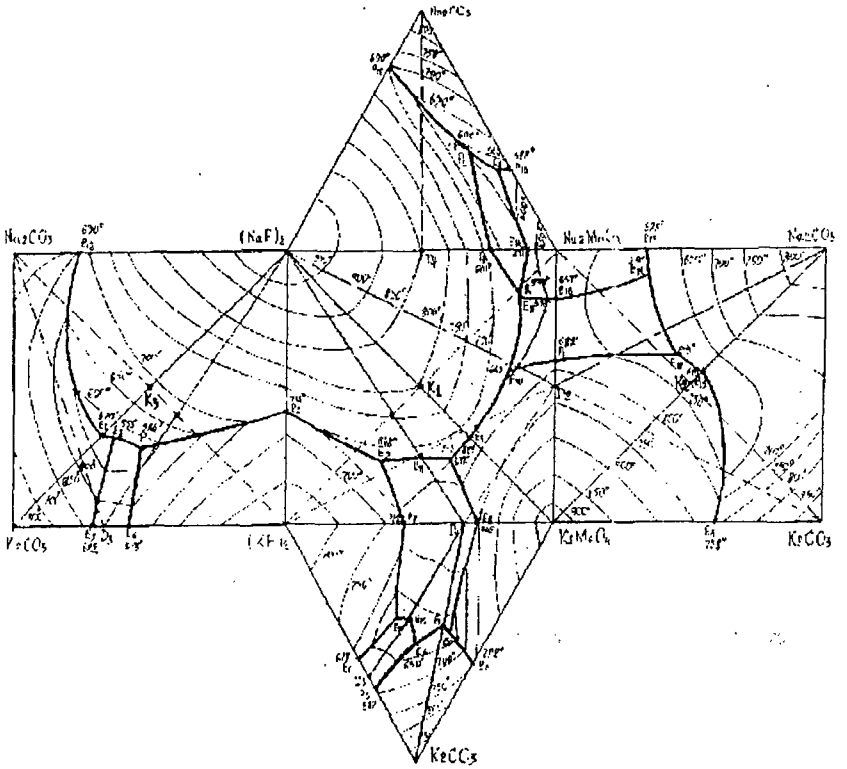

Рис. 1 Компактная развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы Na, K//F, CO_3, M_0O_4 с внутренними секущими и элементами конверсии.

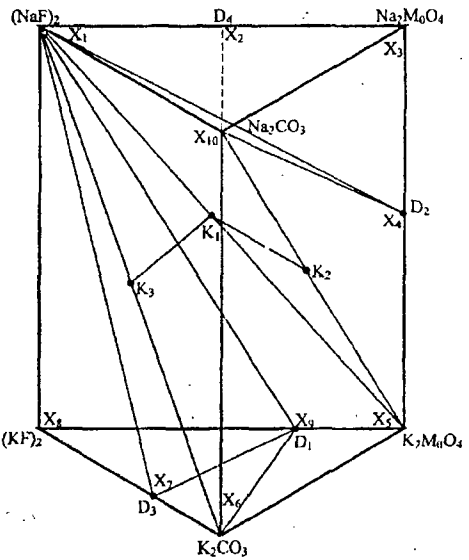

Рис.2 Координатный остов четырехкомпонентной взаимной системы Na, K//F, CO_3, M_0O_4 с элементами триангуляции и фигурой конверсии.

Аналогично, но с учетом только стабильных элементов системы (носители НВТ) выявляли стабильные фазовые комплексы – четырехкомпонентные системы: $(NaF)_2 - (KF)_2 - K_2CO_3 - D_1$ (1), $(NaF)_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4 - D_1$ (2), $(NaF)_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4 - K_2MoO_4$ (3), $(NaF)_2 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$ (4). Строили развертки систем (1) – (4) и выявляли поверхности совместной кристаллизации двух фаз, сходящихся в искомых четверных НВТ.

В подсистемах (1, 3, рис. 3) поверхности совместной кристаллизации двух фаз $e_5E_2E_6$, $e_9E_6E_8$ и $e_1E_2E_8$ формируют четверную НВТ ε_1, ограничивая тем самым объем ликвидуса карбоната калия. Аналогично поверхности e_2PE_3, e_6E_7P и $e_7E_7E_3$ сходятся в четверной перитектической точке P_0^1, замыкая объем кристаллизации соединения KF.

В подсистеме $(NaF)_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4 - D_1$ (рис. 3) формируется единственная четверная НВТ ε_2, в которой сходятся поверхности двойных эвтектик $e_3E_1E_4$, $e_4E_1E_5$ и $e_8E_4E_5$, ограничивающие объем ликвидуса K_2MoO_4.

В системе (3) (рис. 5) с объема ликвидуса молибдата калия отражаются три поверхности совместной кристаллизации двух фаз $e_{15}E_{13}E_{12}$, $e_3E_{13}E_{10}$ и $p_2E_{10}E_{12}$ и ими образуемая четверная перитектика P_0^3. Аналогично с объема ликвидуса молибдата натрия отражаются поверхности $e_{13}E_8E_{11}$, $e_{14}E_9E_8$ и

$e_{16}E_9E_{11}$ и формируемая ими четверная эвтектика ε_3. Тройная эвтектика E_8 не может непосредственно транслироваться в эвтектику ε_3 из-за точки «выклинивания» R. Точки R и P_2 образуют четверную перитектическую точку R_0.

В системе $(NaF)_2$–Na_2CO_3–K_2CO_3–K_2MoO_4 (рис.12, 13) твердые растворы на основе Na_2CO_3, K_2CO_3 не распадаются и четверная НВТ отсутствует.

С учетом вышеизложенного получено древо кристаллизации системы Na, K//F, CO_3, MoO_4 (схема 1).

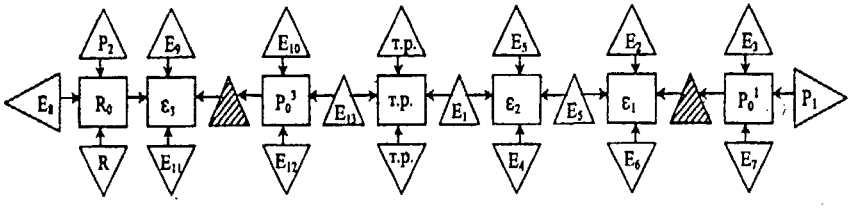

Схема 1. Древо кристаллизации системы Na, K//F, CO_3, MoO_4

Теперь выпишем кристаллизующиеся в четверных НВТ фазы и сопоставим их с ФЕБ, полученными ранее:

ФЕБ	НВТ	Кристаллизующиеся фазы.
I.	P_0^1	$(NaF)_2 – (KF)_2 – D_3 – D_1$
II.	ε_1	$(NaF)_2 – K_2CO_3 – D_3 – D_1$
III.	т.р. (ε_4)	$(NaF)_2 – Na_2CO_3 – K_2CO_3 – K_2MoO_4$
IV.	ε_2	$(NaF)_2 – K_2CO_3 – K_2MoO_4 – D_1$
V.	P_0^3	$(NaF)_2 – K_2CO_3 – K_2MoO_4 – D_2$
VI.	ε_3	$(NaF)_2 – Na_2CO_3 – Na_2MoO_4 – D_2$
	P_0^2	$(NaF)_2 – Na_2CO_3 – Na_2MoO_4 – D_4$.

Отсюда легко заметить, что реальное число фазовых единичных блоков меньше, т. к. соединение $Na_4F_2MoO_4$ в системе Na, K//F, MoO_4 «выклинивается», а двойные твердые растворы не распадаются. В ФЕБ VI локализуются две НВТ - ε_3 и P_0^2, а ФЕБ I и V являются пустыми вследствие миграции НВТ P_0^1 и P_0^3 в ФЕБ IV.

Из схемы кристаллизации рассматриваемой системы следует, что она характеризуется шестью четверными НВТ, три из которых являются перитектическими, пятью внутренними секущими, из которых $(NaF)_2 – D_3 – D_1$ и $(NaF)_2 – Na_2CO_3 – D_2$ являются пустыми.

Нами ДТА доказано, что четверная эвтектика ε_4 не реализуется из-за устойчивости твердых растворов на основе компонентов Na_2CO_3 и K_2CO_3 в системах Na_2CO_3–$K_2CO_3 – K_2MoO_4$ и $Na_2CO_3 – K_2CO_3 – NaF$ (рис. 12, 13, 14).

Суммарные химические реакции взаимного обмена и комплексообразования, выведенные на основе конверсионного метода следующие:

для линии конверсии K_6–K_8 (рис. 1)

$$Na_2CO_3 + 3(KF)_2 + Na_2MoO_4 + [Na_2MoO_4K_2MoO_4] = 3(NaF)_2 + K_2CO_3 + 3K_2MoO_4$$

$$Na_2CO_3 + 5(KF)_2 + 3Na_2MoO_4 = 3(NaF)_2 + +[KFK_2CO_3] + 3[KFK_2MoO_4].$$

для линии конверсии K_4–K_6:

$$X(KF)_2 + Na_2MoO_4 + (1\text{-}X)K_2CO_3 = X(NaF)_2 + (1\text{-}X)Na_2CO_3 + +2K_2MoO_4$$

$$X(KF)_2 + 2Na_2MoO_4 + (1\text{-}X)K_2CO_3 = X(NaF)_2 + (1\text{-}X)Na_2CO_3 + [Na_2MoO_4K_2MoO_4]$$

Таким образом, согласно ФЕБ и уравнениям реакции стабильными фазами являются NaF, K_2MoO_4, Na_2CO_3 и Na_2MoO_4 K_2MoO_4, это свидетельствует о том, что реакции

$$(KF)_2 + 2[Na_2MoO_4K_2MoO_4] + K_2CO_3 = (NaF)_2 + 4K_2MoO_4 + Na_2CO_3$$

$$K_2CO_3 + 2[KFK_2MoO_4] + 2[Na_2MoO_4K_2MoO_4] = (NaF)_2 + 6K_2MoO_4 + +Na_2CO_3$$

не реализуются.

Аналогичным образом исследованы четырехкомпонентные взаимные системы Na,K//F,CO_3, WO_4, Na, K//Cl, CO_3, MoO_4 (WO_4), Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

Система Na, K//F, CO_3, WO_4.

В системе выявлено семь ФЕБ (схема 2):

ФЕБ	НВТ	Кристаллизующиеся фазы
I	ε_6	Na_2CO_3- Na_2WO_4-D_5-D_6,
V	P_0^6	$(NaF)_2$-Na_2CO_3-D_5-D_6,
VI	P_0^5	$(NaF)_2$-Na_2CO_3-K_2WO_4-D_6,
VII	т.р.	$(NaF)_2$-Na_2CO_3-K_2CO_3-K_2WO_4,
IV	ε_5	$(NaF)_2$-K_2CO_3-K_2WO_4-D_7,
III	ε_4	$(NaF)_2$-K_2CO_3-D_3-D_7,
II	P_0^4	$(NaF)_2$-$(KF)_2$- D_3-D_7.

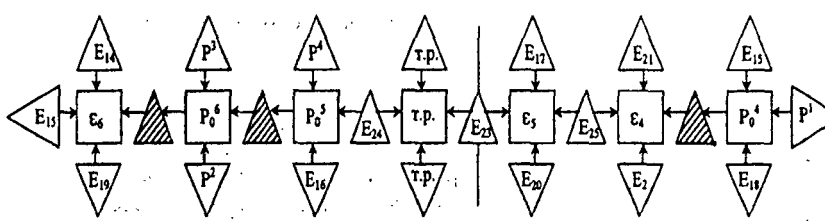

Схема 2 Древо кристаллизации системы Na, K//F, CO_3, WO_4

В ней формируется шесть нонвариантных точек. То есть реальное число ФЕБ больше числа четверных НВТ, что связано с устойчивостью двойных твердых растворов на основе Na_2CO_3 и K_2CO_3.

Продуктами реакций являются K_2CO_3, NaF, K_2WO_4, $KF{\cdot}K_2CO_3$, $KF{\cdot}K_2WO_4$

Для линии конверсии K_3–K_7:

$$K_2CO_3 + (KF)_2 + 2Na_2WO_4 = Na_2CO_3 + (NaF)_2 + 2K_2WO_4$$

$$K_2CO_3 + (KF)_2 + 4Na_2WO_4 = Na_2CO_3 + (NaF)_2 + 2[Na_2WO_4{\cdot}K_2WO_4]$$

$$K_2CO_3 + (KF)_2 + 4Na_2WO_4 = [2NaF{\cdot}Na_2WO_4] + [Na_2WO_4{\cdot}K_2WO_4] + +Na_2CO_3$$

Продуктами химических реакций взаимного обмена и комплексообразования являются: NaF, Na_2CO_3, K_2WO_4, $Na_2WO_4{\cdot}K_2WO_4$, $NaF{\cdot}Na_2WO_4$

Система Na, K//Cl, CO_3, MoO_4.

В данной системе выявлено (схема 3):

ФЕБ	НВТ	Фазы
V	P_0^1	$(NaCl)_2$-$(KCl)_2$-Na_2CO_3-D_2
II	ε	$(KCl)_2$-Na_2CO_3- K_2MoO_4-D_2
III	P_0^2	Na_2CO_3- K_2MoO_4-D_2-D_4
IV	P_0^3	Na_2CO_3- Na_2MoO_4-D_2-D_4
I	т.р.	$(KCl)_2$-Na_2CO_3-K_2CO_3-K_2MoO_4

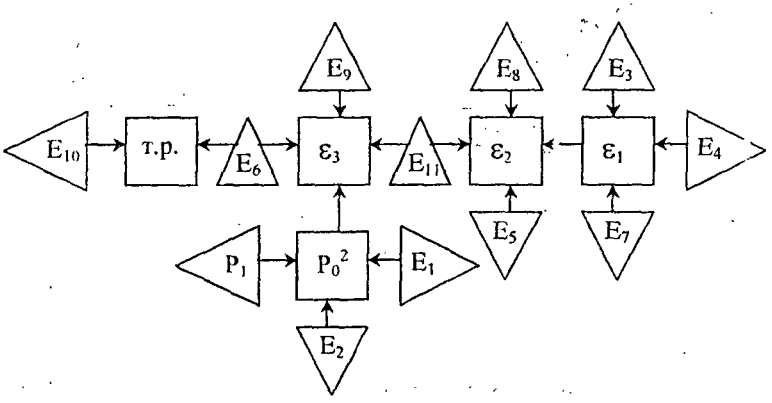

Схема 3 Древо кристаллизации системы Na, K//Cl, CO_3, MoO_4

В системе реализуется четыре нонвариантные точки, три из которых – перитектические.

Стабильными продуктами реакции взаимного обмена и комплексообразования являются:

для линии конверсии K_1–K_9: Na_2CO_3, KCl, NaCl Na_2MoO_4;

для линии конверсии K_4–K_9: Na_2CO_3, K_2MoO_4, NaCl Na_2MoO_4 Na_2MoO_4 K_2MoO_4;

для линии конверсии K_1–K_4 : KCl, Na_2CO_3, K_2MoO_4.

Суммарные уравнения реакции для центральной точки фигуры конверсии K_1–K_9–K_4:

$$5Na_2MoO_4 + 4K_2CO_3 + 5(NaCl)_2 = 4Na_2CO_3 + 3(KCl)_2 + K_2MoO_4 + 4[NaCl\cdot Na_2MoO_4]$$

$$Na_2MoO_4 + K_2CO_3 + (NaCl)_2 = [NaCl\cdot Na_2MoO_4] + K_2MoO_4 + Na_2CO_3 + [Na_2MoO_4\, K_2MoO_4].$$

Система Na, K//Cl, CO_3, WO_4.

В четверных НВТ кристаллизуются фазы (схема 4):

ФЕБ	НВТ	Фазы
IV	ε_1	Na_2CO_3-Na_2WO_4-D_1-D_2
III	ε_2	Na_2CO_3-K_2WO_4-D_1-D_2
I	т.р.	$(KCl)_2$-Na_2CO_3-K_2CO_3-K_2WO_4
II	ε_3	K_2WO_4-$(KCl)_2$-Na_2CO_3-D_1
V.	P_0	$(NaCl)_2$-$(KCl)_2$-Na_2CO_3-D_1

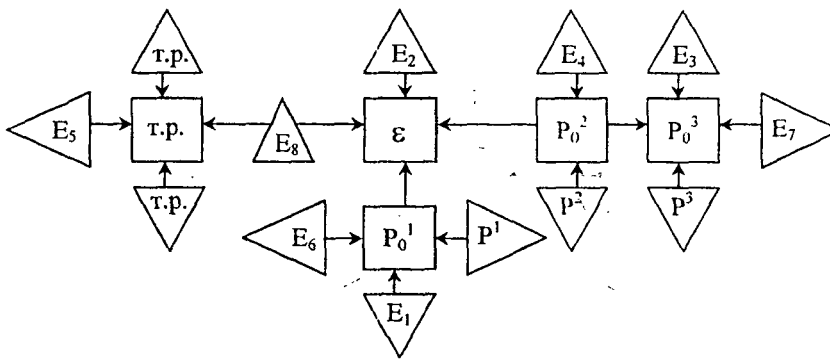

Схема 4 Древо кристаллизации системы Na, K//Cl, CO_3, WO_4

В системе реализуется четыре четверных НВТ, три из которых – эвтектические. Стабильными продуктами химических реакций взаимного обмена и комплексообразования являются:

для линии конверсии K_1–K_2: Na_2CO_3, KCl, NaCl·Na_2WO_4;

для линии конверсии K_1–K_3: Na_2CO_3, KCl, K_2WO_4;

для линии конверсии K_2–K_3: Na_2CO_3, K_2WO_4, NaCl·Na_2WO_4, K_2WO_4·Na_2WO_4.

Система Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

В системе отсутствуют четверные нонвариантные точки. Особенностью этой системы является устойчивость двойных твердых растворов на основе Na_2WO_4 и Na_2MoO_4, K_2WO_4 и K_2MoO_4, Na_2CO_3 и K_2CO_3.

В ней выявлены стабильные комплексы Na_2CO_3 – K_2CO_3 – K_2WO_4 – K_2MoO_4 (1) и Na_2CO_3 – Na_2WO_4 – K_2WO_4 – Na_2MoO_4 - K_2MoO_4 (2) (пятивершинник). В системах (I) и (II) не формируются НВТ, что связано с устойчивостью двойных твердых растворов на основе Na_2CO_3, K_2CO_3, K_2WO_4 и K_2MoO_4. Данное предположение доказано нами ДТА.

Продуктами реакций взаимного обмена и комплексообразования являются:

для линии конверсии K_3–K_5: Na_2MoO_4, K_2WO_4, Na_2CO_3;

для линии конверсии K_3–K_4: K_2MoO_4, K_2WO_4, Na_2CO_3, Na_2MoO_4·K_2MoO_4, Na_2WO_4·K_2WO_4.

Глава III, IV. Исследование четырехкомпонентных взаимных систем.

Исследования проводились методом, основанным на информации по температурам всех фазовых переходов, происходящих в образце при его плавлении или кристаллизации. Поэтому для построения фазовых диаграмм и определения координат НВТ использовали ДТА. Для записи кривых ДТА применяли быстродействующую установку, собранную на базе электронного автоматического потенциометра ЭПР. 09М3 с пробегом каретки 8 секунд. Термо – ЭДС дифференциальной термопары усиливалась нановольтамперметром Р 341 с усилителем 6ПВ.367.436. Чувствительность записи варьировалась нановольтамперметром. Смещение нулевой линии дифференциальной записи производили источником регулируемого напряжения ИРН – 64. Использовали платина – платинородиевые термопары и платиновые микротигли емкостью 0.5 гр. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Квалификация исходных солей не ниже «х.ч.». Все составы выражены в эквивалентных долях (%), а температура – в градусах Цельсия.

Для приготовления солевых составов гигроскопичные компоненты предварительно осушали. Рассчитанные количества солей сплавляли, после чего записывали кривые охлаждения и нагрева. Скорость охлаждения (нагре-

ва) составляла 10 град./мин. При некоторых термографических исследованиях применяли программатор линейного нагрева и охлаждения.

При проведении эксперимента по определению фазового состава частично использовался рентгенофазовый анализ (РФА). Образцы для РФА отжигались 18 – 20 часов с последующей закалкой погруженного тигля с образцом в тающий лед. РФА проводился на дифрактометре ДРОН – 2.0 (излучение Си - Кα, никелевый β - фильтр).

Система Na, K//F, CO_3, MoO_4.

С целью выявления координат четверных НВТ системы Na, K//F, CO_3, MoO_4 изучены фазовые диаграммы стабильных симплексов – тетраэдров.

Система $(NaF)_2$ - $(KF)_2$ - K_2CO_3-K_2MoO_4 (рис. 3).

Согласно схеме древа кристаллизации (схема 1) исходная система характеризуется тремя четверными НВТ, две из которых являются эвтектическими (ε_1, ε_2 и P_0).

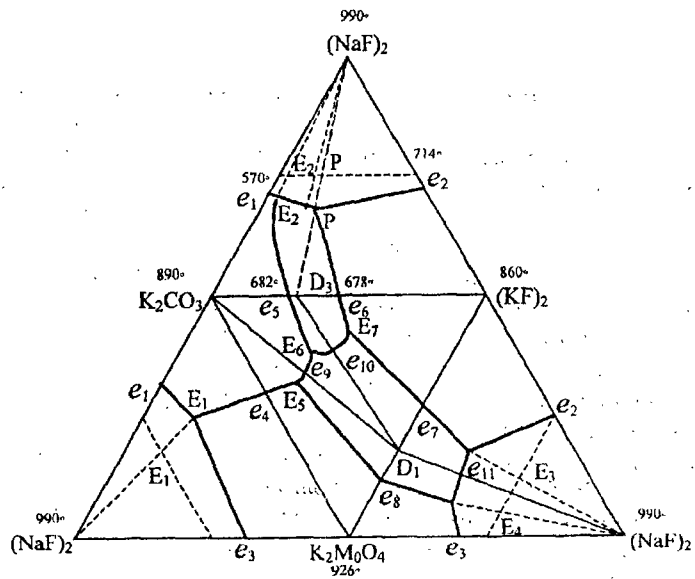

Рис.3 Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы $(NaF)_2$-$(KF)_2$-K_2CO_3-$K_2M_0O_4$

Для экспериментального определения координат этих НВТ в объеме ликвидуса NaF выбирали двумерное сечение ABC (рис. 4), на котором положение проекции тройных НВТ определяли аналитически или пересечением разрезов, проходящих через соответствующие тройные НВТ и вершину NaF со сторонами сечения ABC (точки P, E_1, E_2, E_3, E_4, рис. 4).

Сечение ABC можно представить как псевдотройную систему, к изучению которой можно применить принципы выбора рациональных вертикальных разрезов, справедливые для трехкомпонентных систем. Видно, что на сечении ABC отражаются проекции всех четверных НВТ ε_1, ε_2, P_0 и поверхностей двойных эвтектик в них сходящихся. На этом сечении для экспериментального исследования был выбран разрез M - N (рис. 4). Этот разрез был изучен и построена его диаграмма состояния (рис. 5), которая позволила определить направление нонвариантных разрезов: B (e_2) – P_0 – P, : e_{11} – P_0 – P_0, C(e_3) – ε_1 – ε_1, e_{11} – ε_1 – ε_1 и e_{11} – ε_2 – ε_2 (рис. 4).

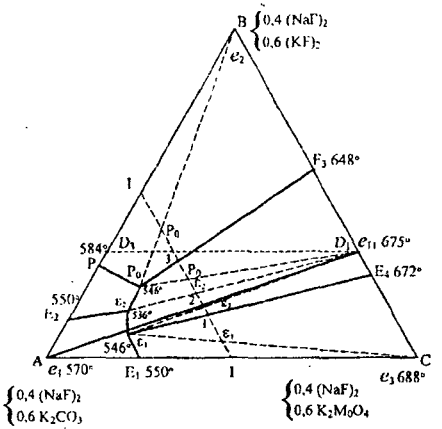

Рис. 4 Двумерное сечение A-B-C системы $(NaF)_2$-$(KF)_2$-K_2CO_3-$K_2M_0O_4$

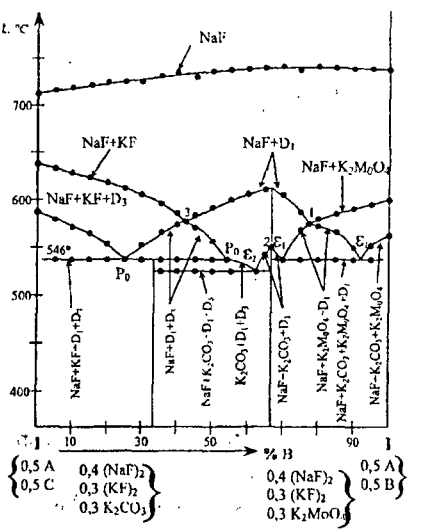

Рис. 5 Политермический разрез I-I системы $(NaF)_2$-$(KF)_2$-K_2CO_3-K_2MoO_4

При этом координаты точек P_0 и ε_1 определяли как место пересечения политермических разрезов:

B (e_2) – $\overline{\overline{P_0}}$ – $\overline{P_0}$ и e_{11} – $\overline{\overline{P_0}}$ – $\overline{P_0}$ (точка P_0),

C (e_3) – $\overline{\overline{\varepsilon_1}}$ – $\overline{\varepsilon_1}$ и e_{11} – $\overline{\overline{\varepsilon_1}}$ – $\overline{\varepsilon_1}$ (точка ε_1).

Координаты точки ε_2 находили изучением политермического разреза e_{11}– ε_2 – ε_2 (рис. 6). Все эти точки определяют направление на искомые четверные НВТ с вершины полюса кристаллизации NaF. Поэтому, с целью определения истинных координат НВТ ε_1, ε_2, и P_0, нами были изучены «нонвариантные» политермические разрезы NaF -$\overline{\varepsilon_1}$ – ε_1, NaF - $\overline{\varepsilon_2}$ – ε_2 и NaF - $\overline{P_0}$ – P_0 (рис. 7). Полученные данные по координатам четверных НВТ представлены в табл. 1.

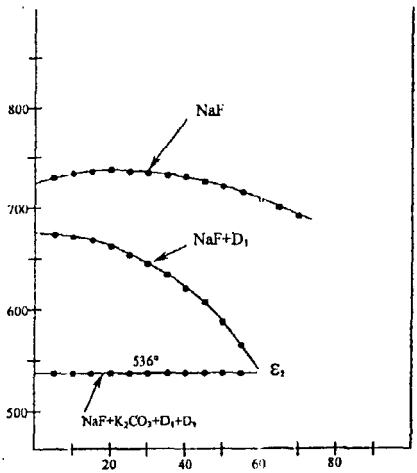

Рис. 6. Политермический разрез e_{11}-ε_2-ε_2 системы $(NaF)_2$-$(KF)_2$-K_2CO_3-K_2MoO_4.

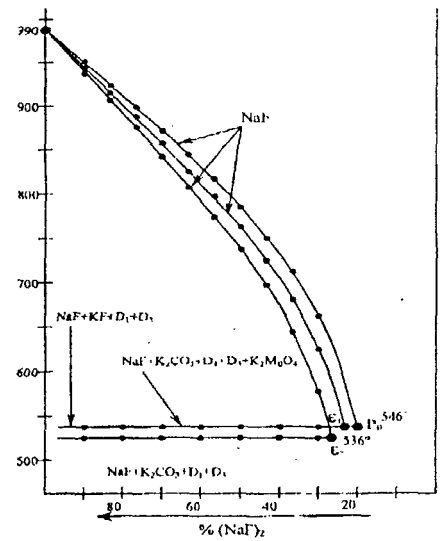

Рис. 7. Нонвариантные сечения $(NaF)_2$-ε_1-ε_1, $(NaF)_2$-ε_2-ε_2 и $(NaF)_2$-P_0-P_0

Система $(NaF)_2$ - Na_2CO_3 - K_2MoO_4 - Na_2MoO_4 (рис. 8).

Согласно схеме древа кристаллизации (схема 1) данная система характеризуется тремя НВТ, две из которых являются эвтектическими ε_3 и ε_4, а одна – точкой "выклинивания" R_0.

Для экспериментального выявления координат этих НВТ нами было выбрано двумерное сечение A-B-C в объеме ликвидуса NaF (рис. 9). В проекции на выбранное сечение A-B-C отражаются все четверные НВТ ε_3, ε_4, R_0 и часть поверхностей в них сходящихся.

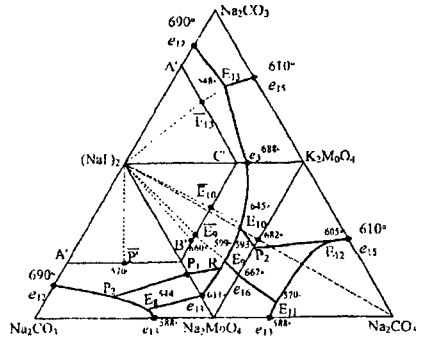

Рис. 8 Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы $(NaF)_2$-Na_2CO_3-K_2MoO_4-Na_2MoO_4.

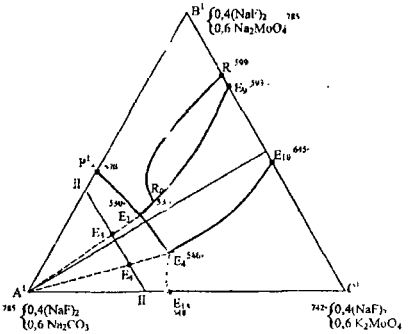

Рис. 9 Двумерное сечение A^1-B^1-C^1 системы $(NaF)_2$-Na_2CO_3-K_2MoO_4-Na_2MoO_4.

На этом сечении были выбраны и изучены политермические разрезы II – II, $A^1 - \overline{\varepsilon_3} - \varepsilon_3$ и $A^1 - \overline{\varepsilon_4} - \varepsilon_4$ (рис. 9, 10). Координаты НВТ ε_3, ε_4 определяли изучением «нонвариантных» политермических разрезов $NaF - \overline{\varepsilon_3} - \varepsilon_3$ и $NaF - \overline{\varepsilon_4} - \varepsilon_4$ (рис. 11, табл. 1).

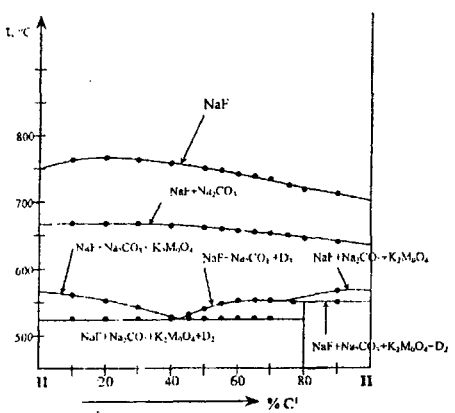

Рис. 10 Политермический разрез системы $(NaF)_2$-Na_2CO_3-K_2MoO_4-Na_2MoO_4

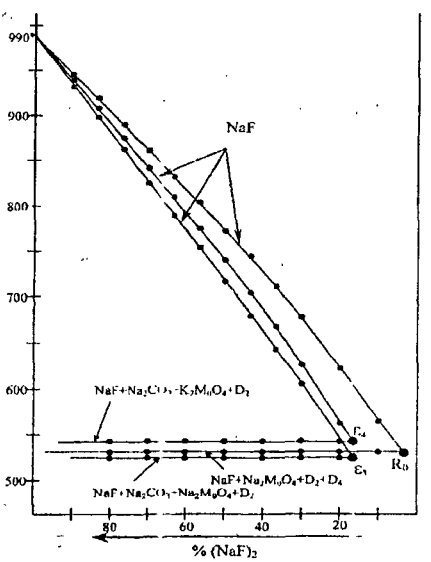

Рис. 11 Нонвариантные сечения $(NaF)_2$-ε_3, $(NaF)_2$-ε_4, $(NaF)_2$-R_0

Система $(NaF)_2$ - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - K_2MoO_4 (рис. 12).

Для изучения системы в объеме ликвидуса NaF выбирали двумерное сечение A-B-C (рис. 13), на котором исследовали одномерный вертикальный разрез I –I (рис. 14). Диаграмма состояния этого разреза показала, что твердые растворы на основе Na_2CO_3 и K_2CO_3 не распадаются и четверные НВТ отсутствуют.

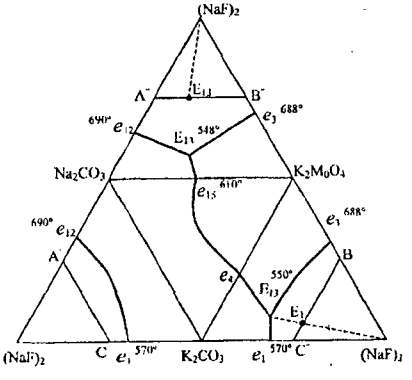

Рис. 12 Развертка граневых элементов системы $(NaF)_2$-Na_2CO_3-K_2MoO_4-K_2CO_3

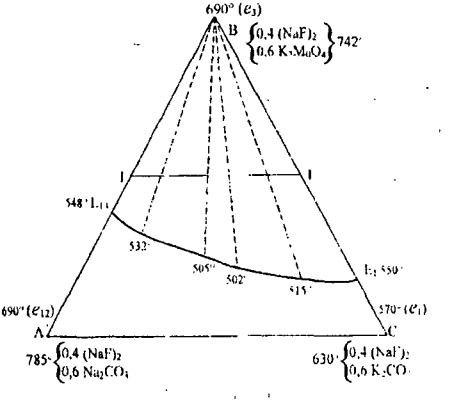

Рис. 13 Двумерное сечение A"-B"-C" системы $(NaF)_2$-K_2CO_3-

Таким образом, изученная система Na, K//F, CO_3, MoO_4 характеризуется шестью четверными НВТ (схема 1) , три из которых являются эвтектическими, две – перитектическими, а одна – точкой "выклинивания".

Таблица 1

Координаты четверных нонвариантных точек (НВТ) системы Na, K//F, CO_3, MoO_4

Характер НВТ	Состав НВТ, экв. доли, температура	
	Аналитические модели	ДТА
$\varepsilon_1 : t_1$	527	546
$(NaF)_2$	0,2	0,25
$(KF)_2$	0,07	0,05
K_2MoO_4	0,16	0,14
K_2CO_3	0,57	0,56
$\varepsilon_2 : t_2$	522	536

$(NaF)_2$	0,21	0,25
$(KF)_2$	0,06	0,09
K_2MoO_4	0,16	0,13
K_2CO_3	0,57	0,53
$P_0 : t_3$	560	546
$(NaF)_2$	0,20	0,21
$(KF)_2$	0,12	0,13
K_2MoO_4	0,15	0,14
K_2CO_3	0,52	0,51
$R : t_4$	550	536
$(NaF)_2$	0,06	0,05
Na_2CO_3	0,32	0,3
Na_2MoO_4	0,59	0,6
K_2MoO_4	0,03	0,05
$\mathcal{E}_4 : t_5$	540	546
$(NaF)_2$	0,13	0,15
Na_2CO_3	0,45	0,43
Na_2MoO_4	0,10	0,12
K_2MoO_4	0,32	0,30
$\mathcal{E}_3 : t_6$	520	530
$(NaF)_2$	0,15	0,16
Na_2CO_3	0,42	0,41
Na_2MoO_4	0,19	0,22
K_2MoO_4	0,24	0,21

Система Na, K//F, CO_3, WO_4.

С целью определения координат НВТ ДТА изучены фазовые диаграммы стабильных тетраэдров $(NaF)_2$ – $(KF)_2$ – K_2CO_3 – K_2WO_4 (1), $(NaF)_2$ – Na_2CO_3 – K_2WO_4 – Na_2WO_4 (2), $(NaF)_2$ – Na_2CO_3 – K_2CO_3 – K_2WO_4 (3).

Система Na, K//F, CO_3, WO_4 характеризуется шестью четверными НВТ, три из которых являются эвтектическими, остальные – перитектическими точками. Это полностью подтверждает схема древа кристаллизации.

Система Na, K//Cl, CO_3, MoO_4.

Исследованы система $(KCl)_2$-Na_2CO_3 - K_2CO_3 - K_2MoO_4 и пятивершинник $(NaCl)_2$-$(KCl)_2$-Na_2CO_3 - K_2MoO_4 - Na_2MoO_4.

Изученная система характеризуется четырьмя четверными НВТ, одна из которых является эвтектической.

Система Na, K//Cl, CO_3, WO_4.

Фазовый комплекс данной системы триангулируется на стабильные симплексы – тетраэдры: Na_2CO_3 – K_2WO_4 – Na_2WO_4 – D_1 (1) и $(KCl)_2$ – Na_2CO_3 – K_2CO_3 – K_2WO_4 (2). Кроме того, показано формирование пятивершинника $(NaCl)_2$ – $(KCl)_2$ – Na_2CO_3 – K_2WO_4 – D_1 (3),в котором локализованы все четверные НВТ.

В целом изученная система характеризуется четырьмя НВТ, одна из которых перитектическая (схема 4).

Система Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

В результате дифференциации системы Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4 выявлены стабильный тетраэдр Na_2CO_3 – K_2WO_4 – K_2CO_3 – K_2MoO_4 и пятивершинник Na_2CO_3– Na_2WO_4 – K_2WO_4 – Na_2MoO_4 – K_2MoO_4.

Твердые растворы внутри системы Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4 не распадаются и четверные нонвариантные точки отсутствуют. Для подтверждения этих предположений нами исследован пятивершинник Na_2CO_3 – K_2WO_4 – Na_2MoO_4 – K_2MoO_4 – Na_2WO_4.

Аналогично в системе Na_2CO_3 – K_2CO_3 – K_2MoO_4 – K_2WO_4 нам не удалось обнаружить четверных НВТ.

Полученные результаты по диаграммам плавкости солевых систем дали обширный материал для поиска композиций, представляющих практический интерес, и легли в основу решения ряда прикладных задач.

Выводы.

1. Разработан алгоритм исследования многокомпонентных систем, включающий:
   - априорный прогноз древ кристаллизации МКС;
   - выявление химических реакций обмена и комплексообразования;
   - расчет координат нонвариантных точек МКС по аналитическим моделям поверхностей совместной кристаллизации (n - 2) – фаз;
   - выявление координат искомых нонвариантных точек ДТА.
2. В рамках предложенного алгоритма исследования многокомпонентных систем изучены фазовые диаграммы пяти четырехкомпонентных взаимных систем с участием галогенидов, карбонатов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов, в том числе элементов огранения и внутренних сечений. Показана возможность априорного прогноза древ кристаллизации многокомпонентных систем с различными типами химического взаимодействия составляющих, на основе информации о качественном характере взаимодействия компонентов в двойных и тройных сочетаниях.
3. Установлено, что изученные системы характеризуются:
   1) система Na, K//F, CO_3, MoO_4 – шестью нонвариантными точками, три из которых являются эвтектическими, одна – точкой выклинивания, остальные – перитектическими. Точка выклинивания R_0 соответствует распаду соединения $2NaF{\cdot}Na_2MoO_4$;
   2) система Na, K//F, CO_3, WO_4 – шестью четверными нонвариантными точками, три из которых являются эвтектическими, а остальные – перитектическими точками;
   3) система Na, K//Cl, CO_3, MoO_4 – четырьмя четверными нонвариантными точками, и только одна из них является эвтектической;
   4) система Na, K//Cl, CO_3, WO_4 – четырьмя четверными нонвариантными точками, три из которых являются эвтектическими, а одна – точкой выклинивания;
   5) система Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4 – отсутствием нонвариантных точек из–за устойчивости поясных твердых растворов на основе Na_2CO_3 и K_2CO_3, Na_2MoO_4 и Na_2WO_4, K_2MoO_4 и K_2WO_4.
4. Определены линии и фигуры конверсии, на основе которых выявлены основные типы реакции взаимного обмена и комплексообразования в четырехкомпонентных взаимных системах Na, K//F, CO_3, MoO_4, Na, K//F, CO_3, WO_4, Na, K//Cl, CO_3, MoO_4, Na, K//Cl, CO_3, WO_4, Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4. Проведен расчет координат некоторых искомых тройных и четверных нонвариантных точек систем Na, K//F, CO_3, MoO_4, Na, K//F, CO_3, WO_4, Na, K//Cl, CO_3, MoO_4, Na, K//Cl, CO_3, WO_4, Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4, выявленных априори, по аналитическим моделям поверхностей совместной кристаллизации двух фаз (поверхности двойных эвтектик).

5. Методом ДТА изучены фазовые диаграммы, уточнены координаты искомых четверных нонвариантных точек и древа кристаллизации четырехкомпонентных взаимных систем Na, K//F, CO_3, MoO_4, Na, K//F, CO_3, WO_4, Na, K//Cl, CO_3, MoO_4, Na, K//Cl, CO_3, WO_4, Na, K//CO_3, MoO_4, WO_4.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М. Анализ фазового комплекса изученных ранее многокомпонентных систем с позиции метода априорного прогноза древ кристаллизации // Тезисы докл. Всеросс. Науч. Конф. «Физико-химич. Анализ МКС».-Махачкала.-1997.-С. 21.
2. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М. Топология и химизм в пятикомпонентных взаимных системах Na, K//F, Cl, CO_3, MoO_4, Na. K//F, Cl, CO_3, WO_4 // Тезисы докл. Всеросс. Науч. Конф. «Физико-химич. Анализ МКС».-Махачкала.-1997.-С. 12.
3. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М. Топология, обмен и комплексообразование в четырехкомпонентных взаимных системах Na, K//Cl, CO_3, MoO_4 (WO_4) // Тезисы докл. Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов».-Екатеринбург.-1998.-С. 25.
4. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М. Дифференциальный термический анализ четырехкомпонентных взаимных систем Na, K//F, CO_3, MoO_4 (WO_4) // Тезисы докл. Российской конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов».-Екатеринбург.-1998.-С. 25.
5. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М., Шурдумов Г.К., Гасаналиев А.М., Трунин А.С. Четырехкомпонентная система Na//F, Cl, CO_3, MoO_4 // Журн. неорган. химии.-1999г.-Т. 44.-№4.-С. 655-659.
6. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М., Шурдумов Г.К. Фазовый комплекс трехкомпонентной системы $(NaF)_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$ // Журн. неорган. химии.- 1999.-Т. 44.-№5.-С. 831-833.
7. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М., Шурдумов Г.К., Гасаналиев А.М., Трунин А.С. Стабильные сечения $(NaF)_2 - (KCl)_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$ (K_2MoO_4) пятикомпонентных взаимных систем Na, K//F, Cl, CO_3, MoO_4 (WO_4) // Журн. неорган. химии.-1999г.-Т. 44.-№6.-С. 1037- 1039.
8. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М. и др. Стабильные сечения $(NaF)_2 - (KF)_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$ (K_2WO_4) и $(NaF)_2 - K_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2WO_4$ (K_2MoO_4) четырехкомпонентных взаимных систем Na, K//F, CO_3, MoO_4 (WO_4) // Журн. неорган. химии.-2000.-Т. 45.-№8.-С. 1406-1410.