



Заклучение

Результаты исследования молекулярно-массового распределения смеси олигомеров полиметиленафталинсульфоукислоты демонстрируют эффективность метода МАЛДИ с времяпролетным масс-анализатором. Изучено молекулярно-массовое распределение и потребительские свойства 17 образцов ПМНС производства ООО «Компонент» (г. Владимир). Продемонстрирована возможность экспрессной оценки свойств пластификатора С-3.

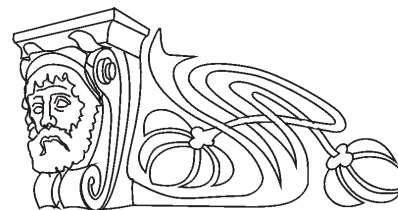
Авторы выражают благодарность кандидату химических наук А. В. Третьякову («Федеральный центр охраны здоровья животных», ФГБУ ВНИИЗЖ, г. Владимир) за предоставление возможности работы на масс-спектрометре МАЛДИ.

Список литературы

1. Батраков В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. М. : Технопроект, 1998. 768 с.
2. ТУ 5745-001-97474489-2007 Добавка для бетонов и строительных растворов «Пластификатор С-3». Технические условия. Владимир, 2010. 15 с.
3. Рекомендации по физико-химическому контролю состава и качества суперпластификатора С-3. М. : НИИЖБ, 1984. 54 с.
4. ГОСТ 30459 – 2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Определение и оценка эффективности. М. : МНТКС, 2010. 24 с.
5. Schriemer D. C., Li L. Mass discrimination in the analysis of polydisperse polymers by MALDI time-of-flight mass spectrometry. Part 1. Sample preparation and desorption/ionization issues // Anal. Chem. 1997. Vol. 69, № 20. P. 4169–4175.
6. Räder H. J., Schrepp W. Maldi-tof mass spectrometry in the analysis of synthetic polymers // Acta Pol. 1998. Vol. 49, № 6. P. 272–293.
7. Заикин В. Г. Масс-спектрометрия синтетических полимеров. М. : ВМСО, 2009. 332с.
8. Danis P. O., Karr D. E., Mayer F. et al. The analysis of water-soluble polymers by matrix-assisted laser desorption time-of-flight mass spectrometry // Organic Mass Spectr. 1992. Vol. 27, № 7. P. 843–846.
9. Macha S. F., Limbach P. A. Matrix-assisted laser desorption / ionization (MALDI) mass spectrometry of polymers // Current Opinion in Solid State and Material Science. 2002. Vol. 6, № 3. P. 213–220.
10. Spickermann J., Martin K., Räder H. J. et al. Quantitative analysis of broad molecular weight distributions obtained by matrix-assisted laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry // Europ. J. Mass Spectr. 1996. Vol. 2, № 3. P. 161–165.
11. Montaudo G., Montaudo M. S., Puglisi C. et al. Characterization of polymers by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry: molecular weight estimates in samples of varying polydispersity // Rapid Com. Mass Spectr. 1995. Vol. 9, № 5. P. 453–460.

УДК 543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ПЕНТАТОПЕ $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $\text{Li, K} || \text{F, Cl, Br, MoO}_4$



М. А. Демина, Е. М. Бехтерева, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: masha.demina2010@yandex.ru
E-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

С применением метода дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в стабильном пентатопе $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} || \text{F, Cl, Br, MoO}_4$. В исследуемой системе подтверждено образование непрерывных рядов твердых растворов на основе хлорида и бромида калия.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, непрерывные ряды твердых растворов.

Study of Phase Equilibria in the Stable Pentatope $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ of Quinary Reciprocal System $\text{Li, K} || \text{F, Cl, Br, MoO}_4$

М. А. Dyomina, Е. М. Behtereva, I. K. Garkushin

Phase equilibria in the stable pentatope $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ of quinary reciprocal system $\text{Li, K} || \text{F, Cl, Br, MoO}_4$ have been studied using



the method of differential thermal analysis. Formation of continuous series of solid solutions on the basis of chloride and bromide potassium has been confirmed in recognize system.

Key words: differential thermal analysis, phase equilibria, continuous series of solid solutions.

Введение

Исследование многокомпонентных солевых систем позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов. Состав с требуемыми технологическими свойствами может быть получен из различного сочетания компонентов. Однако легче достичь заданных значений свойств, используя композиции на основе нескольких компонентов (двух-пяти).

Роль фазовых диаграмм в понимании характера взаимодействия компонентов, прогнозировании результатов этого взаимодействия весьма велика. Трудно найти такие отрасли науки и техники, в которых широко не применялись бы многокомпонентные материалы. Многочисленные ответвления таких отраслей, как геология, металловедение, металлургия, имеют дело с многофазными гетерогенными системами, что предопределяет необходимость изучения этих систем, а также развитие методов физико-химического анализа [1–3]. Однако значительная часть диаграмм состояния многокомпонентных систем остается неизученной, что делает данные исследования актуальными.

Материалы и методы

Объектом исследования является стабильный пентатоп $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li,K|F,Cl,Br,MoO}_4$. Развертка граневых элементов исследуемого пентатопа представлена на рис. 1. Элементами ограничения являются следующие подсистемы: две двухкомпонентные, восемь квазидвойных и десять квазитройных. Данные по двухкомпонентным системам $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4$, KCl-KBr приняты из [4, 5]; по квазидвойным системам – LiF-LiKMoO_4 [6], LiF-KCl [7], LiF-KBr [8], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$ [4], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [9], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ [10], KCl-LiKMoO_4 [9], KBr-LiKMoO_4 [10]; по квазитройным системам – $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-KBr}$ [11], $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-KCl}$ [12], LiF-KCl-KBr [13], $\text{LiKMoO}_4\text{-KCl-KBr}$ (исследована авторами ранее), $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ [14], $\text{LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [9], $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ (исследована авторами

ранее), $\text{LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ [10], $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl}$ [15].

По данным литературы [5], в двухкомпонентной системе KCl-KBr образуются непрерывные ряды твердых растворов с минимумом при температуре 724°C . В квазитройных системах, содержащих двухкомпонентную систему KCl-KBr , отсутствуют точки невариантного равновесия. Двойные эвтектики на бинарных сторонах квазитройных систем соединяются моновариантными кривыми. Остальные системы характеризуются эвтектическим типом плавления. Анализ элементов ограничения стабильного пентатопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ позволил предположить, что в исследуемой системе будут отсутствовать точки невариантного равновесного состояния.

Исследования пентатопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ проводили методом дифференциального термического анализа на установке ДТА в стандартном исполнении [16]. Термоаналитические исследования осуществляли в платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt-Pt/Rh -термопары, холодные спаи которой термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость охлаждения образцов составляла 10–15 град/мин. Масса навесок – 0.3 г. Индифферентным веществом служил оксид алюминия квалификации «чда». Для исследования использовали предварительно обезвоженные реактивы следующих квалификаций: «чда» (LiF , KCl , KBr) и «ч» (Li_2MoO_4 , K_2MoO_4). Все составы выражены в экв. %, температура – в $^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

В соответствии с правилами проекционно-термографического метода [17] для экспериментального исследования пентатопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ в гиперобъеме кристаллизации молибдата лития выбрано политермическое сечение $G[\text{LiKMoO}_4 - 20\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%]\text{-H}[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KBr} - 20\%]\text{-L}[\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KCl} - 20\%]\text{-J}[\text{LiF} - 20\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%]$, представленное на рис. 2. Исходя из расположения проекций точек невариантного равновесия в трех- и четырехкомпонентных системах, в объеме сечения $GHIJ$ выбрано двумерное политермическое сечение $c[\text{LiF} - 13.6\%, \text{LiKMoO}_4 - 6.4\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%]\text{-d}[\text{LiF} - 13.6\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KBr} - 6.4\%]\text{-f}[\text{LiF} - 13.6\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KCl} - 6.4\%]$ (рис. 3), а затем одномерный политермический разрез $B[\text{LiF} - 13.6\%, \text{LiKMoO}_4 - 5.7\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KCl} - 0.7\%]\text{-K}[\text{LiF} - 13.6\%, \text{LiKMoO}_4 - 5.7\%, \text{Li}_2\text{MoO}_4 - 80\%, \text{KBr} - 0.7\%]$. Из Т-х диаграммы разреза BK , приведенной на рис. 4, установлено,

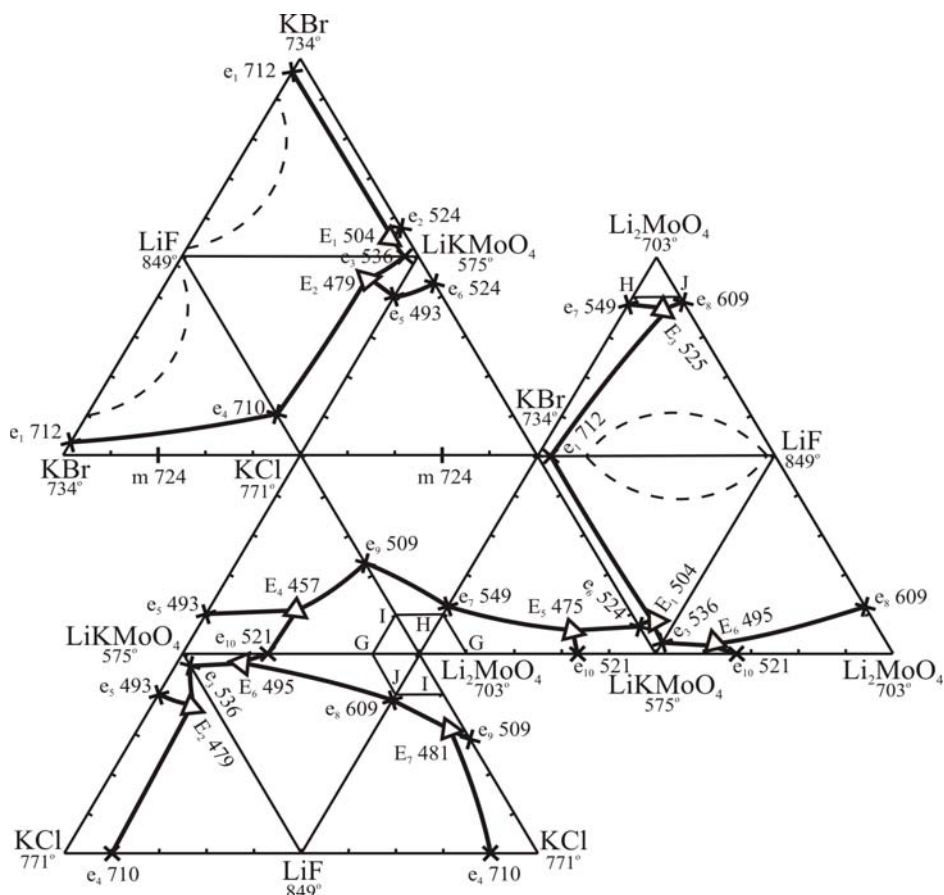


Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного пентагопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li,K||F,Cl,Br,MoO}_4$

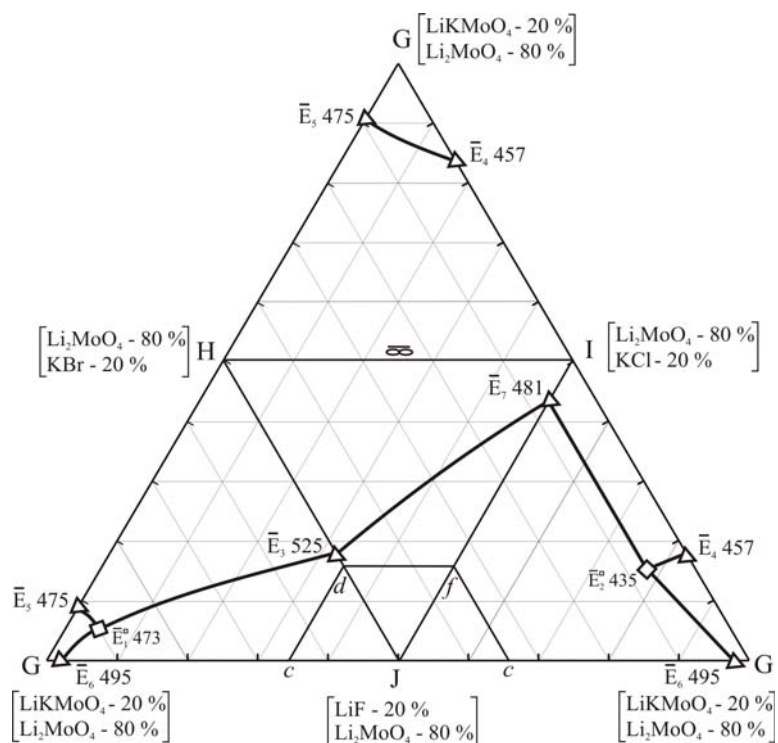


Рис. 2. Трехмерное политермическое сечение GHJ пентагопа $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$

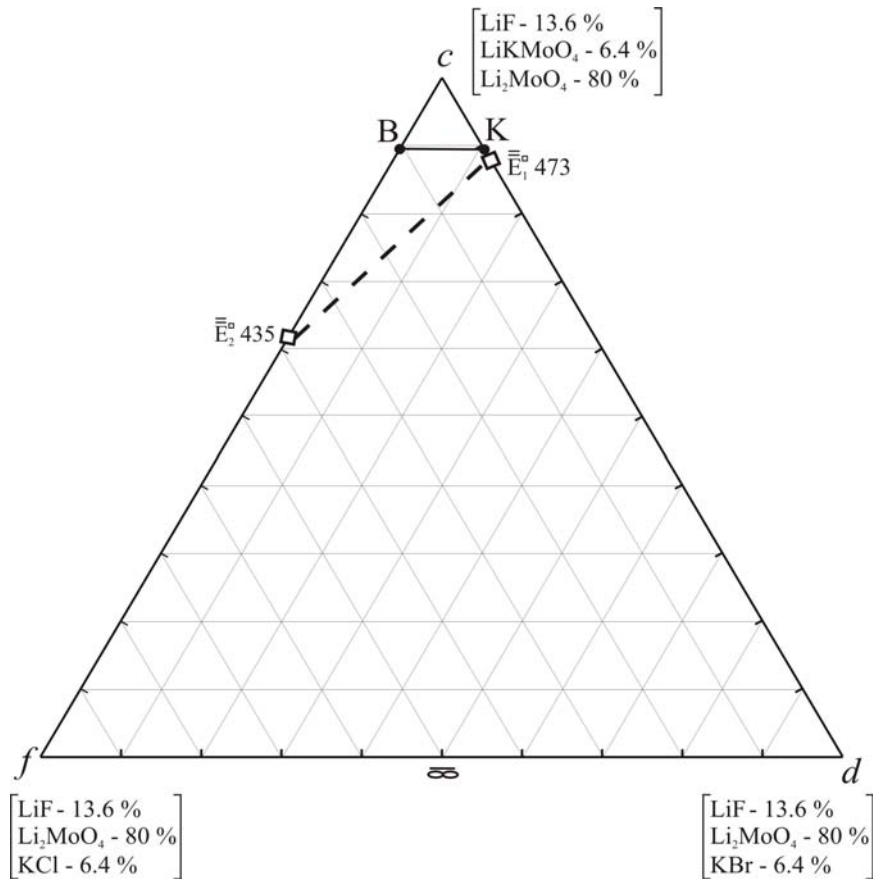


Рис. 3. Сечение *cdf* системы LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr

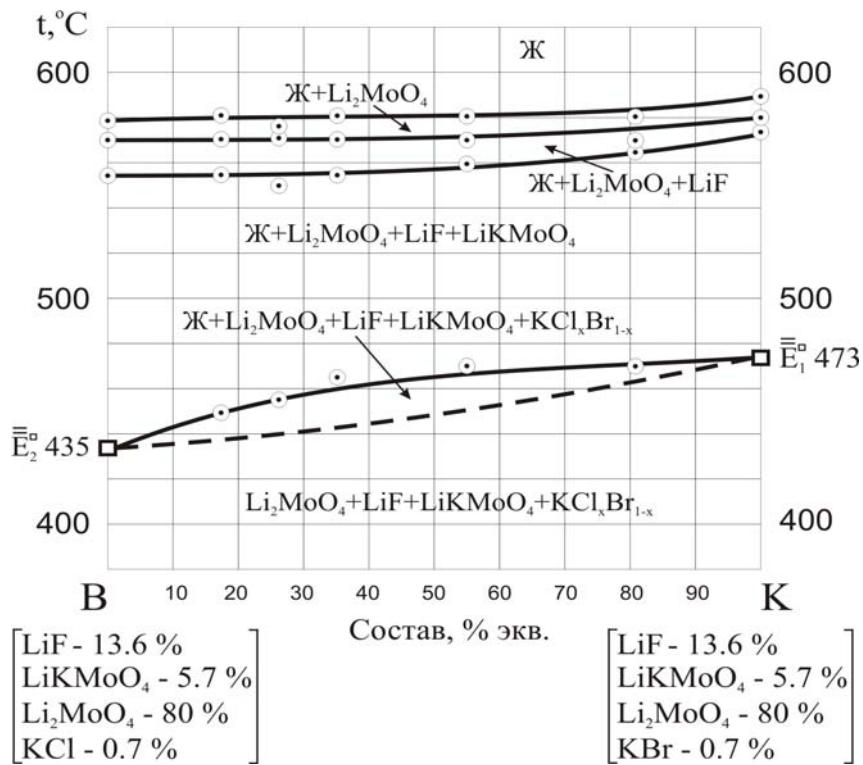
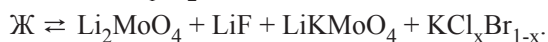


Рис. 4. Т-х диаграмма разреза *BK* пентатопа LiF-LiKMoO₄-Li₂MoO₄-KCl-KBr



что в пентатопе $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ сохраняется устойчивость твердых растворов $\text{KCl}_x\text{KBr}_{1-x}$, т.е. в системе реализуется только моновариантное равновесное состояние.

Фазовая реакция, отвечающая моновариантной кривой $E_1^{\square}E_2^{\square}$:



Стабильный пентатоп $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KCl-KBr}$ состоит из четырех гиперобъемов кристаллизации: молибдата лития, фторида лития, соединения LiKMoO_4 , а также твердых растворов на основе хлорида и бромидов калия.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

Список литературы

1. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
2. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Семенова Г. В., Зломанов В. П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем. М. : МФТИ, 2006. 332 с.
3. Варыпаев Н. Н. Химические источники тока. М. : Высш. шк., 1990. 240 с.
4. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С., Анипченко Б. В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов щелочных металлов. М. : Машиностроение – 1, 2005. 118 с.
5. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М. : Металлургия, 1979. 204 с.
6. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В. Исследование стабильных секущих трехкомпонентной взаимной системы Li, K||F, MoO_4 // Актуальные проблемы химии. Теория и практика : тез. докл. Всерос. науч. конф. Уфа, 2010. С. 69.
7. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / под ред. В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеевой. М. : Химия, 1977. 392 с.
8. Егорцев Г. Е., Гаркушин И. К., Истомова М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург : УрО РАН, 2008. 132 с.
9. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. Трехкомпонентная взаимная система Li, K||Cl, MoO_4 // Журн. неорг. химии. 2011. Т. 56, № 11. С. 1908–1912.
10. Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г. Изучение фазовых превращений в системе Li, K||Br, MoO_4 // Неорганические и функц. материалы : сб. материалов Всерос. конф. с элементами научной школы для молодежи / Федер. агентство по обр. Казань : КГТУ, 2010. С. 38.
11. Радзиховская М. А., Гаркушин И. К., Данилушкина Е. Г. Исследование объединенного стабильного тетраэдра $\text{LiF-KBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, MoO}_4$ // Бултеровские сообщения. 2012. Т. 31, № 8. С. 132–138.
12. Малышева Е. И., Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Фролов Е. И. Исследование стабильного треугольника LiF-KCl-LiKMoO_4 четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов и молибдатов лития и калия // Бултеровские сообщения. 2011. Т. 24, № 2. С. 74–76.
13. Чузунова М. В., Гаркушин И. К., Егорцев Г. Е. Исследование стабильных треугольников LiF-KCl-KBr , LiF-CsCl-CsBr с расщеплением // Тез. докл. IX Междунар. Курнаковского совещ. по физ.-хим. анализу. Пермь, 2010. С. 263.
14. Радзиховская М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K||F, Br, MoO}_4, \text{WO}_4$: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2013. 24 с.
15. Сорокина Е. И. Химическое взаимодействие и фазовые равновесия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K||F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2012. 24 с.
16. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара : СамВен, 1996. 270 с.
17. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372-77.