На правах рукописи

ИСКЕНДЕРОВ Эльдар Гаджимурадович

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ, БРОМИДОВ, МОЛИБДАТОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

Специальность 02.00.04 – «Физическая химия»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

14 МАЙ 2009

Махачкала – 2009

Работа выполнена в филиале Объединенного института высоких температур РАН (г. Махачкала)

Научный руководитель: кандидат химических наук
Вердиев Надинбег Надинбегович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Лупейко Тимофей Григорьевич (ЮФУ)

кандидат химических наук
Петров Алексей Станиславович (СамГТУ)

Ведущая организация: ГОУ ВПО « Кабардино-Балкарский государственный университет»

Защита состоится « 12 » « мая » 2009 г. в 14. 00 час. в аудитории № 28 на заседании диссертационного совета Д 212.053.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Дагестанский государственный университет» по адресу: 367029, г. Махачкала, ул. Батырая 4 , химический факультет.

Факс (8722) 67-59-14, E-mail: ukhgmag@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Дагестанского государственного университета

Автореферат разослан « 10 » « апреля » 2009 г.

Ученый секретарь совета по защите
докторских и кандидатских диссертаций
Д 212.053.06 Гасанова Х. М

Актуальность работы. Разработка энергоемких солевых композиций с заданными теплофизическими свойствами необходимыми для аккумулирования тепловой энергии на базе многокомпонентных систем, является актуальной проблемой. Перспективным направлением в области создания тепловых аккумуляторов является использование скрытой теплоты фазового перехода солевых эвтектических смесей. Поясные твердые растворы на базе солевых систем также обладают хорошей термоцикличностью, достаточными значениями энтальпий плавления и соответствуют требованиям, предъявляемым к теплоаккумулирующим материалам, однако в литературных источниках нет информации о возможности их использования в качестве теплонакопителей.

Основой для разработки энергоемких, теплоаккумулирующих фазопереходных материалов служат многокомпонентные системы. Начальным этапом при исследовании многокомпонентных взаимных солевых систем с двойными и более сложными соединениями является правильное разбиение диаграмм составов, которое служит основой для проведения дальнейших экспериментальных исследований, выявления фазовых равновесных состояний, описания химического взаимодействия.

В настоящее время существует много методологических работ позволяющих формализовать процессы разбиения диаграмм составов, выявления химических реакций соответствующих многокомпонентным взаимным системам с соединениями, большинство из которых ограничиваются выявлением стехиометрических реакций, характерных лишь особым геометрическим элементам – точкам, фигурам конверсий.

В качестве объекта исследований выбрана пятикомпонентная взаимная система, сформированная из фторидов, хлоридов, бромидов и молибдатов натрия и калия. Галогениды щелочных металлов являются традиционными неорганическими растворителями, относительно легкодоступными и дешевыми. Важно, что галогениды и молибдаты обладают высокими значениями энтальпий плавления.

Цель работы: изучение фазового комплекса, выявление химического взаимодействия в системах из фторидов, хлоридов, бромидов и молибдатов натрия и калия.

Для достижения поставленной цели в работе решены следующие **задачи**:

– разбиение диаграммы составов и формирование древ фаз и кристаллизаций пятикомпонентной взаимной системы $Na,K//F,Cl,Br,MoO_4$ из восьми солей с четырьмя двойными соединениями;

– исследование фазовых равновесных состояний, выявление областей кристаллизаций исходных ингредиентов в двойных, тройных, тройных взаимных, четверных, четверных взаимных и пятерной взаимной системах;

– выявление ионообменных процессов, протекающих в пятикомпонентной взаимной системе $Na,K//F,Cl,Br,MoO_4$ и во взаимных системах ограничения, их термодинамическое подтверждение.

Научная новизна:

– проведено разбиение пятикомпонентной взаимной системы

Na,K//F,Cl,Br,MoO_4 на единичные составляющие с использованием приемов комбинаторной матричной алгебры;

– сформированы древа фаз и кристаллизаций ряда тройных, четверных и пятикомпонентной взаимных систем;

– впервые методами физико-химического анализа выявлены фазовые равновесия и разграничены поля кристаллизации исходных компонентов в четырех двойных, шести тройных, одной тройной взаимной, двух четверных, одной четверной взаимной системах ограняющих систему Na,K//F,Cl,Br,MoO_4;

– впервые установлено, что сплавы составов расположенных на моновариантных кривых устойчивых твердых растворов, образующиеся в системах: KCl–KBr–K_2MoO_4, KF–KCl–KBr, NaF–NaCl–NaBr, K//F,Cl,Br,MoO_4, Na//F,Cl,Br,MoO_4, обладают термоцикличностью и достаточными значениями энтальпий фазовых переходов, для использования в качестве теплоаккумулирующих материалов;

– выведены уравнения химических реакций, подтвержденные термодинамическим расчетом, соответствующие элементам конверсии, произвольно выбранной фигуративной точке четырехкомпонентной Na,K//F,Br,MoO_4 и ограняющих её трехкомпонентным взаимным системам.

Практическая ценность работы:

– разработанные нонвариантные сплавы и составы, расположенные на моновариантных кривых систем с устойчивыми твердыми растворами поясного типа рекомендуются использовать при проектировании тепловых аккумуляторов как теплоаккумулирующие фазопереходные материалы и расплавленные электролиты химических источников тока;

– методами выявления химического взаимодействия во взаимных системах с соединениями сформированы уравнения химических реакций, соответствующие элементам пересечения стабильных и метастабильных комплексов и произвольно выбранным фигуративным точкам на диаграммах составов взаимных систем, которые рекомендуются использовать при синтезе композиций с регламентируемыми свойствами.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты исследований фазовых равновесий четырех двойных, шести тройных, одной тройной взаимной, двух четверных, одной четверной взаимной систем, ограняющих пятикомпонентную взаимную систему Na,K//F,Cl,Br,MoO_4.

2. Составы, расположенные на моновариантных кривых систем KCl–KBr–K_2MoO_4, KF–KCl–KBr, NaF–NaCl–NaBr, K//F,Cl,Br,MoO_4, Na//F,Cl,Br,MoO_4 с устойчивыми твердыми растворами поясного типа, обладающие достаточными значениями энтальпии плавления и термоцикличностью, позволяющие подбирать сплавы по всей моновариантной линии при незначительном изменении теплоаккумулирующей способности.

3. Уравнения химических реакций, подтвержденные термодинамическими расчетами, соответствующие элементам конверсии тройных и четверной взаимных систем, показывающие возможность синтеза одних и тех же

композиций с заданными свойствами, подбором различных вариантов смесей ингредиентов в исходной системе.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на: 5-й Межд. конф. молодых ученых и студентов (Самара, 2004), Российской научной конференции «Современные аспекты хим. науки» (Махачкала, 2006), III Всероссийской научной конференции по физико-химическому анализу (Махачкала, 2007), Межд. семинаре «Возобновляемые источники энергии: Материалы и технологии». (Махачкала, 2007), XII Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (Москва, 2008), Всероссийской научно-практической конференции «Современные проблемы химии, нефтехимии: наука, образование, производство, экология» (Махачкала, 2008).

Публикации. Основные материалы диссертационной работы опубликованы в 14 работах: 7 статей, в том числе 6 статей в рекомендованных ВАК изданиях и 7 тезисов докладов.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 117 страницах машинописного текста, включая 25 таблиц, 51 рисунок. Состоит из введения, четырех разделов, списка литературы из 119 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, поставлена цель, приведены задачи исследований, научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе приводится обзор работ школ, занимающихся физико-химическим анализом многокомпонентных систем. Дан краткий обзор по критериям сдвига химического равновесия во взаимных системах и классификация диаграмм состояний систем с твердыми растворами. Приведены алгоритмы информационных уровней комплексной методологии исследования многокомпонентных систем и выявления химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных солевых системах, в соответствии с которыми проведены исследования.

Во второй главе приводятся аппаратурное и методологическое обеспечение исследований многокомпонентных солевых систем.

В качестве основного метода исследования использован дифференциально-термический анализ (ДТА). Для записи кривых охлаждения (нагревания) применяли установку ДТА, собранную на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4, с усилением сигнала дифференциальной термопары фотоусилителем Ф116/1. Термические исследования проводились в платиновых микротиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур ± 3 °С. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-2.0 (Cu Kα- излучение, никелевый β - фильтр). Визуально-политермический анализ использован в качестве дополнительного метода для определений температур первичных кристаллизаций плохо кристаллизующихся составов. Количественный ДТА использован для определения величин теплот фазовых переходов эвтектических смесей и составов, расположенных на моновариантных линиях систем с поясными твердыми растворами. Все составы выражены в молекулярных процентах, а

температуры – градусах Цельсия. Квалификация исходных солей не ниже «х.ч.».

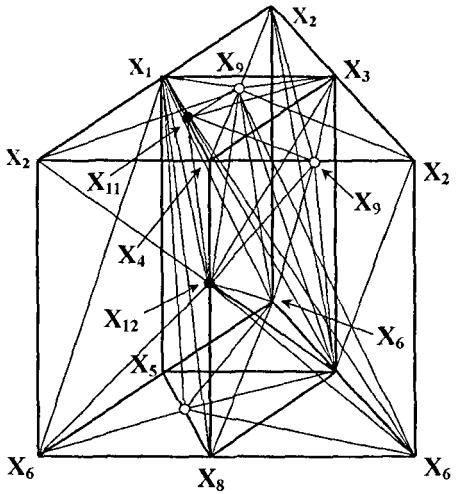
В третьей главе приводится обзор по состоянию изученности ограняющих элементов, критический анализ и результаты экспериментальных исследований пятикомпонентной взаимной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4.

Двухкомпонентные системы

Двухкомпонентные системы, являющиеся элементами огранения низшей размерности пятикомпонентной взаимной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4, в целом характеризуются многообразием морфологических типов диаграмм состояний: эвтектические; с образованием соединений конгруэнтного (Na_3ClMoO_4, K_3FMoO_4) и инконгруэнтного ($Na_4F_2MoO_4$, $NaKMoO_4$) плавления; системы образующие непрерывные ряды твердых растворов (рис. 1, 4).

Две двухкомпонентные (KBr–K_2MoO_4; NaBr–Na_2MoO_4) и две квазибинарные (NaBr–Na_3ClMoO_4; KBr–K_3FMoO_4) системы исследованы впервые. Все системы являются эвтектическими.

Система NaBr–Na_2MoO_4. Эвтектика при 531°С и 44% бромида натрия, теплота плавления эвтектического сплава составляет 149,27 кДж/кг.



X_1 – NaF
X_2 – NaCl
X_3 – NaBr
X_4 – Na_2MoO_4
X_5 – KF
X_6 – KCl
X_7 – KBr
X_8 – K_2MoO_4
X_9 – Na_3ClMoO_4
X_{10} – K_3FMoO_4
X_{11} – $Na_4F_2MoO_4$
X_{12} – $NaKMoO_4$

Рис. 1. Полиэдр составов и обозначение кристаллизующихся фаз солей пятикомпонентной взаимной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4

Система NaBr–Na_3ClMoO_4. Эвтектика при 612°С и 23% бромида натрия. Теплота плавления эвтектического сплава составляет 167,55 кДж/кг.

Система KBr–K_2MoO_4. Эвтектический сплав содержит 65% бромида калия и плавится при 625°С, теплота фазового перехода, определенная количественным ДТА, составляет 90,5 кДж/кг.

Система KBr–K_3FMoO_4 . Эвтектика при 574°С и 50 мол.% бромида калия, теплота фазового перехода эвтектического сплава, определенная количественным ДТА, составляет 195,8 кДж/кг.

Трехкомпонентные системы

Из восьми трехкомпонентных систем, ограняющих исследуемый объект, ранее изучены только две: NaF–NaCl–Na_2MoO_4 и KF–KCl–K_2MoO_4, остальные исследованы нами.

Система NaF–NaCl–NaBr. С целью выявления морфологии поверхности ликвидуса системы NaF–NaCl–NaBr, экспериментально ДТА изучен одномерный политермический разрез AB (рис. 2, 3). Диаграмма состояния этого разреза характеризуется наличием двух плавных кривых, без экстремумов, что свидетельствует об образовании в системе устойчивых твердых растворов поясного типа $NaCl_xBr_{(1-x)}$ (рис. 3). Для определения температуры кристаллизации расплавов и границ прохождения моновариантной линии, ДТА изучены три разреза: BC; DL; MN (рис. 2). Энтальпии плавления составов расположенных на моновариантной кривой определены количественным ДТА (табл. 1). Для определения термической стойкости составов, расположенных на моновариантной линии и их энтальпий плавления, герметически закрытые платиновые тигли с образцами, погружались в шахтную печь, с подводом термопар ко дну тиглей и подвергались многократному нагреву и охлаждению. Сравнение данных дифрактограмм (РФА) и термограмм (ДТА) образцов до многократного нагрева, охлаждения и после, показывает, что фазовый состав ($NaCl_xBr_{(1-x)}$+NaF) и теплоты плавления (Δ_mH) не претерпевают изменения. Следует отметить, что одним из важных факторов при подборе теплоаккумулирующих фазопереходных материалов является и стоимость реактивов. Учитывая хорошую термическую стойкость и способность запасать и высвобождать достаточное количество тепла при фазовом переходе все составы, расположенные на моновариантной линии поясных твердых растворов, могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих, при этом по линии можно регулировать (уменьшать, увеличивать) содержание дорогостоящих солей.

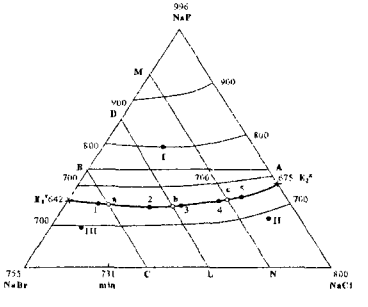


Рис. 2. Диаграмма составов системы NaF – NaCl – NaBr и расположение разрезов: AB; MN; DL; BC

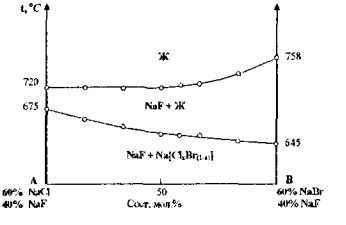


Рис. 3. Диаграмма состояния политермического разреза AB

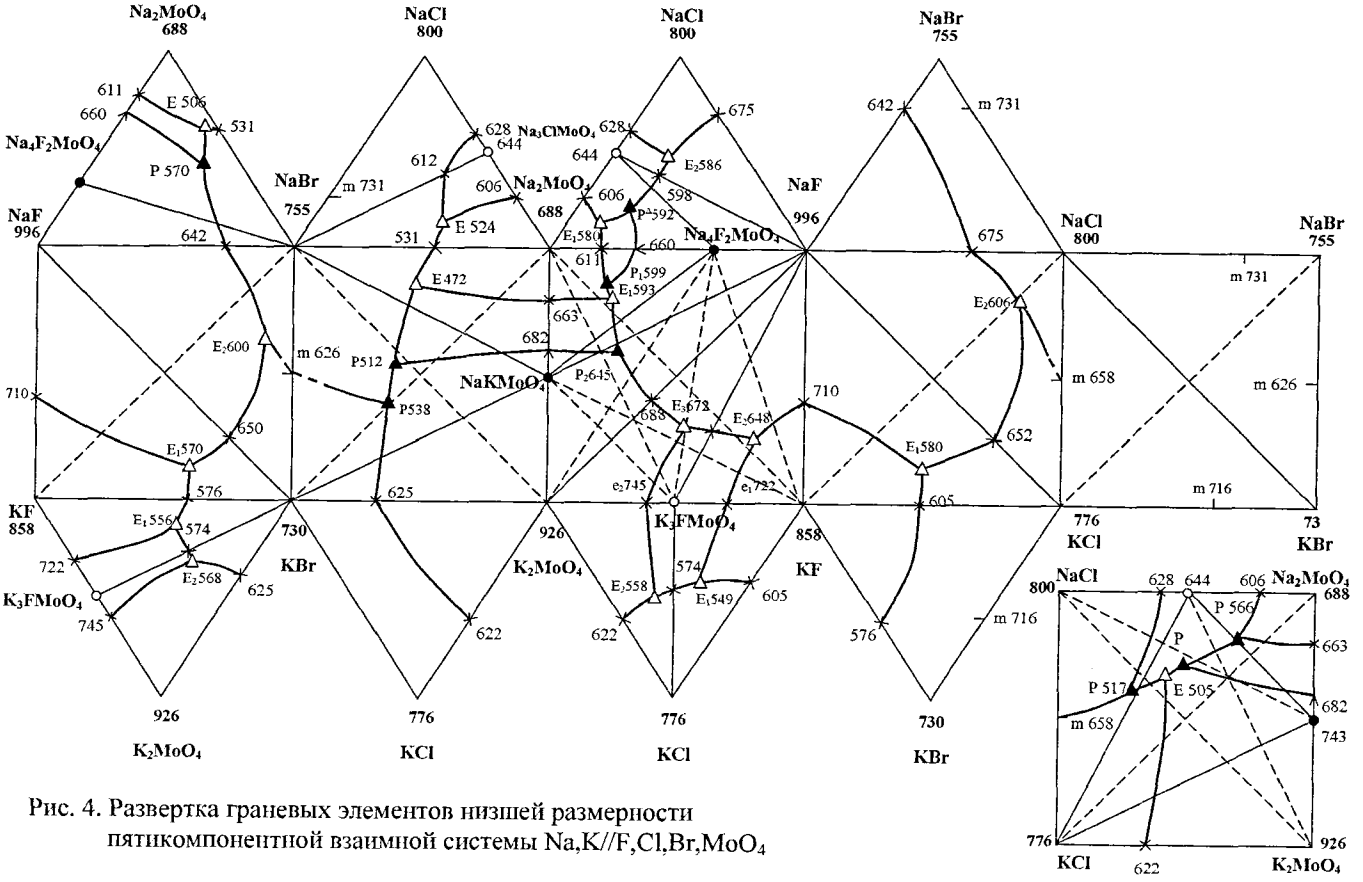


Рис. 4. Развертка граневых элементов низшей размерности пятикомпонентной взаимной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4

Система NaF–NaBr–Na_2MoO_4. Для установления характера фазовых равновесий в трехкомпонентной системе изучен политермический разрез АВ, пересекающий поля кристаллизации молибдата натрия, двойного соединения $Na_4F_2MoO_4$ и фторида натрия (рис. 5). Диаграмма состояния разреза АВ (рис. 6) подтверждает предположение о наличии в системе двух составов нонвариантного плавления, выявляет направление на тройную эвтектику с полюсов соединений Na_2MoO_4, $Na_4F_2MoO_4$ и тройную перитектическую точку с вершин соединений $Na_4F_2MoO_4$ и NaF. С целью определения параметров моновариантной кривой $e_3 \rightarrow P$ (рис. 5) и уточнения составов нонвариантных точек дополнительно исследован политермический разрез CD (рис. 7, табл. 1).

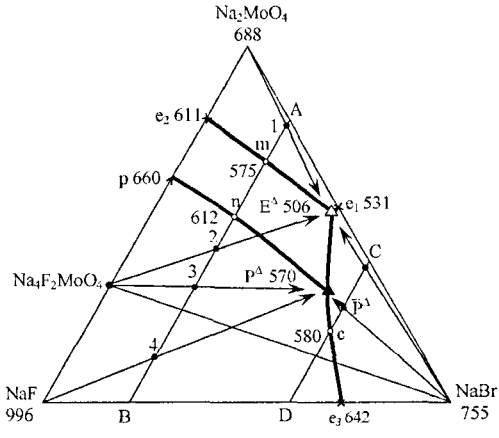


Рис. 5. Диаграмма составов системы NaF – NaBr – Na_2MoO_4 и расположение политермических сечений: АВ, CD

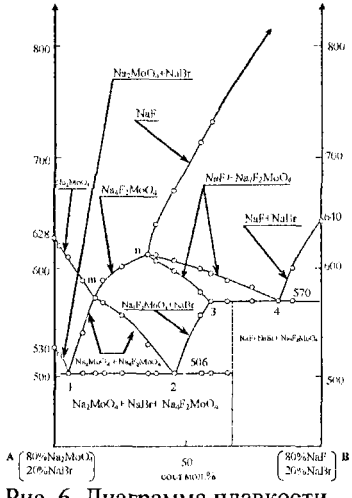


Рис. 6. Диаграмма плавкости политермического разреза АВ

Система NaCl–NaBr–Na_2MoO_4. Для выявления наличия, характера и температуры кристаллизации нонвариантных точек в тройной системе экспериментально изучен разрез АВ (рис. 8, 9), являющийся носителем эвтектики, так как кривые первичной (Na_2MoO_4), вторичных (NaBr+Na_2MoO_4, NaBr+Na_3ClMoO_4) и третичной (NaBr+Na_2MoO_4+Na_3ClMoO_4) кристаллизаций пересекаются в эвтектической точке E^{Δ} (табл. 1), соответствующей нонвариантному процессу: Ж $\rightleftarrows$NaBr + Na_2MoO_4 + Na_3ClMoO_4

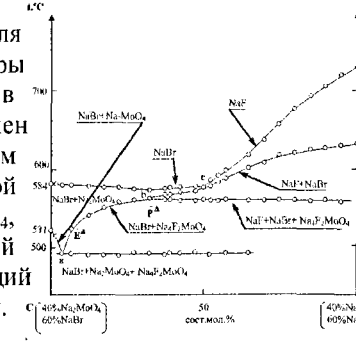


Рис. 7. Диаграмма состояния политермического разреза CD

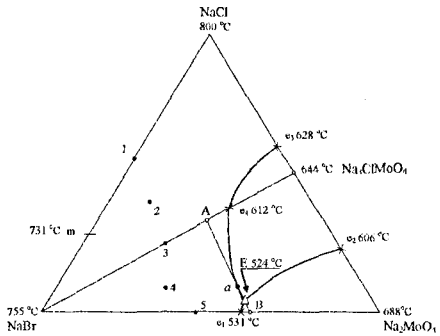


Рис. 8. Диаграмма составов системы NaCl – NaBr – Na_2MoO_4 и политермическое сечение AB

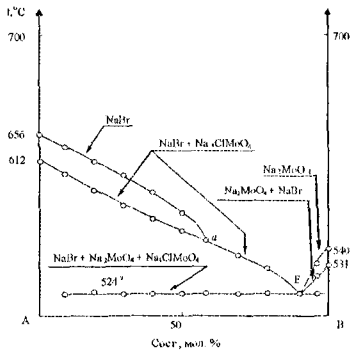


Рис. 9. Диаграмма плавкости политермического разреза AB системы NaCl – NaBr – Na_2MoO_4

Система KF–KCl–KBr. В огранения трехкомпонентной системы входят две эвтектические и одна с непрерывным рядом твердых растворов двойные системы. Для выявления картины поверхности ликвидуса исследуемого объекта, в поле кристаллизации фторида калия исследован политермический разрез MN (рис. 10). Диаграмма состояния этого разреза, построенная по данным ДТА, характеризуется наличием двух плавных кривых, не имеющих экстремумов. Для определения температуры кристаллизации расплавов и границ прохождения моновариантной линии, ДТА изучены три разреза: AB, CD, MS (рис. 11). Энтальпии плавления составов расположенных на моновариантной кривой определенны количественным ДТА (табл. 1).

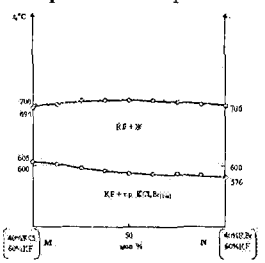


Рис. 10. Диаграмма состояния разреза MN

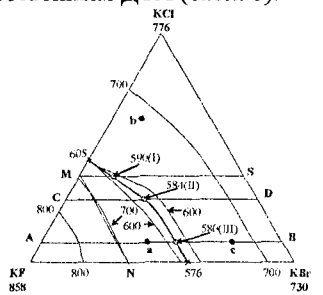


Рис. 11. Диаграмма составов системы KF–KCl–KBr, расположение составов *a, b, c* и разрезов AB, CD, MS.

Система KF–KBr–K_2MoO_4. Квазибинарный разрез KBr–K_3FMoO_4 делит тройную систему на два фазовых единичных блока: KF–KBr–K_3FMoO_4 (ФЕБ 1) и K_2MoO_4–KBr–K_3FMoO_4 (ФЕБ 2). Для определения концентраций исходных компонентов в нонвариантных точках выбран одномерный политермический разрез MN, проходящий через поля кристаллизаций KF, K_3FMoO_4 и K_2MoO_4

(рис.12). Диаграмма состояния разреза MN показывает наличие в тройной системе двух нонвариантных точек эвтектического типа (рис.13, табл. 1).

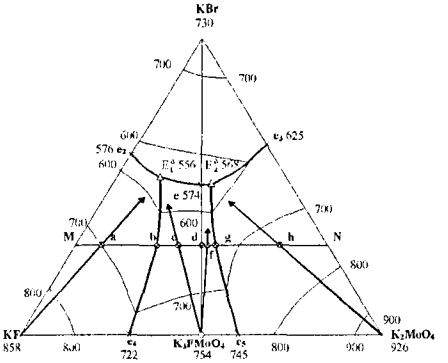


Рис. 12. Диаграмма составов системы KF – KBr – K_2MoO_4

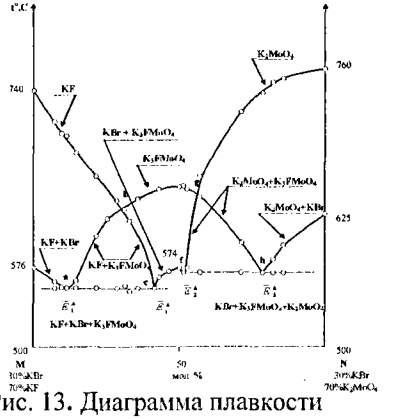


Рис. 13. Диаграмма плавкости политермического разреза MN

Система KCl–KBr–K_2MoO_4. В системе выявлен непрерывный ряд твердых растворов поясного типа $KCl_xBr_{(1-x)}$.

Трехкомпонентные взаимные системы

В элементы огранения пятикомпонентной взаимной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4 входят шесть трехкомпонентных взаимных систем. Системы: Na,K//F,Cl; Na,K//Cl, Br; Na,K//F, MoO_4; Na,K//Cl,MoO_4; Na,K//F,Br изучены ранее, а система Na,K//Br,MoO_4 исследована нами.

Система Na,K//Br,MoO_4. Дифференциация проведена в фазовом аспекте, в результате которой система разбивается на три ФЕБ: NaBr–Na_2MoO_4–NaKMoO4,

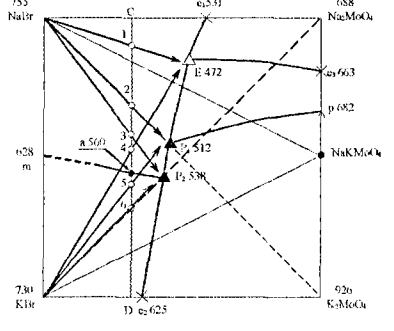


Рис. 14. Диаграмма составов системы Na,K//Br,MoO_4

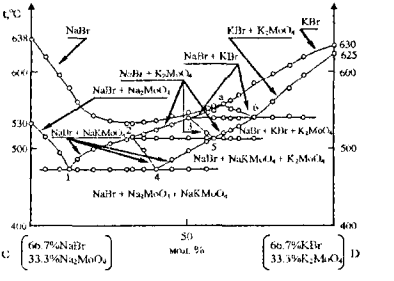


Рис. 15. Диаграмма плавкости политермического разреза CD

NaKMoO4–NaBr–KBr, NaKMoO4–K_2MoO_4–KBr (рис. 14). Изучением разреза CD выявлены три состава нонвариантного плавления: E^{Δ}, P^{Δ}_1, P^{Δ}_2 (рис. 14,15, табл.1).

Четырехкомпонентные системы

Система NaF–NaCl–NaBr–Na_2MoO_4. Особенностью системы является то, что в ней присутствуют два двойных соединения, конгруэнтного Na_3ClMoO_4 и инконгруэнтного $Na_4F_2MoO_4$ плавлений, способствующие дифференциации системы на три тетраэдра: NaF–NaCl–NaBr–Na_3ClMoO_4; NaF–NaBr–Na_3ClMoO_4–$Na_4F_2MoO_4$; NaBr–Na_2MoO_4–Na_3ClMoO_4–$Na_4F_2MoO_4$.

На термограммах фигуративных точек составов, расположенных в тетраэдрах, не обнаружены термоэффекты совместной кристаллизации четырех фаз, что свидетельствует об отсутствии нонвариантных точек в данной системе.

Таблица 1

Теплофизические характеристики составов системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4

№ п/п	Состав, мол. %								$\Delta_{пл}H$ кДж/кг	$t_{пл}$, °С и характер состава
	NaF	NaCl	NaBr	Na_2MoO_4	KF	KCl	KBr	K_2MoO_4		
1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*	*7*	*8*	*9*	*10*	*11*
1	-	-	44	56	-	-	-	-	149,27	531 е
2	-	38,5	23	38	-	-	-	-	167,55	612 Е
3	-	-	-	-	-	-	65	35	90,50	625 е
4	-	-	-	-	25	-	50	25	195,80	574 Е
5	27	-	73	-	-	-	-	-	360,50	642 е
6	33	66,5	-	-	-	-	-	-	572,10	675 е
7	25	12	63	-	-	-	-	-	365,30	648 т.р.
8	24	27	49	-	-	-	-	-	410,70	652 т.р.
9	25	37	38	-	-	-	-	-	425,20	656 т.р.
10	26	50	24	-	-	-	-	-	459,00	558 т.р.
11	29	56	15	-	-	-	-	-	443,70	565 т.р.
12	2	-	43	55	-	-	-	-	241,12	506 Е
13	15	-	53	32	-	-	-	-	327,62	570 Р
14	-	5	40	55	-	-	-	-	215,38	524 Е
15	-	-	-	-	40	-	60	-	315,30	576 е
16	-	-	-	-	55	45		-	407,20	605 е
17	-	-	-	-	39	10	51	-	312,40	580 т.р.
18	-	-	-	-	40	30	30	-	337,60	584 т.р.
19	-	-	-	-	45	40	15	-	369,00	590 т.р.
20	-	-	-	-	35	-	53	12	280,60	556 Е
21	-	-	-	-	23	-	50	27	224,10	568 Е
22	-	-	54,5	28,1	-	-		17,4	177,70	472 Е
23	-	-	34,5	22	-	-	21,5	22	230,48	512 Р
24	-	-	15,6	20,9	-	-	42,6	20,9	184,46	538 Р
25	-	19	-	19	-	-	62	-	84,01	510 е

Система KF–KCl–KBr–K_2MoO_4. Соединение конгруэнтного плавления K_3FMoO_4 дифференцирует исследуемую систему на два ФЕБ. ФЕБ 1: KF–KCl–KBr–K_3FMoO_4, ФЕБ 2: KCl–KBr–K_2MoO_4–K_3FMoO_4. В двух тройных системах ограничения тетраэдра твердые растворы поясного типа, а в двух эвтектические составы (рис. 4). Для выявления наличия нонвариантных точек в ФЕБ 1, комплексным ДТА с одновременной регистрацией исчезновения электропроводности исследован один равномассовый состав. На термограмме этого состава отмечены три термоэффекта. Исчезновение электропроводности зафиксировано на уровне третьего термоэффекта. Это и является

подтверждением устойчивости твердых растворов в ФЕБ 1. В ФЕБ 2 ДТА изучен политермический разрез, выбранный в объеме кристаллизации молибдата калия. Диаграмма состояния этого разреза, построенная по данным ДТА, характеризуется наличием трех плавных кривых без экстремумов. Таким образом, установлено, что в ФЕБ 2 отсутствуют составы совместной кристаллизации четырёх фаз.

Четырехкомпонентные взаимные системы.

Установлено, что в одной из четырехкомпонентных взаимных систем $Na,K//Cl,Br,MoO_4$ реализуется внутренняя секущая $KBr–Na_3ClMoO_4$. Учитывая, что в состав секущей входят все ноны, составляющие четырехкомпонентную взаимную систему $Na,K//Cl,Br,MoO_4$, и нонвариантные составы, расположенные на секущих обладают наибольшей скрытой теплотой фазового перехода, была исследована секущая $KBr–Na_3ClMoO_4$ (табл. 1).

Дифференциация систем на фазовые единичные блоки и формирование древ фаз

На первом информационном уровне две четырехкомпонентные $Na//F,Cl,Br,MoO_4$; $K//F,Cl,Br,MoO_4$ и одна четырехкомпонентная взаимная $Na,K//F,Cl,Br$ системы дифференцированы геометрически. Это объясняется тем, что в системе $Na,K//F,Cl,Br$ отсутствуют двойные соединения, а в системах $Na//F,Cl,Br,MoO_4$ и $K//F,Cl,Br,MoO_4$ с соединениями исключается возможность появления внутренних секущих.

Система $Na,K//F,Cl,MoO_4$ исследована ранее, а $Na,K//F,Br,MoO_4$; $Na,K//Cl,Br,MoO_4$, $Na,K//F,Cl,Br,MoO_4$ дифференцированы с помощью теории графов. В результате, установлено, что система $Na,K//F,Cl,Br,MoO_4$ состоит из девяти пентатопов, разделенных девятью секущими тетраэдрами:

1. $X_3X_4X_9X_{11}X_{12}$ $NaBr – Na_2MoO_4 – Na_3ClMoO_4 – Na_4F_2MoO_4 – NaKMoO_4$
   $X_3\ X_9\ X_{11}\ X_{12}$ $NaBr – Na_3ClMoO_4 – Na_4F_2MoO_4 – NaKMoO_4$
2. $X_1X_3X_9X_{11}X_{12}$ $NaF – NaBr – Na_3ClMoO_4 – Na_4F_2MoO_4 – NaKMoO_4$
   $X_1\ X_3\ X_9\ X_{12}$ $NaF – NaBr – Na_3ClMoO_4 – NaKMoO_4$
3. $X_1X_3X_7X_9X_{12}$ $NaF – NaBr – KBr – Na_3ClMoO_4 – NaKMoO_4$
   $X_1\ X_3\ X_7\ X_9$ $NaF – NaBr – KBr – Na_3ClMoO_4$
4. $X_1X_2X_3X_7X_9$ $NaF – NaCl – NaBr – KBr – Na_3ClMoO_4$
   $X_1\ X_2\ X_7\ X_9$ $NaF – NaCl – KBr – Na_3ClMoO_4$
5. $X_1X_2X_6X_7X_9$ $NaF – NaCl – KCl – KBr – Na_3ClMoO_4$
   $X_1\ X_6\ X_7\ X_9$ $NaF – KCl – KBr – Na_3ClMoO_4$
6. $X_1X_6X_7X_9X_{12}$ $NaF – KCl – KBr – Na_3ClMoO_4 – NaKMoO_4$
   $X_1\ X_6\ X_7\ X_{12}$ $NaF – KCl – KBr – NaKMoO_4$
7. $X_1X_6X_7X_8X_{12}$ $NaF – KCl – KBr – K_2MoO_4 – NaKMoO_4$
   $X_1\ X_6\ X_7\ X_8$ $NaF – KCl – KBr – K_2MoO_4$
8. $X_1X_6X_7X_8X_{10}$ $NaF – KCl – KBr – K_2MoO_4 – K_3FMoO_4$
   $X_1\ X_6\ X_7\ X_{10}$ $NaF – KCl – KBr – K_3FMoO_4$
9. $X_1X_5X_6X_7X_{10}$ $NaF – KF – KCl – KBr – K_3FMoO_4$
   $X_1\ X_7\ X_9\ X_{12}$ $NaF – KBr – Na_3ClMoO_4 – NaKMoO_4$

Из девяти выявленных пентатопов сформировано циклическое древо фаз. Это объясняется наличием в одной из четырёх четырехкомпонентных взаимных систем Na,K//Cl,Br,MoO_4 внутренней секущей KBr–Na_3ClMoO_4.

Для формирования древа кристаллизаций системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4 в каждом ФЕБ и секущем тетраэдре комплексным ДТА исследованы по одному составу. Сравнением температур кристаллизаций единичных составов каждого ФЕБ и сопряженных секущих тетраэдров установлено, что из ФЕБ I и IV эвтектики мигрируют с инверсией в переходные ФЕБ II и III, соответственно. В ФЕБ V – ФЕБ IX образуются устойчивые твердые растворы поясного типа.

В четвертой главе приводятся уравнения химических реакций, соответствующие точкам, линиям конверсий, и произвольно взятым фигуративным точкам тройных и четверной взаимных систем.

Левые части уравнений химических реакций формируются на базе матрицы ионных индексов солей системы Na,K//F,Br,MoO_4 (табл. 2), в соответствии со следующим правилом: *осуществляется перебор по две соли компонентов, возглавляющих строку с компонентами столбцов правой части матрицы, которым соответствуют ионные индексы «4» и «5», при разности ионных индексов правой и левой частей матрицы, равной двум.*

Левыми частями уравнений химических реакций трехкомпонентных взаимных систем Na,K//F,Br, Na,K//F,MoO_4, Na,K//Br,MoO_4 являются: KF+Na_2MoO_4; KF+$Na_4F_2MoO_4$; KF+NaBr; KF+$NaKMoO_4$; Na_2MoO_4+K_3FMoO_4; Na_2MoO_4+KBr; K_3FMoO_4+$NaKMoO_4$; K_2MoO_4+$Na_4F_2MoO_4$; K_2MoO_4+NaBr.

Правые части уравнений химических реакций формируются на базе матрицы ионных индексов (табл. 3), в соответствии с правилом: *необходимо осуществить перебор по две соли компонентов, возглавляющих строку с компонентами столбцов, которым соответствуют ионные индексы «4» , в правой части матрицы, при разности ионных индексов в правой и левой частях матрицы, равное двум.*

Правыми частями уравнений химических реакций трехкомпонентных взаимных систем Na,K//F,Br, Na,K//F,MoO_4, Na,K//Br,MoO_4 являются: K_3FMoO_4+NaF; K_2MoO_4+NaF; $Na_4F_2MoO_4$+$NaKMoO_4$; NaBr+$NaKMoO_4$; $NaKMoO_4$+KBr; $NaKMoO_4$+NaF; NaF+KBr.

Уравнения химических реакций составлены с учетом следующих правил: *наличие в обеих сопоставляемых частях одних и тех же ионов, и отсутствие одинаковых фаз солей; возможность уравнивания сформированной реакции.*

Правомерность уравнений реакций взаимного обмена подтверждена расчетом изменения энергии Гиббса при температуре плавления нонвариантного сплава и 298 К.

Термодинамические свойства (теплота образования ($\Delta H°_{298}$), энтропия образования ($\Delta S°_{298}$), энергия Гиббса образования ($\Delta G°_{298}$)) двойных соединений: Na_3ClMoO_4, $Na_4F_2MoO_4$, K_3FMoO_4, $NaKMoO_4$, при стандартных условиях, рассчитаны подбором составов фигуративных точек разными сочетаниями ингредиентов стабильного и метастабильного комплексов тройных взаимных систем (табл. 4). Для расчета этих свойств рассматривались тройные взаимные системы Na,K//F,MoO_4 и Na,K//Cl,MoO_4.

Некоторые уравнения химических реакций, соответствующие трехкомпонентным взаимным системам:

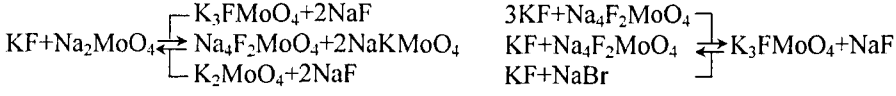


Таблица 2

Матрица ионных индексов солей системы Na,K//F,Br,MoO_4 для формирования левых частей уравнений химических реакций

	KF	Na_2MoO_4	K_3FMoO_4	K_2MoO_4	$Na_4F_2MoO_4$	NaBr	$NaKMoO_4$	KBr	NaF
	x_5	x_4	x_{10}	x_8	x_{11}	x_3	x_{12}	x_7	x_1
KF x_5		4	-	3	4	4	4	-	-
Na_2MoO_4 x_4	2		4	3	-	-	-	4	3
K_3FMoO_4 x_{10}	-	2		-	4	5	4	-	-
K_2MoO_4 x_8	2	1	-		4	4	-	-	-
$Na_4F_2MoO_4$ x_{11}	2	-	2	2		-	-	5	-
NaBr x_3	2	-	3	2	-		-	-	-
$NaKMoO_4$ x_{12}	2	-	2	-	-	-		-	-
KBr x_7	-	2	-	-	3	-	-		-
NaF x_1	-	2	-	-	-	-	-	-	

Таблица 3

Матрица ионных индексов солей системы Na,K//F,Br,MoO_4 для формирования правых частей уравнений химических реакций

	KF	Na_2MoO_4	K_3FMoO_4	K_2MoO_4	$Na_4F_2MoO_4$	NaBr	$NaKMoO_4$	KBr	NaF
	x_5	x_4	x_{10}	x_8	x_{11}	x_3	x_{12}	x_7	x_1
KF x_5		-	3	-	-	-	-	3	3
Na_2MoO_4 x_4	-		-	-	3	3	3	-	-
K_3FMoO_4 x_{10}	2	-		3	-	-	-	4	4
K_2MoO_4 x_8	-	-	2		-	-	3	3	4
$Na_4F_2MoO_4$ x_{11}	-	2	-	-		4	4	-	3
NaBr x_3	-	2	-	-	3		4	3	3
$NaKMoO_4$ x_{12}	-	1	-	1	2	2		4	4
KBr x_7	2	-	3	2	-	1	2		4
NaF x_1	1	-	2	2	2	2	2	2	

$$5Na_2MoO_4 + 2K_3FMoO_4 \rightleftarrows Na_4F_2MoO_4 + 6NaKMoO_4$$

$$Na_2MoO_4 + KBr \rightleftarrows NaBr + NaKMoO_4$$

$$K_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows NaKMoO_4 + KBr$$

Приведенные выше реакции являются базовыми для описания химического взаимодействия в четырех и более компонентных взаимных системах.

Так как теплоемкости некоторых участников реакции неизвестны, приближенный расчет стандартного изменения энергии Гиббса (ΔG°_T) при температуре T, полагая $\Delta C_p = 0$, производится по формуле:

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H^\circ_{298} - T \cdot \Delta S^\circ_{298};$$

Таблица 4

Изменение энтальпии и энергии Гиббса в результате реакций взаимного обмена между компонентами системы $Na,K//F,Br,MoO_4$

Уравнения реакции	$\Delta G^\circ_{реак.}$, кДж/моль при температуре, К		ΔH°_{298} кДж/моль
	298	$T_{пл}$	
$4KF + Na_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows K_3FMoO_4 + KBr + 3NaF$	-93,8	-80,9	-101
$3KF + Na_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows K_2MoO_4 + KBr + 3NaF$	-93,8	-80,7	-101
$2KF + Na_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows NaKMoO_4 + KBr + 2NaF$	-65,9	-57,5	-70,5
$2KF + K_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows K_3FMoO_4 + KBr + NaF$	-37,9	-34,1	-40,0
$KF + K_2MoO_4 + 2NaBr \rightleftarrows NaKMoO_4 + 2KBr + NaF$	-47,9	-44,9	-49,5
$4KF + Na_4F_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows K_3FMoO_4 + KBr + 5NaF$	-93,8	-80,9	-101
$3KF + Na_4F_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows K_2MoO_4 + KBr + 5NaF$	-93,8	-80,9	-101
$2KF + Na_4F_2MoO_4 + NaBr \rightleftarrows NaKMoO_4 + KBr + 4NaF$	-65,9	-57,5	-70,5
$3KF + NaBr + NaKMoO_4 \rightleftarrows K_3FMoO_4 + KBr + 2NaF$	-65,8	-57,5	-70,5
$2KF + NaBr + NaKMoO_4 \rightleftarrows K_2MoO_4 + KBr + 2NaF$	-65,9	-57,5	-70,5
$6Na_2MoO_4 + 2K_3FMoO_4 + KBr \rightleftarrows Na_4F_2MoO_4 + NaBr + 7NaKMoO_4$	-46,0	-35,6	-51,5
$3Na_2MoO_4 + K_3FMoO_4 + KBr \rightleftarrows NaBr + 4NaKMoO_4 + NaF$	-18,0	-12,1	-21,0
$K_3FMoO_4 + NaBr \rightleftarrows K_2MoO_4 + KBr + NaF$	-37,9	-34,1	-40,0
$K_3FMoO_4 + 2NaBr \rightleftarrows NaKMoO_4 + 2KBr + NaF$	-47,9	-44,9	-49,5

ВЫВОДЫ

1. С использованием комплексной методологии исследования многокомпонентных систем изучена пятикомпонентная взаимная система из фторидов, хлоридов, бромидов, молибдатов натрия и калия:

– проведен анализ данных по состоянию изученности ограняющих элементов низшей размерности системы $Na,K//F,Cl,Br,MoO_4$;

– проведена и подтверждена рентгенофазовым анализом дифференциация системы $Na,K//F,Cl,Br,MoO_4$, установлено, что она состоит из девяти пентатопов разделенных девятью секущими тетраэдрами;

– сформированы древа фаз, кристаллизаций и подтверждена адекватность моделей ДТА и РФА;

– установлено, что древо фаз системы $Na,K//F,Cl,Br,MoO_4$ имеет циклическую форму строения;

– выявлены температуры исчезновения жидких фаз и характер нонвариантных составов во всех пентатопах и секущих тетраэдрах.

2. Методами физико-химического анализа: ДТА, ВПМ, РФА впервые изучены фазовые равновесия в двойных и квазибинарных: NaBr–Na_2MoO_4, NaBr–Na_3ClMoO_4, KBr–K_2MoO_4, KBr–K_3FMoO_4; тройных: NaF–NaCl–NaBr, NaF–NaBr–Na_2MoO_4, NaCl–NaBr–Na_2MoO_4, KF–KCl–KBr, KF–KBr–K_2MoO_4, KCl–KBr–K_2MoO_4; тройной взаимной: Na,K//Br,MoO_4; четверных: NaF–NaCl–NaBr–Na_2MoO_4, KF–KCl–KBr–K_2MoO_4; четверной взаимной: Na,K//Cl,Br,MoO_4 системах ограняющих систему Na,K//F,Cl,Br,MoO_4.

3. Установлено, что в системах NaBr–Na_2MoO_4; NaBr–Na_3ClMoO_4; KBr–K_2MoO_4; KBr–K_3FMoO_4; KF–KBr–K_2MoO_4; NaCl–NaBr–Na_2MoO_4; NaF–NaBr–Na_2MoO_4; Na,K//Br,MoO_4 реализуются нонвариантные сплавы эвтектического и перитектического характера, в системах KCl–KBr–K_2MoO_4; KF–KCl–KBr; NaF–NaCl–NaBr; K//F,Cl,Br,MoO_4; Na//F,Cl,Br,MoO_4 образуются устойчивые твердые растворы поясного типа.

4. С использованием метода описания химического взаимодействия во взаимных солевых системах выявлены уравнения химических реакций, подтвержденные термодинамическим расчетом, соответствующие элементам конверсии, произвольно выбранной фигуративной точке четырехкомпонентной Na,K//F,Br,MoO_4 и ограняющих её трехкомпонентным взаимным системам.

5. Сформированы уравнения химических реакций, показывающие возможность синтеза из одной левой части уравнения разных вариантов конечных продуктов и получения одних и тех же конечных продуктов реакций взаимного обмена из разных вариантов исходных компонентов.

6. Разработанные энергоемкие нонвариантные сплавы и составы, расположенные на моновариантных кривых систем с пояснными твердыми растворами, предложены в качестве теплоаккумулирующих фазопереходных материалов тепловых аккумуляторов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Работы, опубликованные в журналах рекомендованных ВАК

1. *Искендеров Э. Г., Вердиев Н. Н., Вайнштейн С. И.* Фазовые равновесия в системе Na//Cl,Br,MoO_4 //Журн. неорган. хим. 2007. Т. 52. № 3.–С. 480 – 483.

2. *Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Искендеров Э. Г.* Трехкомпонентные системы NaF–NaBr–Na_2MoO_4, KF–KCl–KBr // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 1. – С. 129 – 134.

3. *Искендеров Э. Г., Арбуханова П. А., Вердиев Н. Н.* Термический анализ системы K//Cl,Br,MoO_4 // Изв. ВУЗов. Северо–Кавказский регион. Естественные науки. 2006. №3. – С. 27 – 29.

4. *Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Искендеров Э. Г., Амадзиев А. М.,* Трехкомпонентная система Na//F,Cl,Br // Изв. ВУЗов. Северо – Кавказский регион. Естест. науки. Приложение. 2006. № 5. – С. 56 – 61.

5. *Вердиев Н. Н., Искендеров Э. Г., Арбуханова П. А., Амадзиев А. М.* Фазовые равновесия в системе KBr–K_2MoO_4 //Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. Т. 49. Вып. 9. 2006. – С. 26 – 28.

6. *Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Искендеров Э. Г., Зейналов М. Ш.*

Трехкомпонентная система KF–KBr–K_2MoO_4. // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. Т. 50. Вып. 12. 2007. – С. 15 – 18.

Работы, опубликованные в других изданиях

7. *Искендеров, Э. Г., Зейналов М. Ш., Вердиев Н. Н.* Элементы огранения системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4. Вестник молодых ученых Дагестана, № 2, 2007. – С. 5 – 8.

Материалы конференций

8. *Искендеров Э. Г., Зейналов М. Ш., Арбуханова П. А., Вердиев Н. Н.* Внутреннее стабильное секущее CaF_2–Na_3ClMoO_4 // Актуальные проблемы современной науки. Естест. науки. Ч. 12. Физ-хим. анализ. Труды 5-й Межд. конф. молодых ученых и студентов. 7 – 9 сент. 2004г. Самара. – С 128 – 129.

9. *Вердиев Н. Н., Искендеров Э. Г., Зейналов М. Ш., Арбуханова П. А.* Теплоаккумулирующие фазопереходные материалы из поясных твердых растворов на основе многокомпонентной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4. Тез докл. на Российской конф. «Современные аспекты химической науки». Махачкала. 2006. – С. 115 – 116.

10. *Вердиев Н. Н., Искендеров Э. Г., Зейналов М. Ш., Арбуханова П. А.* Фазовое древо пятикомпонентной взаимной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4. Тез докл. на Российской конф. «Современные аспекты химической науки». Махачкала. 2006. – С. 114 – 115.

11. *Искендеров Э. Г., Арбуханова П. А., Вердиев Н. Н.* Четырехкомпонентная система KF–KCl–KBr–K_2MoO_4. « Тез. докл. на Ш Всес. научн. конф. по физ. – хим. анализу. Махачкала. 2007. – С. 13 – 15.

12. *Искендеров Э. Г., Зейналов М. Ш., Арбуханова П. А., Вердиев Н. Н.* Фазопереходные теплоаккумулирующие материалы на базе пятикомпонентной взаимной системы Na,K//F,Cl,Br,MoO_4 // Тез докл. межд. сем. «Возобновляемые источники энергии: Материалы и технологии». 29 – 30 ноября 2007. Махачкала. – С. 45-48.

13. *Искендеров Э.Г., Арбуханова П. А., Вердиев Н.Н.* Теплоаккумулирующие фазопереходные материалы на основе трехкомпонентных систем // 12 Рос. конф. «Теплофизические свойства веществ и материалов». – Москва, 2008. – С. 274.

14. *Искендеров Э.Г., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А.* Метод разбиения диаграмм составов многокомпонентных систем с соединениями // Тез. докл. на Всерос. научно-практической конф. «Современные проблемы химии и нефтехимии: наука, образование, производство, экология». Махачкала, 2008 г. – С. 56.

Автор выражает глубокую признательность и благодарность кандидату химических наук Арбухановой П. А. за ценные консультации и постоянное внимание к работе.

Формат 60х84 1/16. Гарнитура Таймс. Бумага офсетная.
Тир. 100 экз. Размножено ПБОЮЛ «Зулумханова»
Махачкала, ул. М.Гаджиева, 34.